

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

PAULO RENATO DOS SANTOS

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DE UM SISTEMA DE
COGERAÇÃO COM GASEIFICAÇÃO DE LICOR NEGRO**

Campinas – SP

Março/2007

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

**ÁREA DE CONCENTRAÇÃO
SISTEMAS DE PROCESSOS QUÍMICOS E INFORMÁTICA**

**ANÁLISE TERMODINÂMICA DE UM SISTEMA DE
COGERAÇÃO COM GASEIFICAÇÃO DE LICOR NEGRO**

Autor: Paulo Renato dos Santos

Orientador: Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo

**Dissertação de Mestrado
apresentada à Faculdade de
Engenharia Química como parte
dos requisitos exigidos para a
obtenção do título de Mestre em
Engenharia Química**

Campinas – SP

Março de 2007

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE -
UNICAMP

Sa59a Santos, Paulo Renato dos
Análise termodinâmica de um sistema de cogeração com
gaseificação de licor negro / Paulo Renato dos Santos.--
Campinas, SP: [s.n.], 2007.

Orientador: José Vicente Hallak d' Angelo
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Licor negro. 2. Gaseificação. 3. Energia elétrica e
calor – Cogeração. 4. Termodinâmica. 5. Indústria de
celulose. I. D' Angelo, José Vicente Hallak. II.
Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de
Engenharia Química. III. Título.

Título em Inglês: Thermodynamic analysis of a cogeneration system with
black liquor gasification

Palavras-chave em Inglês: Black liquor, Gasification, Cogeneration, Exergy,
Thermodynamic analysis

Área de concentração: Sistemas de Processos Químicos e Informática

Titulação: Mestre em Engenharia Química

Banca examinadora: Antonio Carlos Luz Lisboa, Ricardo Belchior Tôrres

Data da defesa: 23/03/2007

Programa de Pós-Graduação: Engenharia Química

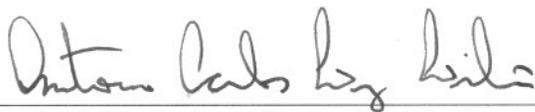
Dissertação de Mestrado defendida por Paulo Renato dos Santos e aprovada em 23 de março de 2007 pela banca examinadora constituída pelos doutores:



Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo (orientador)



Prof. Dr. Ricardo Belchior Tôres



Prof. Dr. Antonio Carlos Luz Lisbôa

200707436

Este exemplar corresponde à versão final da Dissertação de Mestrado em Engenharia Química do aluno Paulo Renato dos Santos, defendida e aprovada em 23 de março de 2007.

Prof. Dr. José Vicente Hallak d'Angelo - Orientador

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus, por estar ao meu lado em todos os momentos.

Ao professor José Vicente Hallak d'Angelo pela orientação, suporte, paciência, atenção e competência para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha namorada Rosane que sempre me incentivou e apoiou nessa fase da minha vida.

À minha família pelo apoio nesse período.

Aos meus colegas de departamento e república pelo companheirismo e amizade.

Aos funcionários do departamento pela ajuda sempre eficiente.

Ao CNPq pelo suporte financeiro.

Enfim, a todos que colaboraram de alguma forma para o desenvolvimento desse trabalho de pesquisa.

RESUMO

O setor de papel e celulose gera a maior parte da energia consumida em seus processos pela queima de dois combustíveis: biomassa e licor negro, sendo este último o mais utilizado entre eles. O setor vem ao longo dos anos utilizando sistemas de cogeração, que geram energia elétrica para o processo a partir da queima desses combustíveis. Nos últimos anos o setor vem tendo um aumento crescente em sua produção e com isso vem sendo gerada uma grande quantidade de licor negro, formando gargalos na unidade de recuperação (evaporação e caldeira de recuperação). Problemas como corrosão, incrustação e perigo de explosões na planta vêm se tornando realidade nesses anos. Outro fator é o tempo de vida útil das caldeiras de recuperação que vem se esgotando em várias indústrias brasileiras. Diante desse contexto, sobre crescente consumo de energia elétrica, aumento de produção de papel e celulose e maior quantidade de resíduos gerados, a gaseificação de licor negro se torna uma proposta interessante como processo alternativo. Foi analisado um sistema de cogeração de energia a partir da gaseificação do licor negro, como forma de avaliar a viabilidade técnica de se utilizar esse processo em substituição ao processo tradicional utilizado para geração de vapor de processo e energia elétrica. Para isso foi realizada uma simulação do sistema de cogeração em um simulador comercial (HYSYS© 2.2 da Hyprotech), avaliando a influência da composição dos gases obtidos no gaseificador sobre as perdas exergéticas no sistema de cogeração. São apresentados os modelos para o sistema de gaseificação através de balanços de massa, energia e exergia, verificando e quantificando as irreversibilidades do ciclo. Os resultados obtidos demonstraram que a composição dos gases gerados no gaseificador tem grande influência sobre o processo, principalmente com relação à presença de água, hidrogênio e monóxido de carbono. Isso pôde ser verificado pelas perdas exergéticas analisadas, sendo o combustor o detentor das maiores perdas do processo. A gaseificação de licor negro é uma tecnologia ainda incipiente e relativamente nova e sua plena utilização nos processos industriais ainda requer estudos mais detalhados. Porém ela vem se tornando cada vez mais atraente e estudos no sentido de avaliar melhor sua viabilidade pode ser importante para que, num futuro próximo, essa tecnologia seja definitivamente implementada.

ABSTRACT

The pulp and paper industries generate most part of energy for self consumption burning two different fuels: biomass and black liquor, which is more used than the first one. This industrial sector has been used cogeneration systems, to produce electric energy from the combustion of these fuels. In the last years an increase in the production of the industries has caused an increase in the amount of black liquor available for burning, generating a bottlenecking effect in the recovery unit (evaporators and recovery boiler). Operational problems due to corrosion, fouling and explosions risks have aroused because of this great production of black liquor. Another important factor parallel to this is the lifetime of recovery boilers which is near to its end in many brazilian pulp and paper industries. In this scenario of increasing in electric energy consumption and pulp and paper production, generating more industrial residues, the black liquor gasification process has become an interesting alternative to use the excess of black liquor produced in the industries to produce more energy or as a substitute for the traditional recovery boilers. In this work an energy cogeneration system from gasification of black liquor was studied in order to evaluate the technical viability of using this process to replace the traditional one used to produce process vapor and electric energy. To do this a simulation of the cogeneration system was performed in a commercial simulator (HYSYS© 2.2 from Hyprotech), analyzing the influence of the composition of the gas stream from the gasificator over the exergetic losses in the cogeneration system. Mass, energy and exergy balances are presented for the system studied, verifying the irreversibilities of the cycle. The results obtained have shown that the composition of the gases produced in the gasificator has a great influence over the exergy balance of the process, mainly related with the presence of water, hydrogen and carbon monoxide. This was verified buy an exergetic analysis, that has shown that the greatest losses occur in the combustion chamber of the gases. Black liquor gasification process is an incipient and relatively new technology and its full usage in industrial scale still requires more detailed researches. Despite of this, it is becoming more and more attractive and any study that contributes to evaluate its viability may be important to help in the consolidation of this technology.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
1.1 Justificativas.....	05
1.2 Objetivos.....	07
2. PROCESSO KRAFT.....	09
2.1 Preparação da madeira.....	09
2.2 Processo de impregnação e digestão da celulose.....	10
2.2.1 Licor negro.....	10
2.3 Depuração da polpa não branqueada.....	12
2.4 Processo de branqueamento da pasta celulósica.....	12
2.5 Desaguamento e Secagem.....	13
2.6 Unidade de Recuperação.....	13
2.6.1 Evaporadores.....	14
2.6.2 Caldeira de Recuperação.....	15
2.6.3 Caustificação.....	17
3. PROCESSOS DEGASEIFICAÇÃO DE LICOR NEGRO.....	19
3.1 Histórico e classificação dos processos de gaseificação do licor negro.....	19
3.2 Conceitos de sistemas de cogeração.....	21
3.3 Descrição do ciclo a gás e ciclo de Rankine.....	23
3.4 Desenvolvimento da tecnologia da gaseificação de licor negro.....	25
3.5 Estudos realizados sobre a gaseificação de licor negro.....	31
3.6 Conclusões.....	38
4. MODELAGEM DO CICLO DE COGERAÇÃO E ANÁLISE EXERGÉTICA	41
4.1 Introdução.....	41
4.2 Descrição do ciclo de cogeração.....	42
4.2.1 Descrição do fluxograma utilizado.....	42
4.2.2 Procedimentos e considerações sobre o ciclo de potência.....	50
4.3 Balanços de massa do sistema gaseificador – combustor.....	52
4.3.1 Modelagem do combustor via minimização da energia de Gibbs.....	52
4.3.2 Procedimentos e considerações sobre o processo de combustão.....	58
4.4 Análise exergética no ciclo de gaseificação.....	62
4.4.1 Exergia.....	62
4.4.2 Modelagem exergética e considerações feitas sobre o ciclo de gaseificação...	63
5. ANÁLISE E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS.....	73
5.1 Resultados da simulação do ciclo de cogeração.....	73
5.2 Resultados da análise exergética do ciclo de cogeração.....	76
5.3 Análise de sensibilidade no ciclo de cogeração.....	84
5.4 Resultados do balanço de massa do sistema gaseificador – combustor.....	90
6. CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	95
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	99
8. ANEXOS.....	105

LISTA DE FIGURAS

Número	Título	Pág.
Figura 1.1	Consumo de energia elétrica na indústria de papel e celulose no Brasil (Ministério das Minas e Energia, 2006).....	04
Figura 1.2	Produção, consumo e geração de energia elétrica a partir do licor negro produzido no Brasil (Ministério das Minas e Energia, 2006).....	04
Figura 2.1	Esquema geral da unidade de recuperação.....	14
Figura 2.2	Esquema de uma caldeira de recuperação.....	16
Figura 2.3	Diagrama de blocos do processo Kraft.....	18
Figura 3.1	Esquema do ciclo a gás acoplado com o sistema de gaseificação (Consonni <i>et al.</i> ,1998).....	24
Figura 3.2	Gaseificador da Champion e Rockwell (Whitty, 2005-b).....	26
Figura 3.3	Gaseificador NSP (Whitty, 2005-b).....	27
Figura 3.4	Gaseificador da MTCI (Knox e Whitty, 2004).....	29
Figura 3.5	Gaseificador da Chemrec (Knox <i>et al.</i> , 2004).....	30
Figura 4.1	Fluxograma de Gaseificação de licor negro, com ar a 200 kPa e 700°C (Consonni <i>et al.</i> ,1998).....	49
Figura 4.2	Energia de Gibbs em função do grau de avanço (Smith e Van Ness, 1996).....	53
Figura 4.3	Tela do simulador HYSYS 2.2: Reator de Gibbs.....	61
Figura 5.1	Simulação feita no simulador de processos HYSYS© 2.2.....	75
Figura 5.2	Perdas exergéticas na câmara de combustão em diferentes configurações.....	78
Figura 5.3	Perdas exergéticas no aquecedor de gases e na bomba centrífuga em diferentes configurações.....	79
Figura 5.4	Perdas exergéticas no pré-aquecedor de gases e na HRSG em diferentes configurações.....	80
Figura 5.5	Perdas exergéticas nos equipamentos de troca térmica em diferentes configurações.....	80

Número	Título	Pág.
Figura 5.6	Perdas exergéticas nos equipamentos de troca térmica em diferentes configurações.....	81
Figura 5.7	Perdas exergéticas nos compressores em diferentes configurações.....	82
Figura 5.8	Perdas exergéticas nas turbinas em diferentes configurações.....	82
Figura 5.9	Exergia destruída total em diferentes configurações.....	83
Figura 5.10	Perdas exergéticas no combustor para configuração α	85
Figura 5.11	Perdas exergéticas no aquecedor de gases e na bomba centrífuga.....	86
Figura 5.12	Perdas exergéticas no pré-aquecedor de gases e na HRSG.....	87
Figura 5.13a	Perdas exergéticas nos equipamentos de troca térmica.....	87
Figura 5.13b	Perdas exergéticas nos equipamentos de troca térmica.....	88
Figura 5.14	Perdas exergéticas nos compressores.....	88
Figura 5.15	Perdas exergéticas nas turbinas.....	89
Figura 5.16	Exergia destruída total para configuração α	89
Figura 8.1	Tela do Excel: Balanço de massa no sistema de gaseificação.....	113

LISTA DE TABELAS

Número	Título	Pág.
Tabela 1.1	Maiores produtores de papel e celulose no mundo: produção em 2006.	02
Tabela 1.2	Composição da matriz energética na indústria nacional de papel e celulose.....	03
Tabela 2.1	Análise elementar do licor negro de pinho.....	11
Tabela 2.2	Análise elementar do licor negro de eucalipto.....	11
Tabela 3.1	Parâmetros operacionais utilizados na escolha da configuração de sistemas com gaseificação de licor negro.....	20
Tabela 3.2	Projetos em desenvolvimento da Chemrec (Stigsson <i>et al.</i> , 2006).....	30
Tabela 3.3	Conversão de carbono à pressão de 1 bar (Frederick <i>et al.</i> , 1993).....	35
Tabela 3.4	Porcentagem de sódio nos gases de saída do gaseificador (Frederick <i>et al.</i> , 1993).....	35
Tabela 3.5	Porcentagem de enxofre nos gases de saída do gaseificador (Frederick <i>et al.</i> , 1993).....	36
Tabela 3.6	Estudos desenvolvidos sobre a gaseificação de licor negro.....	36
Tabela 4.1	Propriedades das correntes do sistema de cogeração.....	45
Tabela 4.2	Entalpia e Energia de Gibbs padrões de formação a 25 °C e 1 atm.....	55
Tabela 4.3	Frações molares na saída do gaseificador a 100 °C e 184 kPa.....	59
Tabela 4.4	Temperaturas utilizadas para a determinação das composições de equilíbrio na saída do combustor.....	61
Tabela 4.5	Comparações entre energia e exergia.....	63
Tabela 4.6	Propriedades padrões a 25 °C e 1 atm.....	67
Tabela 4.7	Exergia química padrão dos componentes a 25 °C e 1 atm.....	69
Tabela 5.1	Comparação da potência total produzida pelo ciclo de cogeração.....	74
Tabela 5.2	Frações molares das espécies gasosas e condições operacionais do gaseificador para cada configuração simulada.....	76
Tabela 5.3	Potência dos equipamentos de cada configuração analisada.....	76
Tabela 5.4	Frações molares utilizadas dos elementos para a simulação do sistema.	85

Tabela 5.5	Perdas exergéticas por equipamento para configuração β	91
Tabela 5.6	Energia de Gibbs padrão de formação à $T = 1616,15$ K.....	92
Tabela 5.7	Frações molares resultantes do processo à $T = 1616,15$ K.....	93
Tabela 5.8	Multiplicadores de Lagrange em diferentes temperaturas.....	94
Tabela 8.1	Propriedades das correntes na simulação 1: Consonni <i>et al.</i> 1998.....	105
Tabela 8.2	Frações molares das espécies na simulação 1: Consonni <i>et al.</i> 1998.....	106
Tabela 8.3	Propriedades das correntes na simulação 2: Berglin <i>et al.</i> 1998.....	107
Tabela 8.4	Frações molares das espécies na simulação 2: Berglin <i>et al.</i> 1998.....	108
Tabela 8.5	Propriedades das correntes na simulação 3: Consonni <i>et al.</i> 1998.....	109
Tabela 8.6	Frações molares das espécies na simulação 3: Consonni <i>et al.</i> 1998.....	110
Tabela 8.7	Propriedades das correntes na simulação 4: Consonni <i>et al.</i> 1998.....	111
Tabela 8.8	Frações molares das espécies na simulação 4: Consonni <i>et al.</i> 1998.....	112

NOMENCLATURA

a	Número total de átomos
A	Número total de massas atômicas
A/C	Relação ar-combustível
C_p	Calor específico [J/(mol.K)]
\dot{E}_x	Fluxo de exergia [J/h]
E_x	Exergia molar [kJ/kmol]
g	Aceleração da gravidade [m/s^2]
G	Energia de Gibbs molar [J/mol]
h	Entalpia molar [J/mol]
Mm	Massa molar [kg/kmol]
$\bar{M}m$	Massa molar média [kg/kmol]
n	Vazão molar [mol/s]
P	Pressão [kPa]
\dot{Q}	Fluxo de calor [J/h]
R	Constante universal dos gases (8,314 [J/mol.K])
s	Entropia molar [J/mol K]
T	Temperatura [K]
u	Energia interna molar [J/mol]
v	Volume [m^3]
V	Velocidade [m/s]
\dot{W}	Trabalho [J/h]
w	Fração mássica da espécie química
y	Fração molar da espécie química
z	Altura [m]

LETRAS GREGAS

Δ	Varição
ν_i	Coefficiente estequiométrico da espécie i
$\hat{\phi}_i$	Coefficiente de fugacidade do componente i na fase gasosa em solução
λ	Multiplicadores de Lagrange
η	Eficiência exergetica

SUBSCRITOS

c	Corrente fria
D	Destruída
e	Entrada
es	Entrada-saída
ex	Exergetica
f	Física
F	Combustível
f_i	Formação
gs	Base seca
H	Corrente quente
i	Espécie química
j	Sistema
k	k -ésimo elemento do sistema
KN	Cinética
OX	Oxidante
P	Potencial
Pr	Produto
pc	Produtos das reações químicas
q	Química
ref	Referência
s	Saída
sat	Saturação
v	Vapor

SOBRESCRITOS

o	Padrão
-----	--------

1 - INTRODUÇÃO

As indústrias brasileiras de papel e celulose estão em desenvolvimento crescente ao longo dos últimos anos. Esse segmento é altamente globalizado, demandante de capital intensivo e longo prazo de maturação de seus investimentos.

A escala de produção das fábricas nacionais tem passado por constantes expansões. Os investimentos realizados pelo setor permitiram o desenvolvimento tecnológico de processos e produtos de maior valor agregado, a melhoria ambiental e a racionalização industrial das empresas.

Este panorama está possibilitando a elas atingir os padrões internacionais de qualidade de produtos, de produtividade e de proteção ao meio ambiente, tanto na atividade florestal quanto industrial, cada vez mais restritos e exigentes, criando produtos diferenciados que exigem empenho no desenvolvimento e absorção de novas tecnologias.

O setor exhibe como ponto forte a existência de empreendimentos industriais com escalas de produção adequadas, dentro do padrão das melhores práticas mundiais, especialmente para pastas celulósicas. O parque nacional é formado por um grupo de fábricas eficientes e por empresas integradas com índices satisfatórios de solidez financeira e de rentabilidade.

Nos últimos dez anos, as indústrias brasileiras aplicaram US\$ 12 bilhões na ampliação de sua capacidade produtiva. Esses investimentos, nesse período, permitiram ao Brasil tornar-se o maior produtor mundial de celulose de fibra curta do mercado com uma produção passando de 1,4 para 6,0 milhões de toneladas/ano, superando, nesse tipo de celulose, os Estados Unidos (Bracelpa, 2006).

Segundo as projeções preliminares para 2005, a produção de celulose alcançou 10 milhões de toneladas e a de papel, 8,6 milhões, o que representa um crescimento de 4% para celulose e 2% para papel em relação a 2004. O consumo aparente nacional de papel, em 2005, foi de 7,5 milhões de toneladas, com um crescimento de 2,3% sobre o ano anterior (Bracelpa, 2006).

Em 2005, as exportações de celulose e papel, participando intensamente do fluxo de comércio globalizado, registraram um valor total da ordem de US\$ 3,5 bilhões, com

crescimento de 18,6% sobre o ano anterior. Tais números refletem os investimentos iniciados e a entrada em operação de novas capacidades instaladas (Bracelpa, 2006).

No comércio internacional, além de se reafirmar como principal exportador de celulose de eucalipto, o Brasil é um importante fornecedor de papéis de imprimir e escrever não revestidos e de embalagem. Pelo lado das exportações brasileiras, destacam-se o papel de impressão e escrita (não revestidos) (BNDES, 2006).

Os principais mercados da celulose brasileira no exterior, no último ano, foram a Europa, responsável por 50% das exportações do setor, seguido pela Ásia com 25% e a América do Norte com 23%. Nas exportações de papel, os principais mercados foram América Latina com 45%, seguida pela Europa com 28%, Ásia com 14% e América do Norte com 8% (Bracelpa, 2006).

Os maiores produtores mundiais de papel e celulose em 2004 são apresentados na Tabela 1.1, no qual o Brasil se enquadra dentre os principais fornecedores destes produtos.

Tabela 1.1 – Maiores produtores de papel e celulose no mundo: produção em 2006.

Papel (10 ³ t)		Celulose (10 ³ t)		
1.	EUA	82.628	1. EUA	52.926
2.	China	56.000	2. Canadá	25.387
3.	Japão	30.951	3. China	16.310
4.	Alemanha	21.679	4. Finlândia	12.619
5.	Canadá	19.499	5. Suécia	12.103
6.	Finlândia	12.391	6. Brasil	11.100
7.	Suécia	11.737	7. Japão	10.839
8.	Coréia do Sul	10.548	8. Rússia	7.460
9.	França	10.331	9. Indonésia	5.468
10.	Itália	9.998	10. Índia	3.351
11.	Brasil	8.750		

Fonte: Bracelpa (2007).

O setor de papel e celulose gera internamente uma grande parte da energia consumida pela queima de dois combustíveis, biomassa e licor negro, sendo este último a principal fonte de energia para o processo. É um resíduo oriundo da digestão da madeira, constituído de matéria inorgânica (reagentes utilizados no processo de cozimento) e matéria orgânica, constituintes da madeira, principalmente a lignina.

O segmento utiliza sistemas de cogeração, a partir da combustão do licor negro, para suprir as suas necessidades energéticas. A configuração convencional utilizada é a caldeira de recuperação “Tomlinson” e ciclo de potência “Rankine”.

Na Tabela 1.2 é apresentada a composição da matriz energética na indústria nacional de papel e celulose, sendo demonstrado a porcentagem do consumo de cada combustível utilizado ao longo dos anos, podendo-se observar a grande quantidade de licor negro consumido no processo anualmente nas indústrias brasileiras.

Tabela 1.2 - Composição da matriz energética na indústria nacional de papel e celulose.

Combustível	% de combustível consumido/ano						
	1998	1999	2000	2001	2002	2003	2004
Carvão vapor	1,2	1,3	1,3	1,4	1,2	1,2	1,2
Gás natural	2,6	3,7	4,4	6,4	6,0	6,0	6,3
Biomassa	17,5	16,7	16,9	16,7	14,8	14,6	15,6
Licor negro	36,9	37,5	36,9	37,0	38,7	41,8	43,1
Óleo combustível	16,5	17,0	15,8	13,2	13,4	10,6	8,7
Eletricidade	16,7	16,7	16,8	16,4	17,1	16,3	16,6
Outros	8,6	7,1	7,8	8,9	8,9	9,6	8,5

Fonte: Ministério das Minas e Energia (2006).

É mostrada na Figura 1.1 a evolução do consumo de energia elétrica nas indústrias brasileiras de papel e celulose, apresentando um aumento significativo desse consumo nos últimos anos.

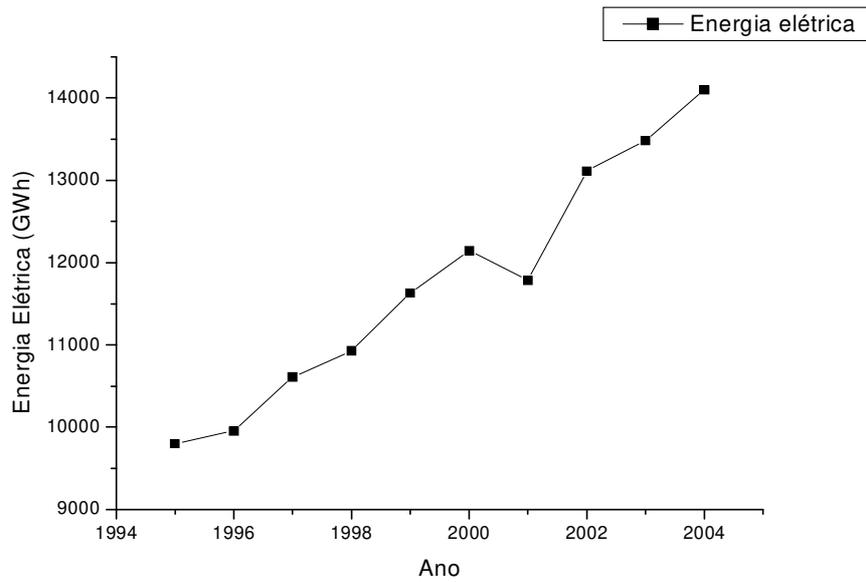


Figura 1.1 – Consumo de energia elétrica na indústria de papel e celulose no Brasil (Ministério das Minas e Energia, 2006).

Já na Figura 1.2 são apresentados a produção e o consumo do licor negro nas indústrias brasileiras e também a geração de energia elétrica em relação à quantidade de licor negro produzido anualmente. Observa-se a baixa geração de energia elétrica, em relação ao potencial total de produção de licor.

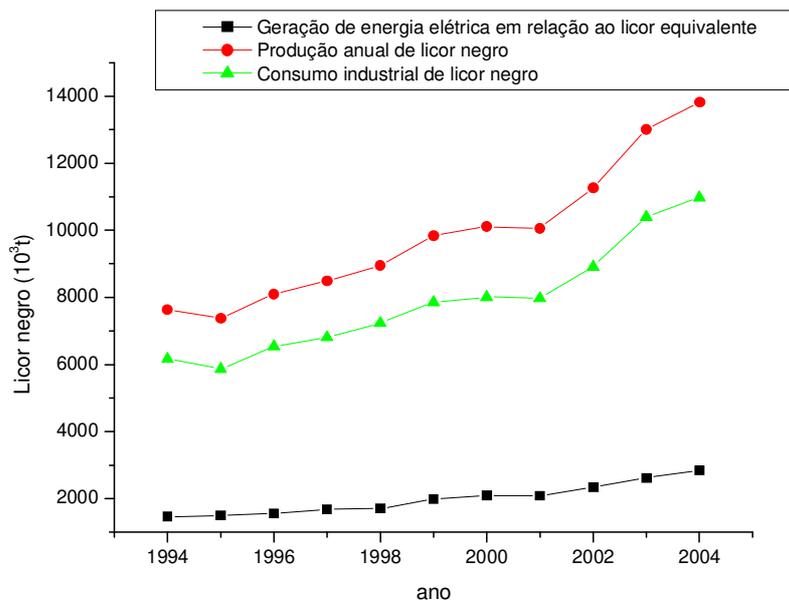


Figura 1.2 - Produção, consumo e geração de energia elétrica a partir do licor negro produzido no Brasil (Ministério das Minas e Energia, 2006).

1.1 - Justificativas

O aumento de produção no segmento de papel e celulose está gerando uma quantidade de licor negro cada vez maior, criando um gargalo no setor de recuperação das empresas (evaporação e caldeira).

A reduzida flexibilidade, problemas de corrosão, incrustação, explosão, odor e emissões são alguns motivos que levam a estudar alternativas para a substituição do sistema atual. Outro fator de relevância é o tempo de vida útil das caldeiras de recuperação, em torno de 30 a 40 anos.

Segundo Larson e Raymond (1997), no que diz respeito à vida útil das caldeiras de recuperação, nas fábricas de papel e celulose localizadas nos Estados Unidos, a maioria das caldeiras apresenta mais de 30 anos de operação.

No Brasil também a maioria das caldeiras de recuperação de licor negro está alcançando este patamar. Devido a este fato, existe uma motivação para alternativa de uma eventual substituição das caldeiras de recuperação.

A capacidade de auto-geração de energia, desenvolvida pelo sistema atual, ainda não é suficiente para atender à demanda de energia elétrica, sendo que o restante é adquirido das concessionárias locais. Isso se deve à tecnologia utilizada na qual, não há uma grande flexibilidade operacional.

Em geral, algumas justificativas para utilizar o sistema com gaseificador são as seguintes:

- Possibilidade de redução da carga dos evaporadores, levando a uma diminuição do consumo de energia térmica, devido a esse processo permitir a utilização do licor negro com uma concentração menor.
- Quando o gaseificador opera acoplado a um ciclo combinado existe a possibilidade de atender à demanda elétrica da empresa (Consonni *et al.*, 1998).
- Mckeough (1993) destaca que a relação potência e calor, proporcionada pelo uso de licor negro acoplado com ciclo combinado, é superior à obtida com sistema convencional utilizando caldeira de recuperação Tomlinson e ciclo de Rankine. Destaca também que a partir do momento que o sistema BLGCC (*Black Liquor Gasifier*

Combined Cycle) estiver sendo produzido em escala industrial, poderá apresentar menor custo de investimento em comparação ao sistema com caldeira de recuperação e ciclo de Rankine.

- Outra vantagem do gaseificador é o menor risco de explosão e de corrosão, comparado à caldeira de recuperação, devido à ausência de tubos para produção de vapor.
- Potencial de redução no consumo de água de resfriamento, de água de reposição e na produção de resíduo sólido (Larson *et al.*, 2005).
- Redução de emissão de gases para a atmosfera, como o dióxido de carbono e dióxido de enxofre entre outros.
- Custo de instalação do gaseificador é menor que o do sistema convencional.
- Possibilidade de separação do sódio e do enxofre no próprio processo de gaseificação, otimizando o sistema de caustificação, reduzindo o consumo de cal na unidade de recuperação e da carga do forno de cal.
- Segundo Whitty (2005-a), o processo com gaseificação acarreta benefícios econômicos, devido ao alto rendimento da polpa e baixos custos energéticos.

Saviharju (1993) realizou alguns testes experimentais com sistemas de gaseificação e apresentou como resultados alguns problemas técnicos que podem ocorrer e que devem ser evitados na gaseificação de licor negro:

- Problemas de corrosão, especialmente quando se opera acima do ponto de fusão dos sais de sódio (650 °C – 850 °C), porém menores que os apresentados pela caldeira de recuperação;
- o gás produzido no gaseificador deve passar por um sistema de limpeza no caso de ser utilizado como combustível para turbina a gás, devido à necessidade de baixos teores de compostos alcalinos, conforme recomendações de fabricantes;
- cuidados devem ser tomados com a atomização do licor negro devido à sua alta viscosidade;
- segurança no gaseificador, principalmente em sistema pressurizado, embora com menor risco de explosão que o sistema convencional;
- redução do enxofre a sulfeto de sódio (Na₂S), de alto ponto de fusão, que dificulta o processo de recuperação, ou a redução do enxofre para sulfeto de hidrogênio (H₂S)

de baixo ponto de fusão, ocorrendo a necessidade de limpeza do gás que sai do gaseificador;

- formação de escória e fuligem devido ao baixo ponto de fusão dos sais.

Diante do contexto apresentado, de crescente consumo de energia elétrica; aumento de produção de papel e celulose; maior quantidade de resíduos gerados e gaseificação de licor negro como processo alternativo, serão apresentados a seguir os objetivos deste trabalho.

1.2 - Objetivos

Esta dissertação tem como objetivo estudar a viabilidade técnica de implantação de um sistema de gaseificação de licor negro, por meio de uma análise termodinâmica do processo de cogeração, utilizando balanços exergéticos. Este trabalho visa analisar também a influência da composição dos gases gerados no gaseificador sobre as perdas exergéticas do processo de cogeração. Pretende-se fornecer subsídios para o estudo da gaseificação como alternativa para a configuração atual do sistema de recuperação química (evaporadores e caldeira de recuperação). Assim, o presente trabalho está estruturado da seguinte forma para atingir os objetivos propostos:

- Desenvolver modelos e planilhas para o sistema de gaseificação através de balanços de massa, energia e exergia, verificando e quantificando as irreversibilidades deste ciclo.
- Verificar a sensibilidade da temperatura do processo de combustão sobre a composição dos gases de saída do combustor, utilizando ferramentas termodinâmicas de cálculo da composição de equilíbrio através de um método da minimização de energia de Gibbs.
- Analisar as perdas do processo através da variação da composição dos gases obtidos no gaseificador, realizando simulações das condições operacionais do ciclo de cogeração em um simulador comercial, analisando a influência dessa composição no desempenho do processo.

A fim de contextualizar melhor os objetivos dessa dissertação, faz-se no próximo capítulo uma descrição do processo Kraft de produção de celulose e em seguida uma revisão sobre processos de gaseificação.

2 - PROCESSO KRAFT

O processo Kraft ou “ao sulfato” consiste em atuar sobre a madeira na forma de cavacos, com uma solução que combina o hidróxido de sódio (NaOH) e sulfeto de sódio (Na₂S), denominada licor branco, em condições de altas temperaturas e altas pressões. Estas substâncias têm como finalidade solubilizar a lignina e conseqüentemente liberar as fibras de celulose.

O processo Kraft apresenta como principal vantagem o sistema de recuperação de produtos químicos. Porém, algumas desvantagens também podem ser destacadas, como odor dos gases oriundos do processo e alto custo de implantação da planta, principalmente a caldeira de recuperação.

2.1 - Preparação da madeira

A maior parte das indústrias nacionais de celulose e papel utiliza como matéria-prima a madeira de Eucalipto (madeira de fibra curta do grupo das folhosas), nas quais podemos citar: *Eucalyptus grandis*, *Eucalyptus saligna*, *Eucalyptus urophylla* e outras em quantidades menores.

O Eucalyptus é a espécie do grupo das folhosas mais utilizada para obtenção de celulose, pela sua adaptabilidade a diferentes condições climáticas e regionais, com tempo de crescimento até idade adulta bem menor que a madeira de Pinus (Neto, 2002)

A preparação da madeira consiste em transformar as toras para cavacos, assim obtendo uma maior superfície de contato entre o cavaco e o licor branco para uma maior impregnação.

As toras chegam à indústria, descascadas. Logo após são lavadas e encaminhadas ao picador. No picador as toras são transformadas em cavacos classificados em: cavacos aceitos, finos e rejeitos de maiores dimensões. Os cavacos aceitos são retirados da pilha e conduzidos até um silo de estocagem intermediário, de onde são transportados aos digestores (Del Grande, 2004).

2.2 - Processo de impregnação e digestão da celulose

Antes dos cavacos chegarem ao reator onde ocorre a deslignificação da madeira, chamado digestor, eles passam por uma etapa de impregnação na qual são submetidos a uma mistura de licor branco e negro.

O vaso de impregnação tem como objetivo o pré-cozimento com a adição destas duas substâncias citadas e também a retirada de ar nos poros dos cavacos, onde se espera estabilizar a qualidade, reduzir os resíduos e aumentar o rendimento.

Em seguida os cavacos são direcionados para o digestor, onde ocorre o processo de deslignificação pela ação da temperatura, em torno de 200 °C, pressão de 7,5 bar e dos reagentes químicos. O licor extraído do digestor pode ser circulado para o impregnador e para o próprio digestor, bem como enviado para o sistema de recuperação da fábrica.

2.2.1 - Licor negro

O licor extraído do digestor é denominado licor negro pela sua aparência e consiste de uma solução aquosa que contém a matéria orgânica dissolvida no processo de digestão da madeira, sais inorgânicos e demais compostos inorgânicos presentes no processo. Este licor contém em média 15% em massa de sólidos e sua composição química é alterada de acordo com a espécie de madeira processada e das condições de polpação.

As propriedades físicas do licor são funções da composição química e são estas propriedades que determinam o comportamento do licor nas unidades industriais de recuperação (Cardoso, 1998). É apresentada na Tabela 2.1 a análise elementar do licor negro de pinho do processo Kraft.

Tabela 2.1 – Análise elementar do licor negro de pinho.

Tipo de madeira	Localização da empresa	Composição elementar (%)							
		C	H	N	Na	K	S	Cl	O
Softwood	Escandinávia	35,8	3,6	0,06	19,6	1,8	4,6	0,5	34,04
Softwood	Escandinávia	34,4	3,3	0,06	22,8	1,6	3,7	0,5	33,64
Softwood	Escandinávia	33,9	3,3	0,07	19,6	3,2	5,7	0,3	33,93
Softwood	Escandinávia	34,6	3,4	0,07	17,2	3,2	5,4	0,3	35,83

Fonte: Whitty (1997).

A Tabela 2.2 apresenta a composição elementar do licor negro de eucalipto de quatro unidades industriais brasileiras estudadas por Cardoso *et al.* (2000).

Tabela 2.2 – Análise elementar do licor negro de eucalipto.

Tipo de madeira	Composição elementar (%)							
	C	H	N	Na	K	S	Cl	O
Hardwood	33,9	3,6	0,01	22,6	1,8	3,7	4,5	29,9
Hardwood	35,4	3,7	-	20,9	1,1	3,0	4,3	31,6
Hardwood	29,5	3,6	-	18,6	1,2	4,4	2,6	40,1
Hardwood	34,8	3,4	0,04	18,4	1,0	3,6	3,2	35,6

Fonte: Cardoso *et al.* (2000).

Comparando-se os resultados da composição química do licor negro das unidades brasileiras com as da Europa, observa-se que o licor negro do Brasil apresenta uma elevada concentração de cloro e uma concentração de enxofre mais reduzida. Isso indica que em processos de gaseificação desses licores certamente as composições dos gases obtidos serão diferentes, principalmente com relação à formação de sulfeto de hidrogênio, que é um gás que deve ser removido antes da corrente entrar no sistema de cogeração.

2.3 - Depuração da polpa não branqueada

Depois do cozimento, a polpa não branqueada é encaminhada ao sistema de depuração, o qual consiste na retirada da maior quantidade possível de impurezas da polpa, gerando um fluxo de rejeitos, evitando assim a perda de fibras que ainda podem ser utilizadas ao processo e que estão incorporadas aos rejeitos.

As impurezas na polpa podem ser classificadas em duas categorias principais: as originais da matéria-prima (casca, cavacos) e as impurezas que são introduzidas durante o processamento da madeira (areia, metais).

A depuração consiste em passar uma suspensão de fibras através de uma chapa perfurada onde os furos ou as ranhuras são grandes o suficiente para possibilitar o fluxo das fibras enquanto que as impurezas ficam retidas.

2.4 - Processo de branqueamento da pasta celulósica

O processo de branqueamento consiste em um tratamento químico sobre a polpa, objetivando a melhoria das propriedades da pasta celulósica, tais como: alvura, brancura, limpeza química, opacidade.

A proposta desta etapa do processo Kraft é melhorar as qualidades ópticas da polpa via tratamento químico, preservando a resistência da fibra tanto quanto possível. Assim, durante as fases de branqueamento, busca-se monitorar as resistências físicas das polpas, através de medidas do grau de polimerização da cadeia celulósica e da viscosidade.

O processo de branqueamento, independente da tecnologia que é inserida, possui em cada estágio duas principais etapas: adição dos reagentes químicos e após a ação destes reagentes tem-se a etapa de lavagem da polpa em diferentes equipamentos tais como prensas, filtros rotativos.

As indústrias de papel e celulose apresentam no geral três tipos de linhas de branqueamento: *Standard*, que é um sistema com cloro elementar; um chamado de ECF (“*Elemental Chlorine Free*”), o qual diminui o impacto ambiental, devido à não utilização de cloro elementar (gás) e um denominado TCF (“*Totally Chlorine Free*”), totalmente livre de cloro, seja gasoso ou presente na forma de algum composto.

2.5 - Desaguamento e Secagem

O desaguamento tem como objetivo retirar a água da celulose, reduzindo o seu percentual de 75% para 50%, aproximadamente. Essa celulose desaguada é armazenada em forma de fardos.

Em seguida uma parte da polpa passa por uma etapa de secagem, visando a retirada da maior parte da umidade, a fim de produzir folhas de celulose, objetivando levá-la a um determinado ponto, com um mínimo de defeitos possíveis e no menor tempo possível. A celulose branqueada é depurada e encaminha para as máquinas de secagem.

Assim forma a folha de celulose, a qual é cortada e enfardada para ser comercializada. A outra parte da polpa é encaminhada às máquinas de papel, onde nestas a polpa recebe alguns aditivos químicos para a formação dos diversos tipos de papel.

2.6 - Unidade de Recuperação

Em relação ao processo de recuperação dos reagentes químicos, este é realizado de uma forma geral, em três setores: evaporação, caldeira de recuperação e caustificação, sendo estas etapas muito importantes para a indústria, do ponto de vista ambiental e econômico (Velásquez, 2000).

O principal objetivo da unidade de recuperação é minimizar as perdas dos compostos inorgânicos, sendo estes reciclados e reutilizados no digestor, gerar vapor de média e baixa pressão e energia elétrica para o processo e para empresa como um todo.

A concentração do licor negro nos evaporadores de múltiplo efeito, a oxidação e redução dos constituintes deste licor por meio da combustão do mesmo na caldeira de recuperação e a caustificação e a obtenção do licor branco são as sub-etapas envolvidas na recuperação do licor negro (Cardoso, 1998).

Na Figura 2.1 está representado um esquema simplificado da unidade de recuperação de uma indústria de papel e celulose.

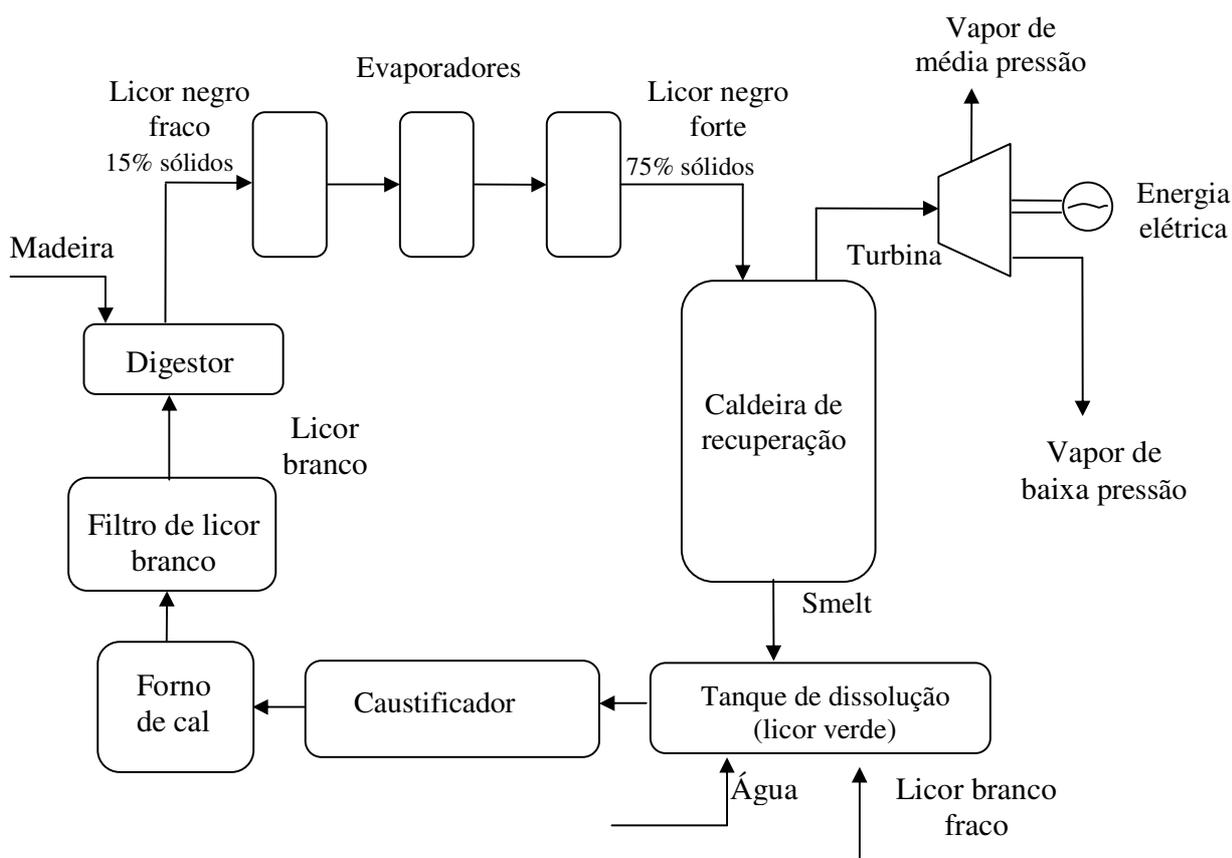


Figura 2.1 – Esquema geral da unidade de recuperação.

2.6.1 - Evaporadores

No sistema de evaporação, o licor negro é concentrado através de múltiplos estágios, alcançando uma concentração em torno de 75% de sólidos. Esta mistura é enviada para a caldeira de recuperação “Tomlinson”, para ser queimada como combustível.

O princípio destes evaporadores é o de assegurar o uso do calor latente da água evaporada em um estágio ao efeito subsequente, suprimindo assim, a demanda de energia desta sub-etape.

A concentração final do licor negro nos evaporadores múltiplo-efeito é limitada devido ao aumento do ponto de ebulição da água no licor à medida que a concentração de sólidos aumenta devido ao seu comportamento reológico, no qual, comporta-se como fluido pseudoplástico (Cardoso, 1998).

2.6.2 - Caldeira de Recuperação

A caldeira de recuperação gera vapores de alta pressão (acima de 40 bar), os quais são encaminhados a uma unidade turbo-geradora, onde a energia desse vapor é transformada em energia elétrica e vapores de média e baixa pressão, que são enviados para serem consumidos em diversas etapas de fabricação de papel e celulose como vapor de processo.

A caldeira de recuperação é o equipamento mais importante e complexo de uma indústria de celulose. É o maior tanto em tamanho quanto em investimento dentro de uma fábrica de celulose, que usa como combustível o licor negro concentrado (Velásquez, 2000). Tem como objetivo incinerar os resíduos orgânicos, gerar vapor como resultado da combustão da matéria orgânica e produzir carbonato e sulfeto de sódio, que serão reciclados no processo.

Nas fornalhas existem três regiões distintas: zona de oxidação, onde se queimam os voláteis; as regiões de secagem e de pirólise e a região de redução dos compostos inorgânicos e de fusão do leito de licor carbonizado (Cardoso, 1998).

A caldeira de recuperação Kraft possui, basicamente, três funções dentro do processo produtivo de celulose (Costa *et al.*, 2002):

- converter o sulfato de sódio (Na_2SO_4) presente no licor negro a sulfeto de sódio (Na_2S), que é um dos agentes ativos na produção de celulose pelo processo Kraft;
- gerar vapor por meio da queima dos compostos orgânicos presentes no licor negro;
- recuperar parte de um subproduto (licor negro) da produção de celulose que é gerado no digestor, a fim de reduzir o problema de descarte deste material e, ao mesmo tempo, funcionar como incinerador de compostos indesejáveis para a rota produtiva de celulose.

Após a troca térmica que gera os vapores, os gases da queima dos licores chegam ao precipitador eletrostático, que é o equipamento mais adotado para a finalidade de captação das partículas arrastadas.

As partículas dispersas nos gases de combustão podem ser classificadas em três tipos: partículas pesadas (contendo carbono e cinzas), partículas fundidas (formadas na

zona de combustão por gotas de licor arrastadas) e partículas muito pequenas (geradas por condensação de compostos). Um esquema geral da caldeira de recuperação acoplado com um precipitador eletrostático está representado na Figura 2.2.

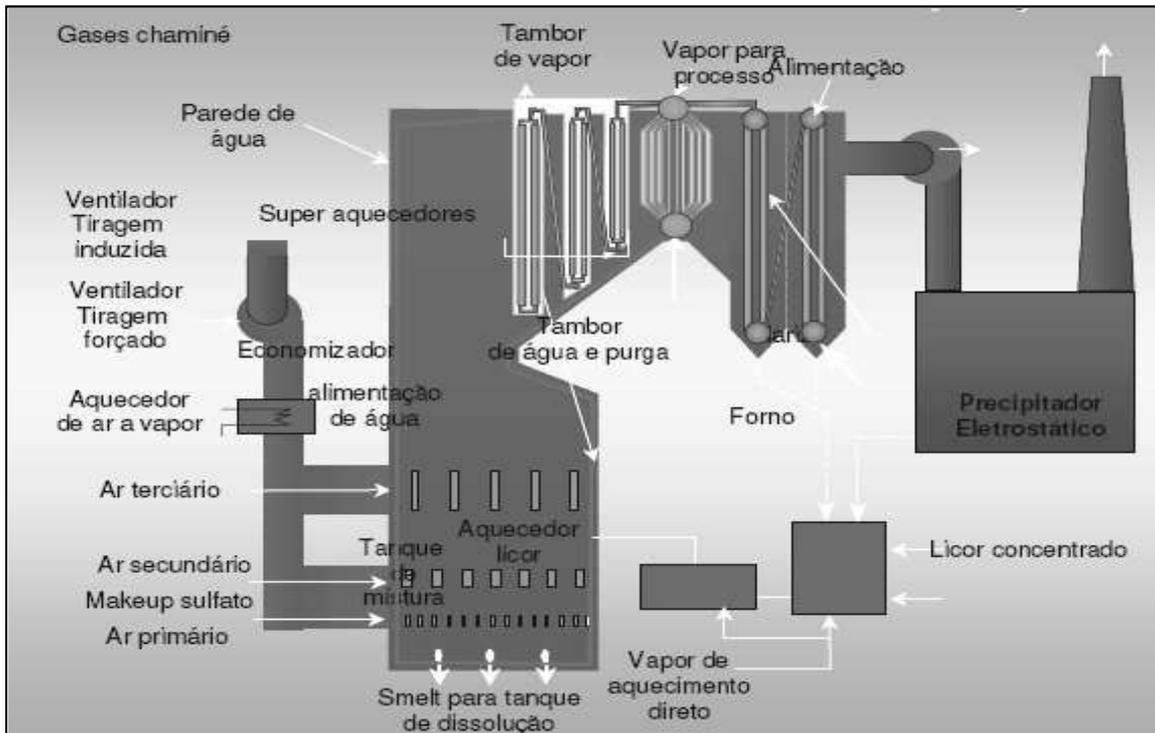


Figura 2.2 – Esquema de uma caldeira de recuperação.

A caldeira de recuperação apresenta muitas perdas, além de variação de rendimento conforme as condições de operação. A otimização do ar de combustão, bem como a limpeza dos evaporadores em cascata, podem melhorar sua eficiência (Barbeli, 2005).

A caldeira “Tomlinson”, através da combustão do licor negro concentrado forma o “smelt”, que por sua vez, é enviado a um tanque de dissolução, o qual possui um agitador e com a adição de água e licor branco fraco, forma-se uma solução esverdeada, a qual recebe a denominação de licor verde. Em seguida, esta mistura é encaminhada ao sistema de caustificação.

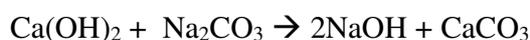
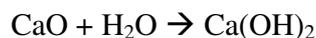
2.6.3 - Caustificação

A preparação do licor branco se baseia em clarificar o licor verde, caustificar este licor clarificado, clarificar o licor branco formado e recuperar o carbonato de cálcio.

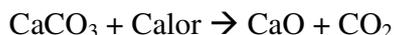
O carbonato de sódio (Na_2CO_3) é um reagente inativo no cozimento. A sua caustificação envolve a adição de óxido de cálcio (CaO) ao licor verde clarificado para converter o carbonato de sódio (Na_2CO_3) em hidróxido de sódio (NaOH), produzindo, assim, o licor branco (Cardoso, 1998).

O licor verde, com elevada concentração de carbonato de sódio, advindo do tanque de dissolução da caldeira de recuperação, reage com a cal, gerada no forno de cal, formando a lama de cal. Assim, o processo de caustificação apresenta os seguintes aspectos:

- Composição básica do licor verde: ($\text{Na}_2\text{S} + \text{Na}_2\text{CO}_3$) em solução.
- As reações ocorrem nas seguintes etapas:



- Composição básica do licor branco utilizado na etapa de polpação: ($\text{Na}_2\text{S} + \text{NaOH}$).
- A lama de carbonato de cálcio é enviada ao forno de cal onde ocorre a recuperação da cal, obedecendo-se a seguinte reação:



sendo o óxido de cálcio (cal virgem) formado neutralizado com água, fornecendo o hidróxido de cálcio que é reutilizado na caustificação do licor verde.

Após a caustificação, ocorre a recuperação dos reagentes químicos, voltando a ser chamado de licor branco e é reciclado para o digestor. Na Figura 2.3 é apresentado um esquema geral do processo Kraft.

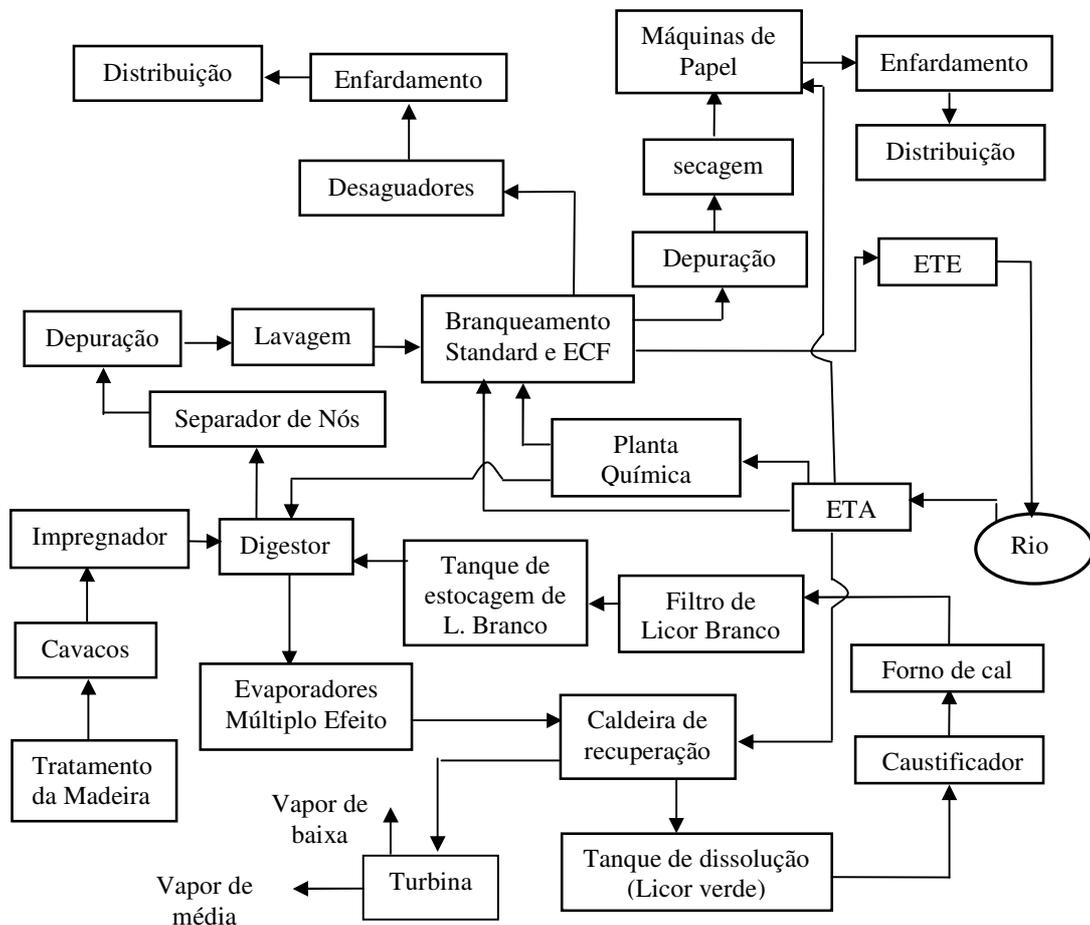


Figura 2.3 – Diagrama de blocos do processo Kraft.

No Capítulo 3 será apresentada uma revisão dos processos de gaseificação de licor negro já estudados e posteriormente abandonados e de outros que estão em atividade, características desse processo alternativo e também serão mostradas pesquisas realizadas ao longo dos últimos anos sobre esses sistemas de cogeração.

3 - PROCESSOS DE GASEIFICAÇÃO DO LICOR NEGRO

Nesse capítulo será apresentada uma breve revisão sobre processos de gaseificação, com ênfase nos processos que utilizam o licor negro, que são o objeto de estudo deste trabalho. Será apresentada uma descrição de um sistema de cogeração e também serão descritos alguns processos de gaseificação que já operaram e outros que ainda estão em atividade. Dessa forma, apresenta-se uma revisão do estado da arte dos processos de gaseificação de licor negro.

3.1 - Histórico e classificação dos processos de gaseificação do licor negro

A gaseificação é um processo de conversão de matéria orgânica em gases pela combustão parcial dessa matéria com uma quantidade de ar menor que a estequiométrica.

Ao longo dos anos, podem-se citar alguns fatos que tiveram influência no desenvolvimento da tecnologia de processos de gaseificação, tais como:

- 1839 - Bischof - Construiu na Alemanha o primeiro gaseificador.
- 1840 - Ebelman - Trabalhou na França com um gaseificador que apresentava cinzas fundidas.
- 1861 - Siemens - Constroem o primeiro gaseificador industrial.
- 1871-1879 - Surge o petróleo como fonte combustível.
- 1940 - Aparecem as primeiras reservas de gás natural.
- 1971 - Anunciado o primeiro projeto americano para a produção de gás natural através da gaseificação de carvão.
- 1970 -1980 - Iniciam as pesquisas sobre a gaseificação de licor negro.
- 1990 - Problemas ambientais. Incentivo as pesquisas sobre gaseificação.
- 1990 -2006 – Operação em escala industrial de gaseificadores de licor negro.

O processo de gaseificação de licor negro consiste na oxidação parcial das substâncias orgânicas contidas no licor negro (Gallego, 2004).

O equipamento pode ser classificado de acordo com o nível de pressão de operação (atmosférico ou pressurizado); pelo nível de temperatura (alta ou baixa), além do tipo de agente oxidante utilizado no processo (ar, oxigênio ou vapor de água). As combinações dessas características especificam o tipo de projeto que pode ser desenvolvido. Na Tabela 3.1 são mostrados alguns parâmetros utilizados em diferentes configurações de sistemas de gaseificação.

Tabela 3.1 – Parâmetros operacionais utilizados na escolha da configuração de sistemas com gaseificação de licor negro.

Gaseificador	Agente oxidante	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)
<ul style="list-style-type: none">• Atmosférico• Pressurizado	<ul style="list-style-type: none">• Ar• Oxigênio	<ul style="list-style-type: none">• Baixa (700 -900)• Alta (950 -1000)• Alta (1000-1400)	<ul style="list-style-type: none">• Baixa (200 – 400)• Alta (2500)

Sistemas de gaseificação que operam com ar atmosférico são muito utilizados devido à sua facilidade de operação e segurança. Quando aplicado em conjunto com ciclo de turbina a gás, existe a necessidade de sistemas de compressão do gás combustível para ser utilizado na câmara de combustão da turbina a gás.

Com relação a sistemas pressurizados existem várias propostas sendo desenvolvidas, entre as quais a de se utilizar parte do ar pressurizado do compressor de alta pressão da turbina a gás no gaseificador, evitando com isso a compressão intermediária do gás combustível.

Com a utilização de oxigênio como agente oxidante, o poder calorífico do gás retirado do gaseificador é superior ao do gás produzido com o uso do ar atmosférico. O problema da utilização do oxigênio é a necessidade de se utilizar uma planta de produção de oxigênio, que requer um custo adicional maior.

Em relação à pressão, os gaseificadores podem operar com baixa pressão, ou seja, próximos da pressão atmosférica (entre 200 a 400 kPa), ou com alta pressão (acima de 1500 kPa). Uma das vantagens de se operar com sistemas pressurizados é a possibilidade de

integrar o gaseificador a um ciclo combinado sem a necessidade de utilizar um compressor do gás combustível entre o gaseificador e a câmara de combustão da turbina. Isso aumenta a eficiência do ciclo desde que sistema de limpeza do gás combustível seja compatível para trabalhar em sistemas pressurizados, sendo que esses sistemas proporcionam uma substancial redução do tamanho dos equipamentos, devido ao menor volume específico do gás combustível, se comparado com o sistema atmosférico (Gallego, 2004).

Na maioria dos sistemas de gaseificação de licor negro, parte do enxofre existente no licor é convertida em sulfeto de hidrogênio. Por isso, dependendo da aplicação do gás produzido, existe a necessidade de utilizar sistemas de limpeza. Entre as tecnologias utilizadas existe o lavador de gases tipo Venturi que pode ser instalado na saída do gaseificador, e que utiliza carbonato de sódio para reação e conversão do sulfeto em sulfato de sódio e hidrogênio.

Como o sistema de limpeza do gás é de extrema importância para o acoplamento do gaseificador e do ciclo combinado, a remoção de enxofre dos produtos de combustão é facilmente conseguida através de um lavador de gases e do uso de torre de limpeza com CO₂.

De acordo com cálculos de equilíbrio químico e experiências realizadas, a remoção de enxofre antes do estágio de gaseificação se faz necessária, indicando que a solução para o problema está em desenvolvimento, principalmente utilizando a experiência adquirida com outros sistemas, como os de gaseificação de carvão (Salmenoja, 1993).

3.2 – Conceitos de sistemas de cogeração

Nas unidades de cogeração, a transferência de calor e a realização de trabalho ocorrem a partir da queima de um único combustível, com a recuperação de parte do calor rejeitado, qualquer que seja o ciclo termodinâmico empregado. Assim, trata-se de um processo de geração de energia mais eficiente do que simplesmente a geração de energia elétrica, pois a partir da cogeração são obtidos dois produtos (Velásquez, 2000).

Os primeiros sistemas de cogeração apareceram no começo do século XX quando o fornecimento de energia elétrica pelas grandes centrais ainda era raro, o que obrigava aos consumidores de médio e grande porte gerar toda energia elétrica necessária em seus processos de produção. Essa situação perdurou até a década de 40 fazendo com que os sistemas de cogeração representassem 50% da produção de energia elétrica dos EUA.

Com a proliferação das grandes centrais, a energia elétrica tornou-se barata e abundante, fazendo com que os sistemas de cogeração perdessem importância. Tal impacto resultou que no início da década de 70, a energia elétrica gerada por sistemas de cogeração caísse para 3% da produção elétrica norte-americana.

No entanto esse quadro mudou com o primeiro choque do petróleo em 1973 e foi reforçado com o segundo choque em 1978. Diversos países criaram programas para reduzir o consumo e a dependência do petróleo importado.

O sistema de cogeração apresenta inúmeras vantagens, dentre elas as altas eficiências globais de conversão térmica (75 a 90 %), que são muito superiores ao índice de geração térmica convencional. Esses sistemas apresentam vantagens em termos ambientais, além da garantia de fornecimento com a utilização, inclusive, de rejeitos e subprodutos do processo. Por outro lado, existem alguns inconvenientes tais como: rentabilidades em muitos casos duvidosas, confiabilidade não garantida e motivação relativamente limitada, devido aos elevados níveis de investimento e do tempo de retorno (Velásquez, 2000).

Sistemas de potência a vapor ou a gás desenvolvem potência mecânica e elétrica de uma fonte de energia química ou de origem nuclear. Em sistemas a vapor, o fluido de trabalho geralmente é a água.

A produção de energia a partir de um ciclo a vapor é mais comumente usada através do ciclo de Rankine. Neste processo, parte do vapor é extraído da turbina a uma pressão intermediária, indo para o processo, e o restante expande na turbina até a pressão do condensador.

Na indústria de papel e celulose é muito utilizado o ciclo CEST (*Condensing Extraction Steam Turbine Cycle*), no qual parte do vapor é extraído da turbina em várias pressões intermediárias indo para o processo e o restante retornando ao condensador. Esse

processo possui uma caldeira de recuperação, uma de biomassa, no qual o vapor dessas caldeiras é encaminhado para a turbina.

O ciclo combinado é baseado na junção de dois ciclos de potência, o ciclo Brayton e o Rankine conjuntamente. Neste tipo de arranjo, o calor liberado por um ciclo é usado parcialmente ou totalmente como entrada de calor para o outro ciclo. No caso de geração de energia elétrica, através do ciclo combinado gás-vapor (Brayton-Rankine), os gases de exaustão da turbina a gás estão numa temperatura relativamente alta, normalmente entre 450 e 550°C (ANEEL, 2006).

Deste modo, o fluxo de gás quente pode ser utilizado numa caldeira de recuperação de calor para geração de vapor (*Heat Recovery Steam Generator - HRSG*), que serve como fluido de trabalho para o acionamento de uma turbina a vapor, gerando um adicional de energia. Portanto, o ciclo combinado tem uma eficiência térmica maior que a dos ciclos Rankine e Brayton separadamente.

O rendimento térmico é a relação entre a potência total líquida produzida na turbina a gás e turbina a vapor, descontando as energias das bombas e compressor e a energia disponível no combustível, alimentado no combustor. Os ciclos combinados representam a tecnologia de maior eficiência térmica em operação atualmente (Velásquez, 2000).

3.3 - Descrição do ciclo a gás e ciclo de Rankine

O ciclo Brayton vem se tornando um sistema muito utilizado para geração de energia. Neste tipo de máquina o ar atmosférico é continuamente succionado pelo compressor, onde é comprimido para uma alta pressão. O ar comprimido entra na câmara de combustão, onde é misturado ao combustível e ocorre a combustão, resultando em gases com alta temperatura e pressão (ANEEL, 2006).

Os gases provenientes da combustão se expandem através da turbina e descarregam na atmosfera. Parte do trabalho desenvolvido pela turbina é usado para acionar o compressor, o restante é utilizado para acionar um gerador elétrico ou um dispositivo mecânico.

Geralmente, a turbina e o compressor estão montados num eixo comum de tal forma que o trabalho necessário para a compressão do ar é obtido através do trabalho de expansão dos gases na turbina.

As turbinas a gás diferem das turbinas a vapor pelo fato de utilizarem os gases provenientes do combustor. No sistema de gaseificação proposto, o ciclo de Brayton é composto por uma câmara de combustão, dois compressores, duas turbinas, um resfriador de ar e um gerador. Na Figura 3.1 está representado o ciclo de gás acoplado com o sistema de gaseificação.

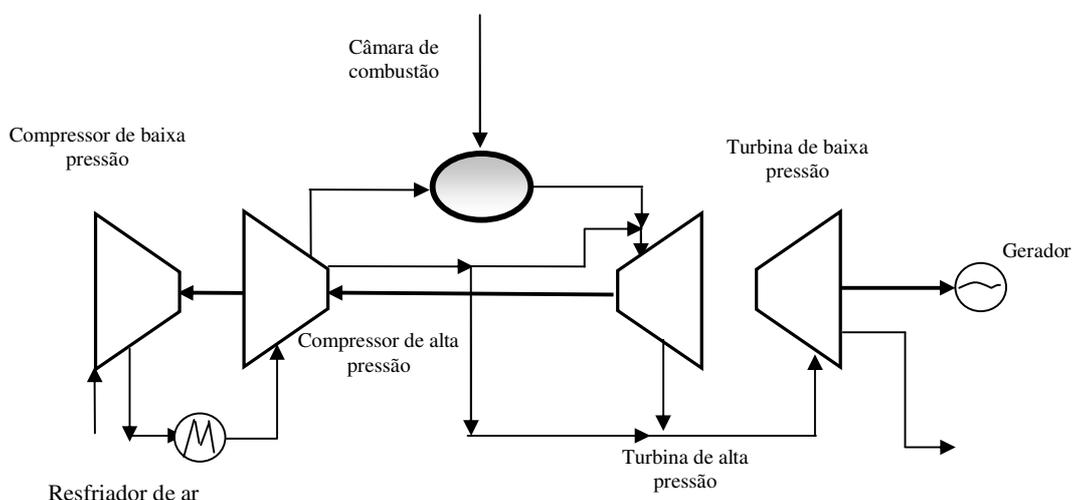


Figura 3.1 - Esquema do ciclo a gás acoplado com o sistema de gaseificação (Consonni *et al.*,1998).

A cogeração no ciclo Brayton é implementada através da adição de uma caldeira de recuperação de calor ao ciclo. Neste caso, os gases de exaustão da turbina são direcionados para a caldeira, de modo a gerar vapor. Este ciclo de cogeração é a tendência atual no Brasil, nas indústrias em que consumo de vapor é bastante elevado, como nas indústrias de papel e celulose e indústrias químicas.

No ciclo Rankine é utilizado o calor proveniente da combustão de combustíveis para geração de vapor em uma caldeira ou gerador de vapor. Portanto, a energia térmica acumulada em forma de calor pode ser utilizada para aquecimento, processos industriais e

para a geração de energia elétrica, acionando uma turbina a vapor acoplada a um gerador elétrico.

O rendimento térmico máximo que pode ser obtido na prática, com este processo, é de aproximadamente 30 a 35 %. Esse ciclo de cogeração permite a utilização de combustíveis mais baratos, como resíduos industriais, carvão, lenha, bagaço de cana e outros.

3.4 - Desenvolvimento da tecnologia de gaseificação do licor negro

Nestes últimos anos, intensos esforços têm sido realizados para desenvolver uma tecnologia de recuperação alternativa, baseada na gaseificação do licor negro, para complementar ou substituir o sistema de recuperação convencional.

As empresas Rockwell International Corporation e Champion International Corporation, durante o período de 1982 a 1988, desenvolveram um sistema no qual o licor negro era seco e pirolisado a partir do fluxo de gases quentes em contra-corrente. Neste processo havia a formação de material fundido, o qual ainda continha componentes que podiam ser gaseificados ao cair no fundo do reator, ocorrendo a conversão completa.

Um projeto piloto entrou em operação em 1982, com a capacidade de processar 6 toneladas por dia de licor negro, operando na faixa de 900 a 1000 °C e baixa pressão. Demonstrou conversão completa de carbono e conversão de enxofre superior a 95%.

Ocorreram problemas com a perda de calor no reator, no qual houve a necessidade de aumentar a relação ar/combustível, por consequência, o poder calorífico dos gases diminuiu, além da baixa conversão de enxofre. O projeto foi abandonado em 1985, desconhecendo-se o motivo (Whitty, 2005-b).

Um esquema do projeto do gaseificador desenvolvido pelas empresas Rockwell e Champion é demonstrado na Figura 3.2.

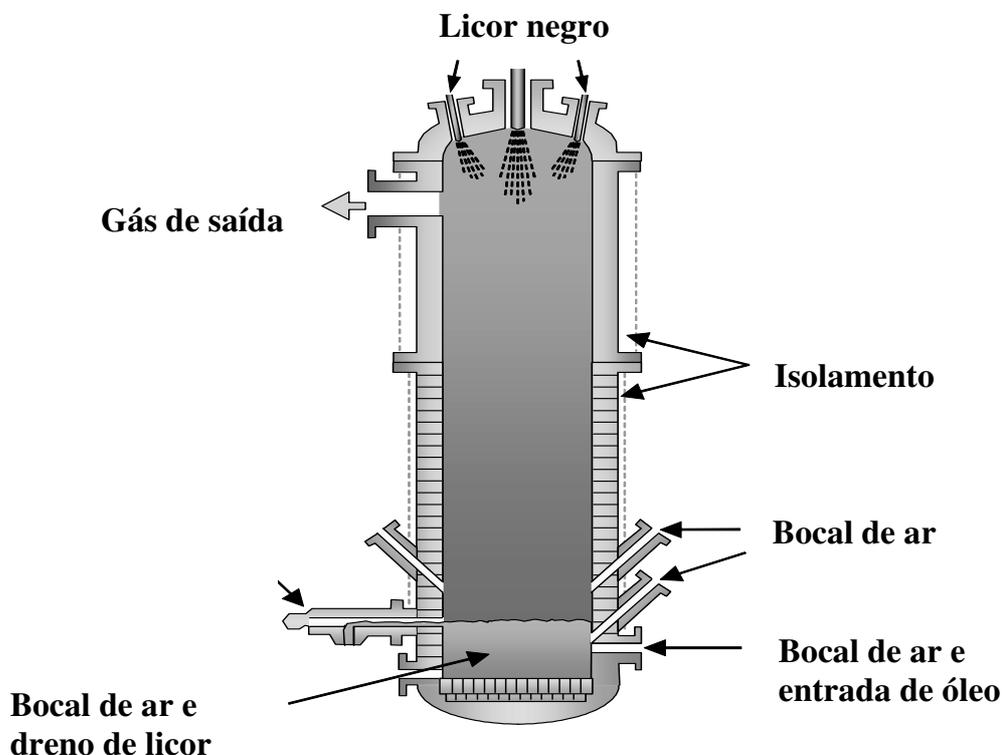


Figura 3.2 - Gaseificador da Champion e Rockwell (Whitty, 2005-b).

O Instituto de Pesquisas de Papel e Celulose da Suécia (*The Swedish Pulp and Paper Institute – STFI*) projetou um sistema de gaseificação de licor negro chamado NSP (*Ny Sodahus Process*), o qual operou em escala piloto entre 1983 a 1985. Esse sistema operava a partir da inserção de óleo combustível e licor negro em um ciclone inclinado, onde ocorria uma degradação térmica, pirólise, em um intervalo de temperatura de 950 a 1050 °C.

O gás combustível que reagia com ar na câmara posterior transferia calor em uma caldeira de recuperação. O equipamento, que operava com uma capacidade de 78 t/dia e apresentou problemas de corrosão no ciclone, está apresentado na Figura 3.3. O projeto foi abandonado em 1985 devido a dificuldades técnicas (como corrosão) e financeiras (Whitty, 2005-b).

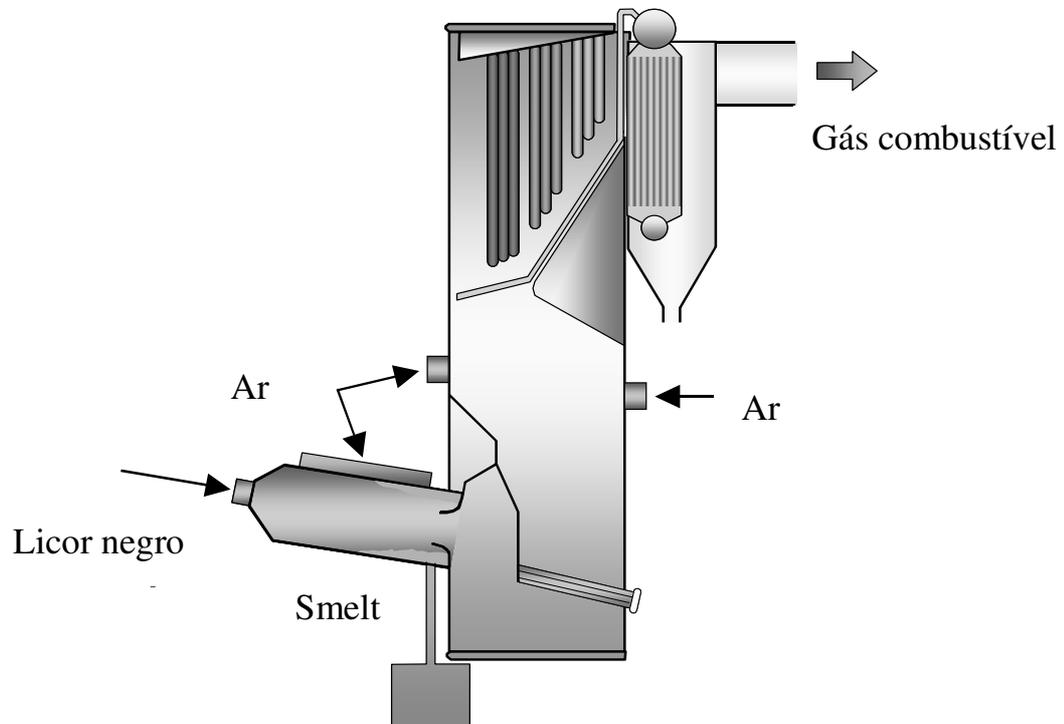


Figura 3.3 - Gaseificador NSP (Whitty, 2005-b).

A empresa finlandesa Tampella Power Inc. desenvolveu um gaseificador de licor negro em escala piloto com capacidade de processar 2,7 toneladas de sólido seco por dia e foi instalado na fábrica de celulose de Sunila, em Kotka, na Finlândia.

O sistema operava com temperatura entre 900 a 1000 °C. Os gases produzidos eram resfriados até 510 °C em um trocador de calor utilizado para pré-aquecer o ar de gaseificação até 400 °C. O sistema operava durante um período de 2 a 4 horas por dia, consumindo o equivalente a 441 kg/h de licor negro seco. O sistema apresentou uma eficiência entre 50 a 70%.

Este processo apresentou problemas de corrosão no ciclone devido ao seu contato com o “*smelt*” fundido, e em função desses problemas, o projeto foi abandonado em 1994 (Whitty, 2005-b).

O *Technical Research Center of Finland* (VTT) desenvolveu um gaseificador para trabalhar em alta temperatura, cerca de 1000 °C e baixa pressão. Foi instalado em 1992 na empresa de papel e celulose de Aänekoski na Finlândia. O sistema operou por apenas um ano e foi abandonado devido às falhas operacionais e falta de verba (Saviharju, 1993).

A Babcock & Wilcox projetou um gaseificador de leito fluidizado borbulhante, utilizando como agente oxidante o ar atmosférico com baixa pressão e temperatura. Quando o sistema começou a operar em escala piloto durante 1989 a 1998, apresentou queima incompleta de carbono e perda de calor no reator. Com relação a este panorama, o projeto foi abandonado em 1998, não sendo reproduzido em escala comercial (Dickinson e Verril, 1998).

Outro projeto foi desenvolvido pela ABB (*Asea Brown Boveri*), no período de 1989 a 1997. Era um leito fluidizado circulante que operava a uma temperatura de 700 °C usando como agente oxidante o oxigênio ou ar atmosférico.

A planta piloto operou com uma capacidade de processar 2,5 toneladas ao dia e apresentou bom desempenho, com a presença de menos de 1% de carbono não queimado e alta eficiência na redução de enxofre. A planta foi abandonada devido a alguns problemas como formação de aglomerados que prejudicavam a velocidade de fluidização, também, falta de recursos e perspectiva de mercado (Whitty, 2005-b).

A MTCI (*Manufacturing and Technology Conversion International, Inc*), em conjunto com TRI (*Thermochem Recovery International*), projetou um gaseificador em 2004, com temperatura de operação entre 580 e 620 °C, utilizando vapor como aquecimento indireto ao leito fluidizado borbulhante de partículas de carbonato de sódio.

Uma parte dos gases produzidos no gaseificador circula externamente a ele, com o intuito de gerar vapor necessário para o seu próprio consumo. O licor negro é injetado na forma de “spray” no leito ocorrendo a secagem e pirólise. Esse projeto ainda continua operando e em desenvolvimento (Whitty, 2005-b). Na Figura 3.4 está representado o gaseificador desenvolvido pela MTCI, o qual ainda se encontra em operação.

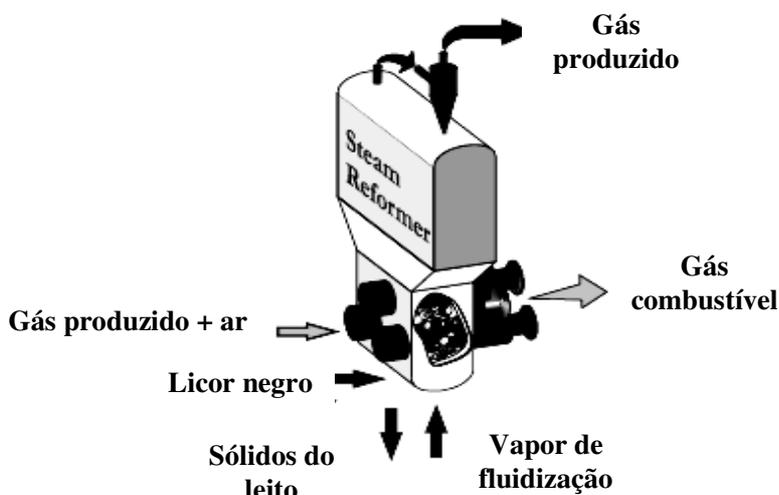


Figura 3.4 - Gaseificador da MTCI (Knox e Whitty, 2004).

Outro projeto em desenvolvimento é o da Chemrec, no qual foi projetado um gaseificador que opera a altas temperaturas, entre 950 e 1000 °C, elevadas pressões (cerca de 30 bar) e uma vazão de licor negro em torno de 600 toneladas ao dia. Apresentou uma alta taxa de conversão de carbono e eficiência térmica maior que 80% (Lindblom, 2003).

O projeto da Chemrec foi o primeiro sistema comercial de gaseificação de licor negro em operação, com capacidade de processar 72,5 toneladas/dia, instalado desde 1991 em Frövi, na Suécia. Inicialmente o processo apresentou problemas na manutenção do refratário, que foram solucionados. A quantidade de H₂S encontrado no gás na saída do lavador de gases está entre 200 – 700 ppm e a capacidade atual do sistema é de 250 toneladas por dia de licor negro seco (Gallego, 2004).

Esse Gaseificador é do tipo “*entrained flow*”, similar ao Gaseificador Texaco destinado à gaseificação de carvão. O material fundido é separado dos gases produzidos no “*quench*”, onde se dissolve formando o licor verde que é enviado para o setor de calcinação (Gallego, 2004).

Na Tabela 3.2 é mostrado o progresso ao longo dos anos dos sistemas de gaseificação, especificando a localidade e tipo de projeto da Chemrec.

Tabela 3.2 – Projetos em desenvolvimento da Chemrec (Stigsson *et al.*, 2006).

Localização	Ano	Capacidade (t/dia)	Pressão	Agente oxidante
Hoforts, (Suécia)	1987	3	atmosférica	ar
Frövi, (Suécia)	1991	100	atmosférica	ar
Skoghall, (Suécia)	1994	6	15 bar	ar
New Bern, (USA)	1996	330	atmosférica	ar
Skoghall, (Suécia)	1997	10	15 bar	oxigênio
Pitea, (Suécia)	2001	550	32 bar	oxigênio

Estes gaseificadores da Chemrec apresentam algumas vantagens, como o aumento da eficiência térmica e da produção de energia elétrica e também a eliminação dos riscos de explosão. Oferecem também alternativas para métodos diferentes de polpeamento, baixas emissões de NO_x e CO e um projeto compacto (Stigsson *et al.*, 2005). A Figura 3.5 apresenta o esquema do gaseificador Chemrec de alta pressão, cerca de 30 bar e altas temperaturas entre 950 e 1000 °C.

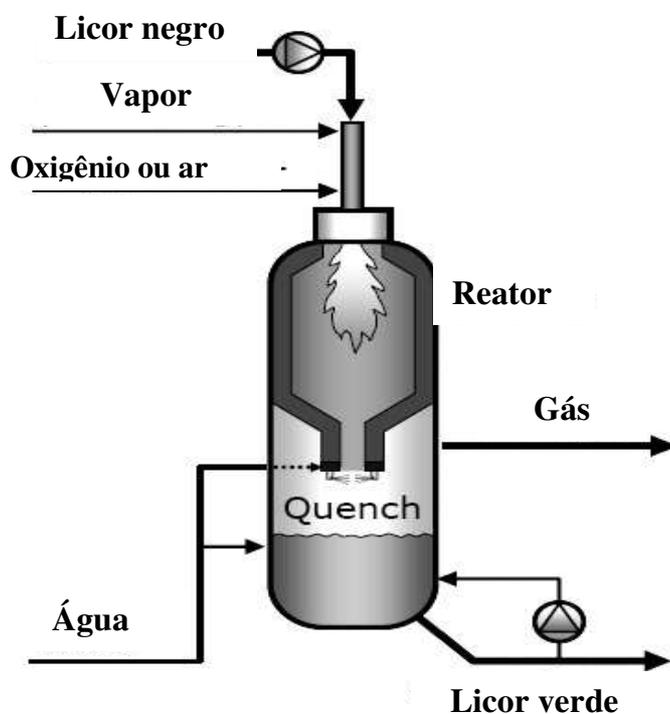


Figura 3.5 - Gaseificador da Chemrec (Knox *et al.*, 2004).

3.5 - Estudos realizados sobre a gaseificação de licor negro

Gallego (2004) avaliou diferentes configurações de ciclos, em que um programa computacional foi desenvolvido para modelar os equipamentos do ciclo de potência como o gaseificador, turbina a gás, caldeira de recuperação e turbina a vapor.

Consonni *et al.* (1998), realizaram um trabalho comparativo entre o sistema convencional de geração e quatro ciclos BLGCC (*Black Liquor Gasifier Combined Cycle*), analisando energética e exergeticamente as configurações.

Todos os sistemas foram utilizados em paralelo com caldeira de biomassa, a qual era utilizada somente quando a quantidade de vapor produzida na HRSG (*Heat Recovery Steam Generator*) não era suficiente para atender à demanda da fábrica.

O sistema com ar atmosférico a temperatura de 700 °C, segundo Consonni *et al.* (1998) e Gallego (2004), apresentou melhor desempenho em relação às outras configurações.

Segundo os autores, a configuração com ar atmosférico apresenta uma melhor eficiência termodinâmica, maior relação de trabalho produzido por quantidade de celulose e menor emissão por trabalho produzido, em relação aos demais cenários. Isso, motivado pelo menor consumo de energia dos equipamentos auxiliares existentes nesta configuração.

Marklund (2001) realizou uma simulação de um sistema de gaseificação de licor negro pressurizado, projetado pela Chemrec. Simulou através de CFD (“Computational Fluid Dynamics”), onde estudou os perfis de velocidade e de temperatura no interior do gaseificador.

Larson *et al.* (2000) realizaram um estudo econômico de um ciclo de gaseificação de licor negro, avaliando custos e benefícios comerciais comparando com o ciclo convencional (caldeira de recuperação).

Näsholm e Westermark (1997) fizeram uma comparação entre um sistema chamado IGCC (*Integrated Gasification Combined Cycle*) e um sistema híbrido que utiliza parte do gás produzido no gaseificador de licor negro para a queima em uma caldeira de vapor com ciclo de “Rankine” para geração de vapor.

Os sistemas híbridos e o IGCC indicaram o dobro de potência quando comparados com o ciclo convencional e uma eficiência em torno de 27,5%. Uma das maiores dificuldades encontradas pelos autores estão relacionadas com o sistema de limpeza de gás.

Larsson *et al.* (2005) realizaram um estudo de como as incertezas de dados termoquímicos podem influenciar em parâmetros de processos de combustão e gaseificação de licor negro, por modelos de equilíbrio químico. Foi concluído que as incertezas de diversos componentes-chaves têm efeitos significativos em modelos responsáveis pela combustão e gaseificação de licor negro.

Ihrén (1994) analisou e quantificou energeticamente o potencial de um sistema de cogeração de uma turbina a gás acoplado com um gaseificador de licor negro em comparação com um sistema convencional. Fez simulações no software ASPEN PLUS, em estado estacionário dos processos, com o intuito também de otimizar esses ciclos.

Seus cálculos indicaram a possibilidade da planta de gaseificação com ciclo integrado fornecer o dobro de energia, comparando com o sistema de recuperação convencional. Conclui-se também que ciclos alternativos têm uma reduzida complexidade na sua operação, uma diminuição nos custos como um todo, sendo assim muito atrativo para o mercado de papel e celulose.

Outros autores como Warnqvist *et al.* (1994) apresentaram resultados do estudo de modelos baseados em sistemas de gaseificação de licor negro. E indicaram também que há a possibilidade de atender a demanda da empresa na etapa energética, superando duas vezes mais o ciclo convencional.

Larson *et al.* (2003) estudaram as perspectivas, custos e benefícios para comercialização do ciclo de cogeração BLGCC (*Black Liquor Gasifier Combined Cycle*). Suas análises se basearam em duas configurações, um projeto de gaseificação com alta temperatura e outro a baixa temperatura. Fizeram um estudo também sobre as emissões de gases destes sistemas ao ambiente.

Segundo estes autores, este ciclo oferece uma tecnologia muito superior quando comparado ao sistema convencional, com melhoramento no que diz respeito a parte energética e emissão de gases.

Salmenoja (1993) avaliou o efeito da variação de parâmetros operacionais no gaseificador tais como a taxa ar-combustível, temperatura e pressão, objetivando otimizar o sistema e produzir um gás mais adequado para a câmara de combustão e turbinas. Utilizou um programa chamado SOLGASMIX para cálculos de equilíbrio químico destinado a avaliar o processo em diferentes configurações.

Harvey e Facchini (2004) estudaram o desempenho de ciclo BLGCC utilizando duas configurações: uma modelagem do sistema realizada fora do ponto de projeto da turbina e outra configuração, assumindo as características de projeto da turbina.

Concluíram, pelas simulações que a consideração da turbina fora do ponto de projeto apresentou melhores resultados, apontando que a escolha da turbina a partir da vazão de combustível e temperatura dos gases pode ser uma metodologia relativamente considerável para um projeto de sistemas de gaseificação com ciclo de potência.

Berglin e Berntsson (1998) analisaram um sistema de gaseificação de licor negro através da análise pinch utilizando um software chamado ProPI e também simulou o processo através do simulador comercial HYSYS. Admitiu que os gases na saída do gaseificador alcançam o equilíbrio químico. Seus resultados mostraram que sistemas de gaseificação de licor negro pressurizados geram quase o dobro da eletricidade em relação aos sistemas convencionais.

Chen *et al.* (2003) desenvolveram um trabalho com o intuito de modelar um gaseificador de licor negro borbulhante, no que diz respeito ao estudo da hidrodinâmica das bolhas ao longo do reator. Este trabalho ajudou no progresso de obtenção de dados para diferentes condições operacionais em escala laboratorial, devido à falta de dados na literatura.

Whitty (1997) realizou um estudo experimental sobre gaseificação de licor negro pressurizado. A combustão do licor negro dentro do reator ocorre em três estágios: secagem do licor, isso quando ele é inserido no reator, pirólise da partícula, onde a matéria orgânica começa a se degradar e o estágio final as espécies orgânicas se convertem em gases, este estágio é chamado de reações de gaseificação.

Os resultados deste estudo mostraram uma forte dependência da taxa das reações de gaseificação com altas pressões. Elevando-se a pressão, a eficiência das reações de gaseificação aumentava.

Hupa *et al.* (1995) estudaram a cinética do último estágio de combustão, o de reações de gaseificação, em escala laboratorial em um reator termogravimétrico. O intervalo de temperatura utilizado foi de 600 a 675 °C e pressão de 10 a 30 bar.

Eles variaram a temperatura, pressão total, pressões parciais de hidrogênio, água e monóxido de carbono. Concluíram que a taxa de gaseificação aumenta com a elevação da temperatura e pressão parcial de água. A pressão de hidrogênio se manteve relativamente baixa, mantendo-se a pressão parcial de CO igual a zero.

Arauzo *et al.* (2003), caracterizaram as propriedades da partícula de licor negro na fase de gaseificação. Avaliaram também a dependência com a temperatura e a composição do gás. Essa caracterização foi feita experimentalmente em um reator de bolhas, com a temperatura variando no intervalo de 500 a 900°C.

Seus resultados demonstraram que a temperatura do reator influencia fortemente no tamanho das partículas de licor negro no momento da gaseificação. O aumento das partículas do licor cresce com o aumento da temperatura. Para o tempo mínimo requerido para o crescimento máximo foi utilizado ar atmosférico como agente oxidante do combustível.

Frederick *et al.* (1993) estudaram a pirólise de um gaseificador de licor negro pressurizado, no qual enfocaram um estudo termodinâmico e cinético. Calcularam o rendimento de conversão do carbono, variando a temperatura, pressão e relação ar/combustível (A/C). Também, fizeram testes, verificando a quantidade de sódio e enxofre nos gases de saída, verificando os mesmos parâmetros mencionados.

Alguns resultados do seu trabalho são apresentados nas tabelas a seguir, nas quais é mostrado o rendimento de conversão de carbono, porcentagem de sódio e enxofre do gás de saída no gaseificador em função da temperatura.

Na Tabela 3.3 é apresentada a taxa de conversão de carbono, isto é, uma parte do carbono que é encontrado no gás de saída do gaseificador, em função da temperatura do sistema, utilizando pressões de 1 e 20 bar e relação ar/combustível de 0 e 0,3.

Tabela 3.3 - Conversão de carbono à pressão de 1 bar (Frederick *et al.* 1993).

Pressão (bar)	1		20	
	% conversão de carbono (A/C=0)	% conversão de carbono (A/C=0,3)	% conversão de carbono (A/C=0)	% conversão de carbono (A/C=0,3)
600	38	75	38	62
800	52	100	42	85
1000	58	100	52	100
1200	70	100	57	100
1400	70	100	68	100

Com isso verificaram que esse rendimento tem uma dependência maior da pressão que os outros parâmetros e uma maior relação A/C aumenta a conversão de carbono. Na Tabela 3.4 é mostrada a porcentagem de sódio no gás do gaseificador, em função da temperatura do sistema, utilizando uma pressão de 1 e 20 bar e relação ar combustível de 0 e 0,3.

Tabela 3.4 – Porcentagem de sódio nos gases de saída do gaseificador (Frederick *et al.* 1993).

Pressão (bar)	1		20	
	% sódio no gás (A/C=0)	% sódio no gás (A/C=0,3)	% sódio no gás (A/C=0)	% sódio no gás (A/C=0,3)
700	0,01	0,01	0,01	0,01
900	0,02	0,01	0,01	0,01
1100	0,70	0,06	0,01	0,01
1300	0,72	0,55	0,12	0,03
1500	0,80	0,92	0,70	0,12

Perceberam que a porcentagem de sódio tem uma maior quantidade no gás, quando a pressão é atmosférica e tendo uma dependência maior com a relação A/C. Na Tabela 3.5 é mostrada a porcentagem de enxofre no gás do gaseificador.

Tabela 3.5 – Porcentagem de enxofre (S) nos gases de saída do gaseificador (Frederick *et al.* 1993).

Pressão (bar)	1		20	
	% S no gás			
	(A/C=0)	(A/C=0,3)	(A/C=0)	(A/C=0,3)
600	60	77	100	100
800	0	0	35	38
1000	0	0	1	3
1200	0	0	0	1

Assim perceberam que a taxa de volatilização de enxofre não é afetada pela relação ar/combustível. A temperaturas baixas, abaixo do ponto de fusão dos sais, o enxofre está presente quase que totalmente no gás como sulfeto de hidrogênio, e na fase sólida como um pouco de sulfeto de sódio.

Na Tabela 3.6 é apresentado um resumo dos estudos realizados sobre a gaseificação de licor negro ao longo dos anos.

Tabela 3.6 – Estudos desenvolvidos sobre a gaseificação de licor negro.

Autores/ano	Experimental	Simulação computacional	Tipo de gaseificador	Síntese do estudo
Frederick <i>et al.</i> (1993)	Sim	Não	Pressurizado	Cálculo do rendimento de conversão do carbono, e quantificação de sódio e enxofre nos gases de saída.
Salmenoja (1993)	Não	Sim	Atmosférico	Utilização do SOLGASMIX para cálculos de equilíbrio químico.
Ihrén (1994)	Não	Sim	Atmosférico	Utilização do software ASPEN PLUS para simulação e otimização do ciclo.
Warnqvist <i>et al.</i> (1994)	Não	Sim	Atmosférico	Estudo de modelos baseados em sistemas de gaseificação de licor negro.

Tabela 3.6 – Estudos desenvolvidos sobre a gaseificação de licor negro (continuação).

Hupa <i>et al.</i> (1995)	Sim	Não	Pressurizado	Estudo da cinética do último estágio de combustão (reações de gaseificação).
Whitty (1997)	Sim	Não	Pressurizado	Estudo da cinética das reações de gaseificação com altas pressões.
Näsholm e Westermarck (1997)	Não	Sim	Pressurizado	Estudo comparativo entre um sistema chamado IGCC (<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i>) e um sistema híbrido.
Consonni <i>et al.</i> (1998)	Não	Sim	Atmosférico e pressurizado	Trabalho comparativo entre o sistema convencional de geração e quatro ciclos de gaseificação com ciclos combinados.
Berglin e Berntsson (1998)	Não	Sim	Atmosférico e Pressurizado	Simulação de um sistema de gaseificação de licor negro através da Tecnologia Pinch e utilização do simulador comercial HYSYS.
Larson <i>et al.</i> (2000)	Não	Sim	Atmosférico e Pressurizado	Realização de um estudo econômico em um ciclo de gaseificação de licor negro.
Marklund (2001)	Não	Sim	Pressurizado	Simulação de um sistema de gaseificação de licor negro pressurizado projetado pela Chemrec através de CFD (<i>Computational Fluid Dynamics</i>).
Arauzo <i>et al.</i> (2003)	Sim	Não	Atmosférico	Caracterização das propriedades da partícula de licor negro na fase de reações de gaseificação.
Chen <i>et al.</i> (2003)	Sim	Não	Pressurizado	Modelagem de um gaseificador de licor negro borbulhante, no que diz respeito ao estudo da hidrodinâmica das bolhas ao longo do reator.

Tabela 3.6 – Estudos desenvolvidos sobre a gaseificação de licor negro (continuação).

Larson <i>et al.</i> (2003)	Não	Sim	Pressurizado e atmosférico	Estudo econômico e perspectivas para comercialização do ciclo de gaseificação.
Gallego (2004)	Não	Sim	Pressurizado e atmosférico	Desenvolvimento de uma análise exergética, utilizando as propriedades do licor negro de pinho.
Harvey e Facchini (2004)	Não	Sim	Pressurizado	Comparação de desempenho de ciclo BLGCC utilizando uma modelagem do sistema realizada fora do projeto da turbina.
Larsson <i>et al.</i> (2005)	Sim	Não	Pressurizado	Estudo de dados termoquímicos em processos de combustão e gaseificação de licor negro, por modelos de equilíbrio químico.

3.6 - Conclusões

Puderam-se observar nesse capítulo os esforços realizados ao longo dos últimos anos para contribuir com o desenvolvimento e aprimoramento de uma tecnologia alternativa de geração de energia para a indústria de papel e celulose.

A gaseificação de licor negro é uma tecnologia ainda incipiente e relativamente nova, assim essa dissertação visa a contribuir no estudo desses sistemas alternativos de geração de energia.

Assim, esta dissertação se baseou em um projeto da ABB (*Asea Brown Boverly*), e nos artigos de Consonni *et al.* (1998) e Gallego (2004). Segundo estes autores, que estudaram várias configurações de ciclos, a configuração do gaseificador operando com ar atmosférico e baixas temperaturas apresentou melhor desempenho energético e exergético e apresentou também melhor relação de trabalho produzido por quantidade de celulose.

Essa afirmação se deve ao menor consumo de energia dos equipamentos auxiliares, melhor desempenho da turbina a gás e pelo poder calorífico do gás utilizado na turbina.

Porém, esses trabalhos relatam uma análise do ciclo utilizando como matéria-prima o licor negro de pinho. Como nas indústrias nacionais o licor utilizado é proveniente do processamento de madeiras de eucalipto, torna-se importante avaliar o desempenho de ciclos de cogeração que utilizam gases provenientes de um gaseificador de licor negro de eucalipto. Porém não se dispõe desses dados. Sendo assim, optou-se por investigar a influência da composição desses gases provenientes do gaseificador sobre as perdas exergéticas no ciclo, estabelecendo assim uma metodologia para análise. Uma vez disponíveis os dados necessários, a utilização dessa metodologia permite avaliar se o licor negro de eucalipto gera um produto gasoso que tem uma composição mais adequada para ser usado no ciclo de cogeração do que o gerado pelo licor de pinho. Assim, esta dissertação busca contribuir com as pesquisas de gaseificação através de uma análise exergética do processo utilizando diferentes composições dos gases do gaseificador.

Outra dificuldade observada nos estudos realizados é sobre a composição dos gases na saída do gaseificador. A maioria dos autores admite que o processo atinge o equilíbrio químico. Eles relatam em seus trabalhos que a justificativa dessa hipótese é que quando se trabalha com temperaturas elevadas e existe a presença de elementos como o sódio e potássio que funcionam como catalisadores da reação de gaseificação, os resultados encontrados nos experimentos são próximos aos valores no equilíbrio químico. Assim, este trabalho também mostra um estudo sobre o equilíbrio químico no processo de gaseificação de licor negro, utilizando métodos para determinar a composição dos gases em processos de combustão.

Nos próximos capítulos dessa dissertação será descrito o desenvolvimento deste trabalho, apresentando as simulações realizadas no processo de cogeração através do simulador comercial HYSYS 2.2©, também um estudo do equilíbrio químico no combustor e como foco principal, a análise exergética do processo, verificando as irreversibilidades no ciclo utilizando composições diferentes baseadas na literatura.

4 - MODELAGEM DO CICLO DE COGERAÇÃO E ANÁLISE EXERGÉTICA

4.1 – Introdução

Esse trabalho de pesquisa, conforme mencionado anteriormente, tem como objetivo contribuir para o estudo de avaliação da viabilidade técnica de implantação de um sistema de gaseificação de licor negro, através de uma análise termodinâmica do processo de cogeração, utilizando balanços exérgicos e avaliando a influência da composição dos gases efluentes do gaseificador sobre as perdas exérgicas do processo.

Dentre vários trabalhos analisados da literatura, que abordavam ciclos de cogeração com gaseificação de licor negro, optou-se por adotar os trabalhos de Consonni *et al.* (1998) e Gallego (2004), os quais estudaram a simulação usando três configurações diferentes de sistemas de cogeração para três gaseificadores com características operacionais distintas: ar a 200 kPa e 700 °C; ar a 2500 kPa e 950 °C e oxigênio a 2500 kPa e faixa de 1000 a 1400 °C.

Dessas três configurações de gaseificadores estudadas por estes autores, as quais tiveram seu desempenho comparado com o ciclo convencional com caldeira de recuperação Tomlinson, foi selecionada para ser estudada detalhadamente neste trabalho a que utilizou o gaseificador operando a 200 kPa e 700 °C, por ter sido esta a configuração que apresentou melhor eficiência termodinâmica (análise de Primeira e Segunda Lei), maior relação trabalho produzido por quantidade de celulose e menor emissão de poluentes por trabalho produzido.

Assim, utilizando uma configuração já considerada otimizada em relação às demais, foi realizado nesse trabalho um estudo para avaliar a influência da composição dos gases gerados no gaseificador, utilizados no ciclo de cogeração, sendo que eles dependem da composição do licor negro utilizado e das condições operacionais do gaseificador. A influência desses gases é analisada avaliando-se as perdas exérgicas existentes no ciclo selecionado.

4.2 – Descrição do ciclo de cogeração

Nesse item será descrito o ciclo de cogeração utilizado e as hipóteses adotadas no desenvolvimento da modelagem e simulação do mesmo, a qual foi realizada utilizando o simulador comercial HYSYS© versão 2.2 da Hyprotech.

4.2.1 - Descrição do fluxograma utilizado

Como foi mencionado anteriormente, foi utilizado um ciclo de gaseificação otimizado por Consonni *et al.* (1998) e Gallego (2004) operando com ar atmosférico a 200 kPa de pressão e temperatura de 700 °C.

Gallego (2004) apresenta os dados de temperatura, pressão e composição das linhas do ciclo. Numa primeira tentativa de simular este ciclo verificaram-se algumas divergências dos valores apresentados por Gallego, sendo impossível reproduzir exatamente todos os dados. A simulação foi verificada cuidadosamente e concluiu-se que alguns dados apresentados por este autor estavam realmente incoerentes com relação ao fechamento do balanço de massa e energia. Sendo assim, procurou-se realizar uma simulação coerente, reproduzindo ao máximo possível os dados da literatura. Para os que não puderam ser reproduzidos foram adotadas hipóteses aceitáveis, visando fechar coerentemente os balanços em cada equipamento do ciclo. A seguir é apresentada uma descrição detalhada de todo o fluxograma do sistema de cogeração, sendo que os números entre colchetes representam as linhas de processo. A Figura 4.1 apresenta este fluxograma e suas linhas numeradas.

O fluxograma é composto por um gaseificador onde ocorre a entrada de licor negro [1] a 115 °C e 200 kPa e ar [2] a 272 °C e 223 kPa, oriundo do pré-aquecedor. As correntes de saída desse equipamento são smelt a 427 °C e 200 kPa [3] e os gases [4] a 700 °C e 200 kPa. Esses gases do gaseificador são encaminhados para um evaporador de alta pressão, onde eles trocam calor com as correntes [43] a 276 °C e 6000 kPa e [42] a 278 °C e 6000 kPa, sendo essas correntes constituídas de água.

Em seguida ocorre a entrada dos gases no pré-aquecedor [5] a 282 °C e 196 kPa e trocam energia com um fluxo de ar [6] a 115 °C e 228 kPa vindo de um compressor, sendo alimentado por um corrente de ar [66] a uma temperatura de 15 °C e pressão de 101 kPa.

O fluxo de gás [7] a 204 °C e 192 kPa segue para um outro equipamento denominado evaporador de baixa pressão, no qual ocorre uma troca térmica com uma corrente de água que entra [8] a 51 °C e 400 kPa e sai [9] a 148 °C a 400 kPa, gerando uma corrente [10] de gases resfriados a 104 °C e 188 kPa, a qual é encaminhada para um aquecedor de água. Nesse aquecedor uma corrente de entrada de água [11] a 90 °C e 400 kPa resfria o fluxo oriundo do gaseificador gerando uma corrente de saída de água [12] a 91 °C e 400 kPa e uma corrente de saída de gases [13] a 100 °C e 184 kPa. Nesse mesmo equipamento há uma corrente [73] para retirada de água que possa condensar da corrente gasosa.

A corrente [13] é direcionada a uma coluna de absorção (“scrubber”) que tem como objetivo a remoção de H₂S da corrente do processo utilizando água [14] a 15 °C e 184 kPa com uma vazão de 123 kg/s em contracorrente com o gás. A corrente de fundo do “scrubber” [15] contém uma solução aquosa de ácido sulfídrico e monóxido de carbono a uma temperatura de 57 °C e a corrente de topo [16], gás livre de H₂S a 110 °C e 181 kPa é levada para o resfriador de gás a baixa temperatura, onde ocorre troca térmica com uma corrente de água que entra [17] a 15 °C e 400 kPa e sai [18] a 58 °C e 400 kPa.

Em seguida, a corrente [20] a 63 °C e 177 kPa passa em um compressor com “intercooler”, onde além de comprimir os gases, também ocorre a troca de calor com as correntes [23] a 15 °C e 400 kPa e [24] a 65 °C e mesma pressão de [23]. Ainda nesse equipamento, ocorre uma retirada parcial de água [22] com uma vazão de 6,4 kg/s.

Os gases comprimidos [25] a 95 °C e 2061 kPa passam por mais um trocador de calor, chamado de pré-aquecedor de gases, no qual o fluido quente é a corrente de smelt [3], já mencionada, saindo do pré-aquecedor [26] a 120 °C e 200 kPa.

Os gases de saída do pré-aquecedor [27] a 208 °C e 2020 kPa, entram em uma câmara de combustão juntamente com o ar. Este fluxo tem o seu início na corrente [28] a 15 °C, 101 kPa e vazão de 254 kg/s, ocorrendo a entrada de ar no ciclo, especificamente, no compressor de baixa pressão.

Logo após, o fluxo de ar [29] a 242 °C e 662 kPa é encaminhado a um compressor de alta pressão. Esse equipamento apresenta duas extrações, as correntes [31] e [32]. Esta última tem uma pressão de 1698 kPa e 411 °C de temperatura, sendo esta corrente inserida no combustor.

A segunda corrente que é extraída do compressor de alta pressão [31] tem os mesmos valores de pressão e temperatura que o fluxo [32]. Essa corrente é dividida em duas outras, [33] e [34]. Esta última apresenta as condições de pressão e temperatura de [31] e [32], sendo misturada com o fluxo de saída do combustor [35] a 1335 °C e 1664 kPa. A corrente [33] é encaminhada para ser misturada à corrente [37] que sai da turbina de alta pressão.

A mistura de [34] e [35] resulta na corrente [36] a 1272 °C e 1664 kPa, a qual alimenta a turbina de alta pressão. Esse equipamento produz trabalho que é enviado para os compressores do ciclo. O fluxo de saída da turbina de alta [37], se mistura com a corrente [33], como mencionado anteriormente, formando a linha [38] a 1035 °C e 706 kPa. Esta linha é a corrente de entrada na turbina de baixa pressão, que produz potência para o gerador de energia elétrica.

A linha [40] a 685 °C e 104 kPa, logo após a saída da turbina de baixa, encaminha-se para a HRSG, ocorrendo trocas de calor com as linhas [42] e [43] já comentadas anteriormente e a linha [41] a 92 °C e 6000 kPa, contendo somente água, que é vaporizada e enviada [46] para uma turbina a vapor. Uma corrente gasosa [45] deixa esse equipamento a 189 °C e 104 kPa, sendo enviada para o sistema de biomassa da planta.

Na HRSG, a corrente [44] contendo água é descartada do processo a uma vazão de 1,09 kg/s. O próximo equipamento é a turbina a vapor que recebe vapor [46] a 450 °C e 6000 kPa e também, se necessário, vapor da caldeira de biomassa [47].

A turbina a vapor gera potência para um gerador e também apresenta duas extrações. A primeira é a linha de média pressão [48] a 230 °C e 1007 kPa que é misturada com a corrente [49] contendo água a 15 °C e 1000 kPa, gerando a corrente [50], a qual é enviada para o processo. A segunda extração corresponde à linha de baixa pressão [52] a 146 °C e 400 kPa, também ocorrendo a mistura com uma corrente de água [53] a 144 °C e 400 kPa, gerando a corrente [54], que também é direcionada ao processo.

Em relação ao sistema de biomassa acoplado ao processo de gaseificação, esse somente é utilizado caso a energia requerida pela fábrica seja maior que a produzida pelo sistema de cogeração.

Assim, a corrente gasosa [45], que deixa a HRSG é encaminhada para um pré-aquecedor de ar, o qual tem o objetivo de aquecer a corrente de ar [58] vinda do soprador a 22 °C e 107 kPa. Os gases de saída do equipamento são descartados para a atmosfera e o ar aquecido [59] a 120 °C e 105 kPa é direcionado à caldeira de biomassa.

Nessa caldeira ocorre a entrada do ar aquecido e também a entrada de biomassa (cavacos) [60] a uma vazão de 14,51 kg/s. Nesses equipamentos são gerados gases na linha [62] a 191 °C e 102 kPa, que são direcionados a um soprador que os retira do processo. Ocorre uma entrada de água nesse equipamento [61] a 92 °C e 6000 kPa, gerando vapor superaquecido, sendo extraído na linha [47] a 450 °C e 6000 kPa e direcionado para a turbina a vapor.

Na Tabela 4.1 são apresentados os dados e a descrição de todas as correntes do processo de cogeração ilustrado na Figura 4.1.

Tabela 4.1 – Propriedades das correntes do sistema de cogeração.

Correntes	Descrição	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão (kg/s)
1	Entrada de licor negro no gaseificador	115	200	34,24
2	Entrada de ar no gaseificador	272	223	42,88
3	Entrada no trocador gás-sólido	427	200	11,82
4	Entrada de gases no evaporador de alta pressão	700	200	65,3
5	Entrada dos gases no pré-aquecedor	282	196	65,3
6	Entrada de ar no pré-aquecedor	115	228	42,88
7	Entrada de gases no evaporador de baixa pressão	204	192	65,3
8	Entrada de condensado no evaporador de baixa pressão	51	400	3,42
9	Entrada de água no misturado de baixa pressão	148	400	3,42

Tabela 4.1 – Propriedades das correntes do sistema de cogeração (continuação).

10	Entrada de gases no aquecedor de água	104	188	65,3
11	Entrada do condensado no aquecedor	90	400	93,13
12	Entrada de condensado na bomba de água	91	400	92,48
13	Entrada de gases no scrubber	100	184	65,3
14	Entrada de água no scrubber	15	184	123,72
15	Descarga no fundo do scrubber	57	235	125,89
16	Entrada de gases no condensador	110	181	63,14
17	Entrada de água de resfriamento no condensador	15	400	21,33
18	Saída de água de resfriamento do condensador	58	400	21,33
19	Água retirada do condensador	30	177	0
20	Entrada de gases no compressor-intercooler	63	177	63,14
21	Potência para o compressor-intercooler	-----	-----	-----
22	Água retirada do compressor-intercooler	25	2061	6,4
23	Entrada da água de resfriamento no compressor com intercooler	15	400	196,82
24	Saída da água de resfriamento do compressor com intercooler	65	400	196,82
25	Entrada de gases no trocador gás-sólido	95	2061	56,74
26	Saída de smelt no trocador gás-sólido	120	200	11,82
27	Entrada de gás na câmara de combustão	208	2020	56,74
28	Entrada de ar no compressor de baixa pressão	15	101	154
29	Entrada de ar no resfriador do ciclo a gás	246	662	154
30	Entrada de ar no compressor de alta pressão	246	662	154
31	Ar de resfriamento dos bocais e palhetas	411	1698	17,19

Tabela 4.1 – Propriedades das correntes do sistema de cogeração (continuação).

32	Entrada do ar na câmara de combustão	411	1698	136,81
33	Ar de resfriamento para a turbina de baixa pressão	411	1698	0,96
34	Ar de resfriamento para a turbina de alta pressão	411	1698	16,23
35	Saída de gases da câmara de combustão	1335	1664	193,56
36	Entrada de gases na turbina de alta pressão	1272	1664	209,78
37	Saída de gases da turbina de alta pressão	1037	706	209,78
38	Entrada de gases na turbina de baixa pressão	1035	706	210,74
39	Potência gerada pela turbina	-----	-----	-----
40	Entrada de gases no HRSG	685	104	210,74
41	Entrada de água no HRSG	92	6000	54,32
42	Entrada de água no superaquecedor do HRSG	278	6000	24,96
43	Entrada de água no trocador evaporador de alta pressão	276	6000	24,96
44	Purga da caldeira do HRSG	450	6000	1,09
45	Entrada de gases de combustão no aquecedor da caldeira de biomassa	189	104	210,40
46	Saída de vapor do HRSG	450	6000	53,23
47	Saída de vapor da caldeira de biomassa	450	6000	38,04
48	Entrada de vapor no misturador de média pressão	230	1007	51,03
50	Saída-misturador de média pressão	201	1000	52,08
49	Entrada de água no misturador de média pressão	15	1000	1,06
51	Potência gerada pela turbina a vapor	-----	-----	-----
52	Entrada de condensado no misturador de baixa pressão	146	400	40,24
53	Água de reposição no misturador de baixa pressão	144	400	24,46

Tabela 4.1 – Propriedades das correntes do sistema de cogeração (continuação).

54	Saída de vapor do misturador de baixa pressão	144	400	64,71
55	Saída de gases do pré-aquecedor de ar da caldeira de biomassa	94	100	211,03
56	Entrada de ar ventilador - caldeira de biomassa	15	101	58,63
57	Potência para o ventilador de ar (caldeira)	-----	-----	-----
58	Entrada de ar no pré-aquecedor de ar da caldeira de biomassa	22	107	58,63
59	Entrada de ar na caldeira de biomassa	120	105	58,63
60	Entrada de biomassa na caldeira de biomassa	15	101	14,51
61	Entrada de água na caldeira de biomassa	92	6000	38,04
62	Saída de gases da caldeira de biomassa	191	102	73,08
63	Purga da caldeira de biomassa	276	6000	0,09
64	Potência para o ventilador de ar (caldeira de biomassa)	-----	-----	-----
65	Saída de gases - ventilador da caldeira de biomassa	201	108	73,08
66	Entrada de ar-aquecedor de ar gaseificador	15	101	42,88
67	Potência para o compressor do gaseificador	-----	-----	-----
68	Potência para a bomba de água das caldeiras	-----	-----	-----
69	Potência do gerador da turbina a vapor	-----	-----	-----
70	Potência do gerador da turbina a gás	-----	-----	-----
71	Potência para o compressor de alta pressão	-----	-----	-----
72	Potência para o compressor de baixa pressão	-----	-----	-----
73	Saída de água do aquecedor de água	91	400	0,65

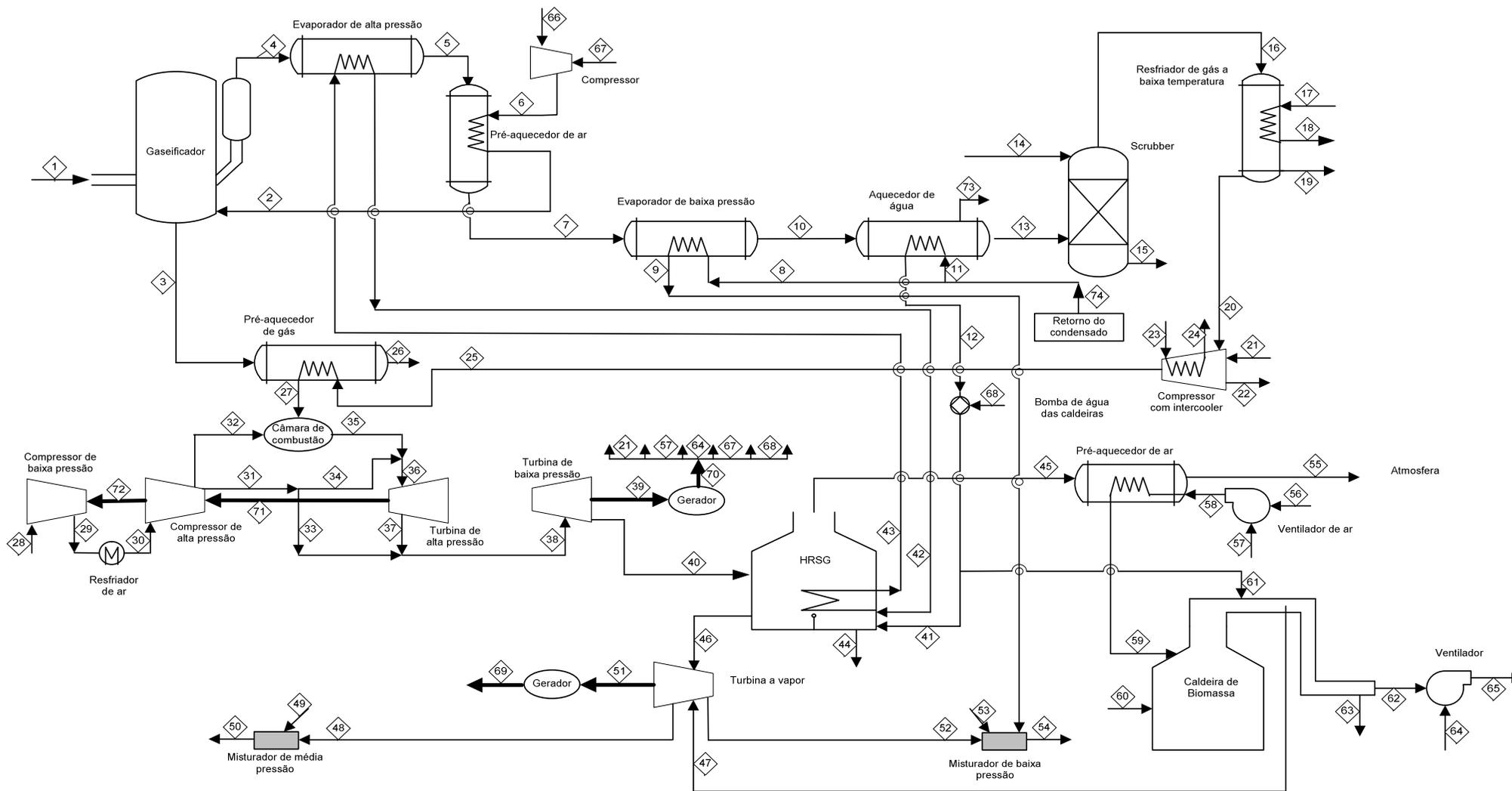


Figura 4.1 - Fluxograma de Gaseificação de licor negro, com ar a 200 kPa e 700 °C (Consonni *et al.*, 1998).

4.2.2 - Procedimentos e considerações sobre o ciclo de potência

Foi realizada uma simulação do processo de gaseificação estudado via simulador comercial HYSYS© 2.2, no qual foi utilizado o pacote termodinâmico Peng- Robinson. Dentre as opções disponíveis no simulador, este pacote se mostrou o mais adequado para a realização das simulações, uma vez que para hidrocarbonetos e substância apolares ele apresenta bons resultados. Sua maior restrição no caso deste trabalho é com relação à predição das grandezas para a água. Além disso é uma equação de estado que pode ser utilizada (embora com restrições) para a predição de grandezas em fase líquida. Já o ciclo de cogeração apresenta basicamente os seguintes equipamentos:

- Trocadores de calor.
- Scrubber (coluna de absorção).
- Compressores.
- Turbina a vapor.
- Turbina a gás.
- Separador flash.
- Câmara de combustão.
- Bomba de água.

Os trocadores de calor utilizados apresentaram funções de resfriar e aquecer o gás oriundo do gaseificador. O fluido utilizado para troca térmica foi a água, apenas no pré-aquecedor de ar foi utilizado como fluido de trabalho o ar vindo do compressor.

O lavador de gás foi utilizado para retirar totalmente o H_2S da corrente gasosa. No simulador foi utilizado como fluido de absorção a água. Foi considerada uma pressão de topo de 181 kPa no separador.

O compressor com “intercooler” teve a função de aumentar a pressão dos gases para serem direcionados à câmara de combustão. O compressor era adiabático e foi estipulada 75% de eficiência, igualmente para o compressor do gaseificador.

Para os compressores de baixa e alta pressão, referentes ao ciclo a gás, consideraram-se eficiências de 88%. O fluxo de ar pressurizado era encaminhado à câmara de combustão. As potências utilizadas para o funcionamento desses equipamentos foram obtidas pelas turbinas a gás, onde foi feito uma planilha no HYSYS© 2.2 para dividir a potência igualmente para os compressores.

As turbinas a gás foram divididas no processo em turbinas de baixa e alta pressão. A corrente de entrada na turbina de alta pressão era composta pelos gases de saída do combustor e uma parte da corrente de ar de saída do compressor de alta pressão. Foi estipulada uma eficiência de 88% nesse equipamento. A potência produzida era alimentada nos compressores do ciclo a gás.

A turbina de baixa pressão tem como corrente de entrada os gases que saem da turbina de alta pressão e uma parcela do ar do compressor de alta. A função desse equipamento era expandir os gases para a HRSG e principalmente produzir potência para o gerador de energia elétrica. Essa turbina era adiabática e foi considerada uma eficiência de 75%.

Para a simulação da câmara de combustão no simulador HYSYS© 2.2 foi utilizado um reator de Gibbs. A principal característica desse reator era o cálculo das composições de saída desconhecendo a estequiometria das reações, considerando que o equilíbrio químico era alcançado no processo. Esta hipótese é bastante adequada uma vez que em trabalhos experimentais se verificou a total conversão do combustível utilizado.

As correntes de entrada desse equipamento são o ar oriundo dos compressores de baixa e alta pressão e os gases vindo do gaseificador. Os gases entraram no reator a uma pressão de 2020 kPa e uma temperatura de 208°C. Já a corrente de ar estava a uma pressão de 1698 kPa e temperatura de 410,65°C.

Em relação à HRSG foi utilizado um trocador de calor com múltiplas entradas. O principal objetivo desse equipamento era gerar vapor superaquecido para a turbina a vapor; para isso, as correntes de entrada no trocador foram os gases da turbina de baixa pressão e o vapor do evaporador de alta pressão.

A água de entrada nesse trocador era enviada por uma bomba adiabática. O aquecedor de água enviava o fluxo para a bomba que expelia para a HRSG. Foi considerada uma eficiência de 75% para a bomba.

O vapor de saída da HRSG era misturado com uma corrente oriunda da caldeira de biomassa, cujas características são as mesmas do vapor extraído no trocador, alterando apenas a vazão; em seguida o fluxo foi encaminhado a turbina a vapor.

A turbina a vapor recebe vapor superaquecido devido ao aquecimento da água feito pelos gases na HRSG. A turbina a vapor era adiabática e operava com eficiência de 85%. O vapor era extraído em média pressão, cerca de 1000 kPa e vapor de baixa pressão, 400 kPa, e a turbina ainda produzia potência para o gerador de energia elétrica.

Foi utilizado no processo também um separador flash, cujo objetivo foi a retirada do excesso de água da corrente gasosa. A quantidade de água removida foi de 98,56%, segundo os artigos estudados.

4.3 – Balanços de massa no sistema gaseificador - combustor

Foi realizado um balanço de massa no sistema gaseificador - combustor utilizando também uma planilha eletrônica para calcular a composição dos gases de saída do combustor. Assim, apresenta-se uma forma independente do simulador comercial para o cálculo das composições das correntes do processo neste sistema. Foram determinados também a composição dos gases de combustão e os multiplicadores de Lagrange pelo método da minimização da energia de Gibbs.

4.3.1 – Modelagem do combustor via minimização da energia de Gibbs

A energia de Gibbs para um sistema fechado a temperatura e pressão constante deve diminuir durante um processo irreversível e a condição de equilíbrio é alcançada quando G^f atingir um valor mínimo (Smith e Van Ness, 1996).

$$(dG^t)_{T,P} = 0 \quad (4.1)$$

No instante que $dG = 0$, representa graficamente a condição que ele seja um ponto mínimo da função. Assim, o sinal algébrico da variação da energia de Gibbs fornece a informação necessária sobre a direção em que um dado processo ocorre:

- $\Delta G < 0$, a transformação pode ocorrer espontaneamente;
- $\Delta G = 0$, o sistema está em equilíbrio;
- $\Delta G > 0$, processo não-espontâneo.

Na Figura 4.2 é mostrada a energia de Gibbs em relação ao grau de avanço de uma reação, que é uma variável que caracteriza o progresso de uma reação química e portanto, a composição do sistema. As setas que acompanham a curva, indicam a mudança de $(G^t)_{T,P}$ que são possíveis por causa da reação.

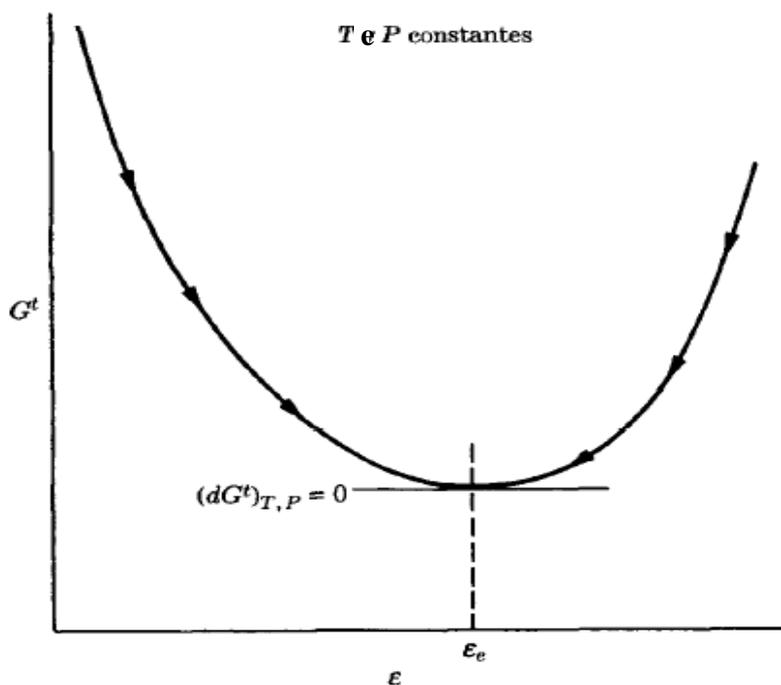


Figura 4.2 - Energia de Gibbs em função do grau de avanço (Smith e Van Ness, 1996).

Assim, utilizou-se para o cálculo das composições de saída do combustor a equação fundamental da definição da energia de Gibbs, através da entalpia (H), temperatura (T) e entropia (S):

$$\Delta G^o = \Delta h^o - T\Delta s^o \quad (4.2)$$

A dependência do calor de reação com a temperatura pode ser obtida a partir da relação entre entalpia (H) e o calor específico (Cp) para um processo a pressão constante, que integrada fornece:

$$\Delta h^o(T) = \Delta h^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \Delta Cp^o_i dT \quad (4.3)$$

$$\Delta Cp^o = \sum_{i=1} v_i Cp_i^o \quad (4.4)$$

sendo que:

- R é a constante universal dos gases = 8,314 J/(mol.K);
- v_i é o número estequiométrico do componente i na reação, por convenção adotado como sendo (+) para o produto e (-) para os reagentes.

Outra equação utilizada foi a variação de entropia padrão (Δs^o) da reação em função da temperatura na pressão do estado padrão constante:

$$\Delta s^o(T) = \Delta s^o(T_{ref}) + \int_{T_{ref}}^T \Delta Cp^o_i \frac{dT}{T} \quad (4.5)$$

Baseando-se nas equações apresentadas, obtém-se a equação geral para cálculo do valor da energia de Gibbs de uma reação química a uma dada temperatura T :

$$\frac{\Delta G^{\circ}(T)}{RT} = \frac{\Delta G^{\circ}(T_{ref}) - \Delta h^{\circ}(T_{ref})}{RT_{ref}} + \frac{\Delta h^{\circ}(T_{ref})}{RT} + \frac{1}{T} \int_{T_{ref}}^T \frac{\Delta Cp^{\circ}}{R} dT - \int_{T_{ref}}^T \frac{\Delta Cp^{\circ}}{R} \frac{dT}{T} \quad (4.6)$$

Os valores das variações de entalpia e da energia de Gibbs da reação podem ser obtidos a partir dos valores das entalpias de formação e energia de Gibbs de formação, dos compostos que participam da reação química, os quais são apresentados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Entalpia e Energia de Gibbs padrões de formação a 25 °C e 1 atm.

Substâncias	Entalpia padrão de formação (J/mol)	Energia de Gibbs padrão de formação (J/mol)
O ₂ (g)	0	0
CH ₄ (g)	-74520	-50460
H ₂ O(g)	-241818	-228572
CO (g)	-110525	-137169
CO ₂ (g)	-393509	-394359
H ₂ (g)	0	0
N ₂ (g)	0	0

Fonte: Smith e Van Ness (1996)

Para determinar as composições dos gases de combustão em equilíbrio, utilizou-se o método da minimização da energia de Gibbs via multiplicadores de Lagrange, o qual não requer uma análise estequiométrica das reações químicas que estão ocorrendo no combustor, sendo assim necessária apenas uma lista das espécies químicas que são esperadas estarem presentes no sistema em equilíbrio.

A aplicação do critério de equilíbrio para o caso de reações químicas múltiplas permite o desenvolvimento de um método para solução dos cálculos de equilíbrio. Assim, em um sistema monofásico composto por N espécies químicas:

$$(G^t)_{T,P} = g(n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (4.7)$$

O objetivo é encontrar um conjunto de número de moles que minimiza a função de Gibbs a uma temperatura e pressão especificadas e constantes.

Segundo Smith e Van Ness (1996), o método de multiplicadores de Lagrange pode ser descrito por meios das seguintes etapas:

- formular as equações dos balanços de massa, sendo que o número total de átomos de cada elemento é constante. Assim, o balanço de massa para o elemento k:

$$\sum_i n_i a_{ik} = A_k \quad (4.8)$$

sendo:

- n_i é o número de moles da espécie química i;
- k identifica um átomo em particular;
- A_k é o número total de massas atômicas do k-ésimo elemento do sistema;
- a_{ik} é o número de átomos do k-ésimo elemento presente em cada molécula da espécie química i;
- introduzir os multiplicadores de Lagrange, um para cada elemento, por meio da multiplicação de cada balanço de elemento pelo seu respectivo multiplicador:

$$\sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) = 0 \quad (4.9)$$

sendo:

- λ_k são os multiplicadores de Lagrange.

- Então uma nova função F é formada:

$$F = G^t + \sum_k \lambda_k \left(\sum_i n_i a_{ik} - A_k \right) \quad (4.10)$$

- Calcula-se o valor mínimo de F obtendo o ponto mínimo da função, como mostrado a seguir:

$$\left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} = \left(\frac{\partial G^t}{\partial n_i} \right)_{T,P,n_j} + \sum_k a_{ik} \lambda_k = 0 \quad (4.11)$$

Assim, obtém-se uma equação da função de Gibbs:

$$\Delta G_{f_i}^o + RT \ln \left(\frac{y_i \hat{\phi}_i P}{P^o} \right) + \sum_k a_{ik} \lambda_k = 0 \quad (4.12)$$

sendo:

- $\Delta G_{f_i}^o$ é a energia de Gibbs padrão de formação da espécie i;
- y_i é a fração molar do gás i;
- P^o é a pressão no estado de referência;
- $\hat{\phi}_i$ é o coeficiente de fugacidade para o componente i na fase gasosa;
- P é a pressão do sistema.

Os multiplicadores de Lagrange em si não possuem significado físico. São apenas valores matemáticos, utilizados como ferramentas de resolução.

Foi utilizada uma planilha eletrônica, para determinar a composição de saída do combustor através de método iterativo, fazendo um ajuste dos parâmetros (multiplicadores) de modo a atender às restrições do sistema. A seguir serão apresentados os procedimentos de cálculo.

4.3.2 - Procedimentos e considerações sobre o processo de combustão

Foram feitos balanços de massa na parte inicial do ciclo de gaseificação com intuito de quantificar os componentes de entrada do combustor, utilizando uma planilha eletrônica, de forma a se ter um procedimento independente do uso do simulador comercial HYSYS© 2.2. Utilizou-se o método de minimização da energia de Gibbs e com o auxílio de uma planilha eletrônica, determinaram-se as composições de saída do combustor e os parâmetros do método de Lagrange.

As equações do método da minimização da energia de Gibbs foram implementadas na planilha eletrônica e as composições foram determinadas utilizando um pacote de resolução numérica de sistemas não-lineares, via método iterativo. O método utilizado foi o da programação não-linear, método do gradiente reduzido generalizado.

Os problemas de natureza não-linear geralmente são resolvidos através de estratégias de aproximação iterativa da solução. Estas estratégias dependem da natureza não-linear do problema, do número de variáveis, da precisão e das ferramentas disponíveis para resolvê-los. A programação não-linear são aproximações do tipo segundo grau e dependem da estimativa inicial.

O método do gradiente reduzido generalizado, como outros métodos de gradiente, tem a finalidade de determinar somente um local ótimo em funções não lineares. Ele é um método robusto comparado com outros não lineares (Lasdon *et al.*, 1998).

Na planilha eletrônica, a utilização do gradiente reduzido generalizado se faz necessário quando houver um problema não-linear complexo e a quantidade de memória disponível for uma preocupação, ou quando o progresso através das iterações estiver lento.

Pode-se estabelecer que a solução de qualquer problema não linear é baseada na seguinte seqüência básica de etapas:

1. atribuir um valor inicial adequado às variáveis do problema que se queira determinar;
2. testar se a solução proposta atende aos requisitos de convergência e as restrições impostas; se atender, então fim, se não atender então vá ao próximo passo;

3. utilizar uma estratégia adequada para atualizar o valor das variáveis na direção de solução e retornar a etapa 2.

Assim, foi realizado um balanço de massa no sistema, do qual se obteve a composição de entrada dos gases e do ar na câmara de combustão. Na Figura 8.1, nos anexos, está representada a tela do Excel com os balanços de massa.

Essa planilha mostrada na Figura 8.1 nos anexos também apresenta os cálculos de calor específico e os cálculos das composições de saída do combustor pelo método de minimização de energia de Gibbs.

Na simulação realizada foram utilizadas as temperaturas, pressões e vazões referentes ao artigo de Consonni *et al.* (1998). A base de cálculo utilizada foi a vazão mássica na saída do gaseificador, 65,30 kg/s. As frações molares de saída desse equipamento são apresentadas a seguir na Tabela 4.3:

Tabela 4.3 – Frações molares na saída do gaseificador a 100 °C e 184 kPa.

Componentes	Frações molares
O ₂	0,0000
CH ₄	0,0090
H ₂ O	0,1305
CO	0,1162
CO ₂	0,1243
H ₂	0,1903
N ₂	0,4232
H ₂ S	0,0064

Fonte: Consonni *et al.* (1998).

Após a saída do gaseificador, o fluxo de gás passa por alguns trocadores de calor, sem a alteração da composição, apenas ocorrendo troca térmica e em seguida o fluxo se direciona para o “scrubber”.

O scrubber é uma coluna de absorção com o objetivo de retirar o H₂S da corrente do processo, pois o enxofre é extremamente nocivo à atmosfera. Foi utilizada a água em contracorrente com o gás para a sua remoção, com uma razão molar de água/gás de 1,8946.

Segundo Consonni *et al.* (1998) foi admitida absorção total do H₂S, mantendo a relação de dois moles de dióxido de carbono absorvidos para cada mol de ácido sulfídrico absorvido.

O fluxo de gás foi encaminhado, após a saída do lavador de gases, para um resfriador e um compressor com intercooler, ambos os equipamentos possuem retirada parcial de água. A quantidade de água retirada no resfriador foi de 81,8% e no compressor de 1%. Logo na seqüência, a corrente era direcionada para a câmara de combustão.

No combustor ocorre a entrada dos gases, sem a presença de H₂S, também ocorrendo a entrada de ar. O ar foi estipulado a 110% em excesso, com 0,4739 mol de oxigênio teórico.

Pela minimização de energia de Gibbs via multiplicadores de Lagrange e utilização da ferramenta solver do Excel, calcularam-se as frações molares de saída do equipamento.

Inicialmente, a temperatura utilizada para o cálculo das composições foi de 1616,15 K, segundo Consonni *et al.* (1998). Em seguida foram feitas simulações para diferentes temperaturas, com o objetivo de poder observar a sensibilidade dos parâmetros do método em questão e contribuir para o estudo de equilíbrio químico em sistemas de cogeração.

Foi feita também uma simulação no HYSYS© 2.2, para fins comparativos. Foi utilizado o reator de Gibbs, que simulou a composição de saída. No simulador foram fornecidos os dados de temperatura, pressão, vazão e composição para a entrada de ar e também temperatura e pressão dos gases de combustão.

Na Tabela 4.4 são apresentadas as temperaturas utilizadas na planilha eletrônica e no simulador para o cálculo das composições dos gases na saída do combustor e também para determinação dos multiplicadores de Lagrange na planilha eletrônica.

Tabela 4.4 – Temperaturas utilizadas para a determinação das composições de equilíbrio na saída do combustor.

Configurações dos combustores	Temperaturas (K)
i	1315,15
ii	1415,15
iii	1616,15
iv	1750,15
v	1950,15

O simulador fornece resultados de vazões das correntes e outras propriedades, como entalpia e entropia, porém, não fornece os parâmetros do método de multiplicadores de Lagrange. O pacote termodinâmico utilizado no reator de Gibbs foi o mesmo usado na simulação do processo de cogeração, Peng-Robinson. Na Figura 4.3 é apresentado um esquema da tela do software de simulação de processos, esquematizando o reator de Gibbs.

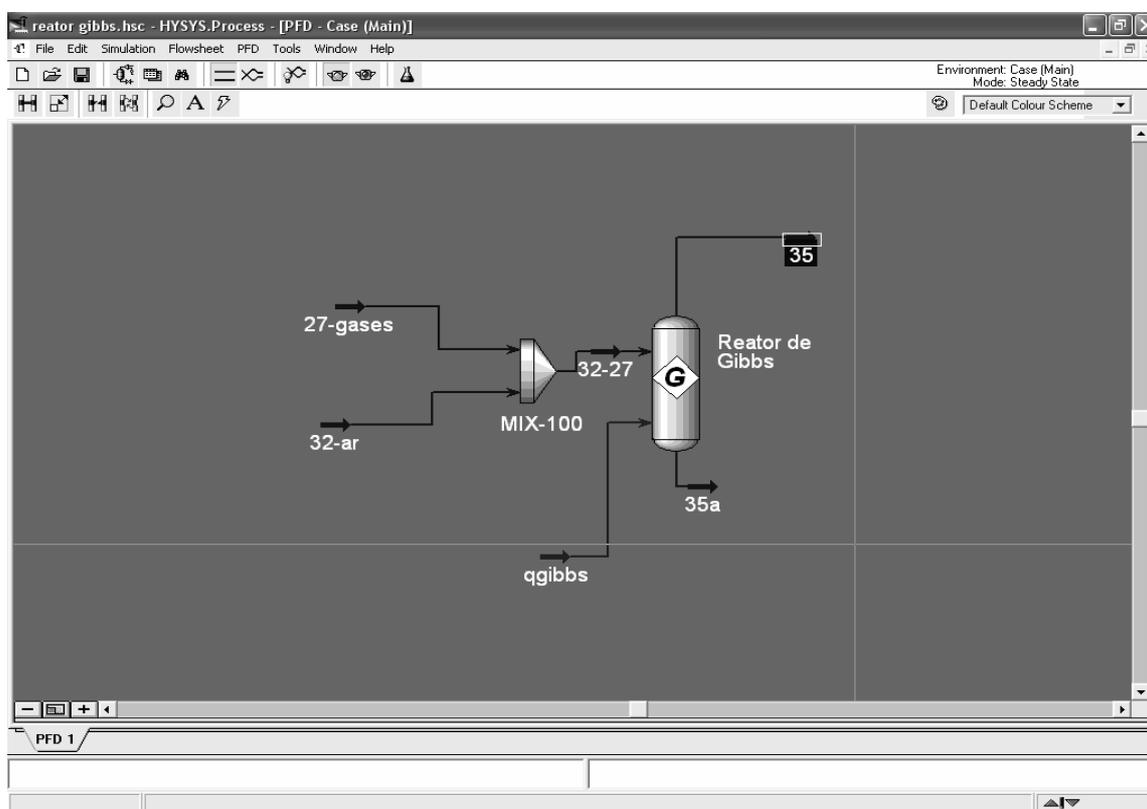


Figura 4.3 – Tela do simulador HYSYS 2.2: Reator de Gibbs.

4.4 - Análise exergética no ciclo de gaseificação

Nessa seção são apresentadas as equações utilizadas na análise exergética do ciclo de gaseificação. Primeiramente será feita uma breve descrição sobre exergia e em seguida serão apresentados modelos e considerações feitas para a análise do ciclo em questão.

4.4.1 - Exergia

Segundo Szargut *et al.* (1988) a exergia é uma quantidade de trabalho obtido quando a matéria é trazida para um estado em equilíbrio termodinâmico com os componentes do meio em processos reversíveis.

Riekert (1974) formulou uma definição sucinta para exergia, definindo-a como trabalho compartilhado ou energia necessária para levar uma matéria em um estado especificado para outro, a energia é transferida apenas com o ambiente em uma temperatura de referência.

Dincer e Rosen (1999) definiram exergia como o máximo trabalho que pode ser produzido por um sistema, fluxo de matéria ou energia até entrar em equilíbrio com o ambiente de referência. Diferentemente que a energia, a exergia não é sujeita à lei de conservação (exceto para processos ideais, reversíveis), pois ela pode ser dissipada (“destruída”), devido as irreversibilidades de qualquer processo real. O consumo da exergia durante o processo é proporcional à entropia criada devido às irreversibilidades.

A exergia é similar à energia de Gibbs, porém elas possuem significados diferentes. A energia de Gibbs é uma função de estado das propriedades do sistema, já a exergia depende da pressão e temperatura do meio ambiente.

Moran (1999) definiu a exergia como o trabalho teórico máximo obtido entre o ambiente e o sistema de interesse, até se atingir o equilíbrio termodinâmico.

Szargut *et al.* (1988) relataram em seus trabalhos algumas características comparativas entre a energia e exergia, apresentadas na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Comparações entre energia e exergia.

Energia	Exergia
<ul style="list-style-type: none"> • Conservação da energia (1º lei da termodinâmica). • É uma função de estado. • Pode ser calculada em uma base assumindo qualquer estado de referência. • Pode ser transferida. • No caso de gás ideal, não depende da pressão. • Aumenta com a elevação da temperatura. 	<ul style="list-style-type: none"> • Pode ou não ser conservada (pode ser destruída pelas irreversibilidades do processo). • É uma função de estado • O estado de referência é imposto pelo ambiente, no qual pode variar. • Pode ser transferida. • Sempre depende da pressão. • Para processos isobáricos atinge um mínimo na temperatura do ambiente.

Fonte: Szargut *et al.* (1988)

4.4.2 - Modelagem exergética e considerações feitas sobre o ciclo de gaseificação

Bejan *et al.* (1996) descrevem que a exergia de qualquer sistema pode ser dividida em quatro componentes: exergia física (Ex_f); exergia cinética (Ex_{KN}); exergia potencial (Ex_{PT}) e exergia química (Ex_q). A soma das exergias física, cinética e potencial recebe o nome de exergia termomecânica. Na Equação 4.13 está representada a exergia total de um sistema qualquer.

$$Ex = Ex_f + Ex_{KN} + Ex_{PT} + Ex_q \quad (4.13)$$

Segundo Bejan *et al.* (1996) as exergias potencial e cinética podem ser descritas da seguinte forma, onde g é a aceleração da gravidade, z é altura e V a velocidade:

$$Ex_{PT} = g \cdot z \quad (4.14)$$

$$Ex_{KN} = \frac{1}{2} V^2 \quad (4.15)$$

Uma consideração comum feita sobre a Equação 4.13 é que as exergias potencial e cinética são nulas devido ao fato que o sistema freqüentemente se encontra na mesma altura do ambiente e que não está se movimentando em relação a ele.

Szargut *et al.* (1988) assumiram que a soma da exergia química e física pode ser chamada de exergia térmica.

A exergia física é um trabalho máximo que o sistema pode realizar ao sair de seu estado e atingir o equilíbrio com o ambiente e para um sistema fechado a um estado especificado é dada pela expressão 4.16:

$$Ex_f = (u - u_o) + p_o(v - v_o) - T_o(s - s_o) \quad (4.16)$$

Sendo u a energia interna, v a volume e s a entropia e T_o a temperatura do ambiente de referência, normalmente tomada como sendo 25 °C (o subscrito “o” indica uma grandeza do sistema).

Em relação ao ciclo de gaseificação foi utilizado o modelo da exergia física associada ao fluxo para sistemas abertos, apresentada na Equação 4.17. Assim de uma forma geral temos:

$$Ex_f = (h - h_o) - T_o(s - s_o) + \frac{1}{2} V^2 + gz + Ex_q \quad (4.17)$$

A Equação 4.17 foi utilizada pra calcular a exergia física de todos os componentes do processo, assim quando a exergia química é nula e os termos associados à exergia cinética e potencial são desprezados temo-se:

$$Ex_f = (h - h_o) - T_o (s - s_o) \quad (4.18)$$

Os balanços exergéticos podem ser escritos em diversas formas, dependendo se o sistema é fechado, aberto ou o volume de controle está sob certas considerações e se a operação está em estado estacionário ou transiente.

A exergia pode ser transferida por três meios: transferência da exergia associada ao trabalho, transferência associada ao calor e associada com a matéria que é incorporada e retirada de um volume de controle. A exergia é destruída também por irreversibilidades dentro do sistema ou do volume do controle (Moran, 1999).

De uma forma, tem-se o balanço exergético em sistemas fechados, apresentado na Equação 4.19:

$$\frac{dEx}{dt} = \sum_j \left(1 - \frac{T_o}{T_j} \right) \dot{Q}_j - \left(\dot{W} - p_o \frac{dV}{dt} \right) - \dot{E}_D \quad (4.19)$$

Na qual:

- \dot{W} é o fluxo de trabalho realizado;
- T_o é a temperatura ambiente;
- p_o é a pressão ambiente;
- \dot{Q}_j é o fluxo de calor;
- V é o volume do sistema;
- T_j é a temperatura da superfície do sistema num ponto j;
- \dot{E}_D é a exergia destruída.

No processo estudado, uma consideração feita foi que o sistema está em estado estacionário, assim foi utilizado a Equação 4.20 segundo Bejan *et al.* (1996):

$$0 = \sum \left(1 - \frac{T_o}{T_j} \right) \dot{Q} - \dot{W} + \left(\dot{m} Ex \right)_e - \left(\dot{m} Ex \right)_s - \dot{Ex}_D \quad (4.20)$$

a qual envolve termos associados ao calor, ao trabalho, a variação de exergia de entrada e saída nos equipamentos e a exergia destruída (dissipada) do processo.

Nos equipamentos tais como: turbinas, compressores e bombas os balanços de exergia foram realizados pela Equação 4.20. Esses equipamentos foram considerados adiabáticos, eliminando assim o termo de transferência de calor. A variação de exergia entre as correntes de entrada e saída do equipamento foi utilizada através da Equação 4.21:

$$\Delta Ex_{es} = \dot{m} [(h_e - h_s) - T_o (s_e - s_s)] \quad (4.21)$$

As propriedades termodinâmicas utilizadas para o cálculo da variação exergetica foram fornecidas pela simulação feita no processo de gaseificação pelo simulador comercial HYSYS© 2.2, no qual se utilizou o pacote termodinâmico Peng-Robinson.

Para o combustor foi utilizada a Equação 4.18, no qual foi calculada a exergia física em cada corrente. Assim se tornou necessário a utilização das propriedades padrões de cada componente da corrente gasosa.

As propriedades padrões que foram utilizadas também foram fornecidas pelo simulador HYSYS© 2.2. Na Tabela 4.6 são apresentados os valores padrões do simulador e para fim de comparação são apresentadas as propriedades padrões de Bejan *et al.* (1996).

Tabela 4.6 – Propriedades padrões a 25 °C e 1 atm.

Substâncias	\bar{h}_o (kJ/kgmol)		\bar{s}_o (kJ/kgmol°C)	
	Hysys© 2.2	Bejan <i>et al.</i> (1996)	Hysys© 2.2	Bejan <i>et al.</i> (1996)
O ₂ (g)	0	0	164,1	205,146
CH ₄ (g)	-74920	-74872	183,48	186,251
CO ₂ (g)	-393800	-393521	172,39	213,794
CO(g)	-110600	-110528	159,09	197,648
N ₂ (g)	0	0	148,06	191,61
H ₂ (g)	0	0	123	130,679
H ₂ S(g)	-20230	-20501	187,86	205,757
H ₂ O(g)	-241000	-241856	202,64	188,824
H ₂ O(l)	-285400	-285829	53,704	69,948

Os valores apresentados na Tabela 4.6 mostraram que as entalpias obtidas no simulador foram muito similares às da referência adotada, já as entropias resultantes pela utilização do pacote termodinâmico Peng-Robinson adotado no simulador HYSYS© 2.2 apresentaram divergências em relação aos dados de Bejan *et al.* (1996). Cabe ressaltar que estes autores não apresentam como estes valores foram calculados, além disso ainda apresentam duas tabelas com valores de referência que poderiam ser adotados. Assim, esses pacotes poderão alterar significativamente os resultados obtidos e alguns desvios entre os valores resultantes na simulação e os relatos nas referências citadas são esperados, pois cada pacote tem sua particularidade.

Para o cálculo das propriedades padrões das correntes de entrada e saída do combustor, entalpia (\bar{h}_o) e entropia (\bar{s}_o) utilizaram-se as Equações 4.22 e 4.23:

$$\bar{h}_o = \sum_i (h_o)_i y_i \quad (4.22)$$

$$\bar{s}_o = \sum_i (s_o)_i y_i \quad (4.23)$$

As composições (y_i) utilizadas nas Equações 4.22 e 4.23 estão nas condições padrões a 25°C e 1 atm, assim, a mistura gasosa na corrente de combustão contém vapor de água, então foi necessário calcular a quantidade de água líquida e vapor contidas no fluxo nas condições padrões.

Esse vapor de água é refrigerado até na temperatura de ponto de orvalho (temperatura de saturação correspondente a pressão parcial de vapor de água), marcando o início da condensação.

Assim, utilizou-se a Equação 4.24 para determinar a composição de água na fase vapor com equilíbrio com a água na fase líquida, utilizando a pressão de saturação (P_{sat}), a pressão de sistema (P) e os números de moles da água vapor (n_v) e moles em base seca (n_{gs}).

$$P_{sat} = \left(\frac{n_v}{n_v + n_{gs}} \right) P \quad (4.24)$$

Utilizou-se a equação global para o balanço de exergia no combustor, Equação 4.18, para o cálculo das irreversibilidades no equipamento. Como descritas anteriormente, as exergias cinética e potencial foram desprezadas. O próximo passo foi o cálculo da exergia química no combustor.

A exergia química existe quando ocorre a diferença de composição química do sistema em relação ao ambiente de referência. Para o cálculo da exergia química para corrente gasosa foi utilizada a Equação 4.25, segundo Bejan *et al.* (1996):

$$Ex_q = \sum x_k Ex_{qk} + RT_o \sum x_k \ln x_k \quad (4.25)$$

O primeiro termo da equação consiste em um somatório da composição dos gases da corrente com as exergias padrões dos componentes. Os valores padrões da exergia química de cada componente k (Ex_{qk}), foram determinados a uma temperatura de 25°C e pressão de 1 atm. As exergias químicas padrões dos componentes estão apresentadas na Tabela 4.7.

Após os cálculos das exergias física, química e a exergia destruída (dissipada) foi calculada também a eficiência exergética de cada equipamento que compõe o ciclo de gaseificação.

Tabela 4.7 – Exergia química padrão dos componentes a 25 °C e 1 atm.

Substâncias	Exergia química padrão (kJ/kmol)
CH ₄ (g)	824348
CO(g)	269412
CO ₂ (g)	14176
O ₂ (g)	3951
H ₂ S(g)	79989
H ₂ (g)	235249
N ₂ (g)	639
H ₂ O(g)	8636
H ₂ O(l)	45

Fonte: Bejan *et al.* (1996)

A eficiência exergética (eficiência da segunda lei), fornece uma verdadeira medida de desempenho do sistema pelo ponto de vista termodinâmico. Sua definição consiste em fixar um produto e um combustível do sistema, ambos devem ser identificados (Moran, 1999).

O produto representa o resultado desejado do sistema (vapor, potência, combinação de ambos, outros). O combustível representa os recursos que geram o produto e não é restrito necessariamente a ser um combustível real, tal como um gás natural, um óleo, ou um carvão, o produto e o combustível são expressos em termos do exergia.

Assim, para um dado volume de controle em estado estacionário, tem-se a Equação 4.26, descrevendo o balanço exergético geral:

$$\dot{E} x_F = \dot{E} x_p + \dot{E} x_D \quad (4.26)$$

Conseqüentemente, segundo Bejan *et al.* (1996) temos a eficiência exergética do sistema:

$$\eta = \frac{\dot{E}x_p}{\dot{E}x_F} = 1 - \frac{\dot{E}x_D}{\dot{E}x_F} \quad (4.27)$$

em que a taxa no qual o combustível é fornecida e o produto é gerado são E_{x_F} e E_{x_p} , respectivamente. A exergia é destruída por irreversibilidades dentro do volume de controle, e exergia é perdida do volume de controle por trocas de calor, por fluxo de matéria que deixam o sistema e por realização de trabalho pelo sistema.

Abaixo, encontram-se as eficiências exergéticas de alguns equipamentos utilizados no ciclo de gaseificação, segundo Bejan *et al.* (1996).

- Bombas, compressores e ventiladores: para esses equipamentos, o fluxo (gás ou líquido) é direcionado para o sentido de aumento de pressão ou elevação do fluido por uma potência mecânica ou elétrica (W). Como a exergia aumenta, a corrente de saída tem uma maior exergia que a entrada, assim temos a Equação 4.28:

$$\eta_{ex} = \frac{\Delta E x_{es}}{\dot{W}} \quad (4.28)$$

- Trocadores de calor (adiabático): considerando que o objetivo seja de resfriar o fluido, temos a Equação 4.29 e se o objetivo for aquecer o fluido temos a Equação 4.30, onde os subscritos q e f são as correntes quentes e frias, respectivamente:

$$\eta_{ex} = \frac{(\Delta E x_{es})_H}{(\Delta E x_{es})_C} \quad (4.29)$$

$$\eta_{ex} = \frac{(\Delta E x_{es})_C}{(\Delta E x_{es})_H} \quad (4.30)$$

- Turbinas: nesse equipamento o produto desejado é a potência (W) produzida através da expansão do fluido. Assim, o produto é o trabalho produzido e o combustível é o decréscimo de exergia que ocorre com o fluido. Para uma turbina sem extrações, temos a Equação 4.31 para a eficiência exérgica.

$$\eta_{ex} = \frac{\dot{W}}{\Delta Ex_{es}} \quad (4.31)$$

- Câmara de combustão e gaseificadores: a eficiência exérgica desses equipamentos está apresentada na Equação 4.32:

$$\eta = \frac{Ex_{pc}}{Ex_{ox} + Ex_F} \quad (4.32)$$

Sendo que:

- Ex_{pc} é a exergia dos produtos das reações;
- Ex_{ox} é a exergia do agente oxidante;
- Ex_F é a exergia do combustível.

No Capítulo 5 serão apresentados os resultados da modelagem exérgica e simulação do processo estudado, no qual o objetivo é a validação dos modelos utilizados e a dar uma contribuição com mais parâmetros para o processo de gaseificação de licor negro e analisando a influência da composição dos gases de saída do gaseificador sobre as perdas exérgicas no processo.

5 – ANÁLISE E DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

Nesse capítulo serão descritos os resultados das simulações do sistema de cogeração feitas através do simulador comercial HYSYS© 2.2 e em seguida serão mostradas e analisadas as perdas exergéticas do processo para diferentes composições iniciais da corrente gasosa efluente do gaseificador e por fim serão apresentados os resultados do balanço de massa feito no sistema gaseificador – combustor.

5.1 – Resultados da simulação no ciclo de cogeração

Foi realizada uma simulação de um ciclo de cogeração utilizando um gaseificador de licor negro como fonte geradora de gás combustível, operando com ar atmosférico a 200 kPa e 700 °C, tendo como base as referências Consonni *et al.* (1998) e Gallego (2004).

O objetivo dessa primeira simulação foi de validar os resultados obtidos com as referências adotadas e uma vez feito isso, passou-se ao objetivo principal do trabalho, que é avaliar a sensibilidade de diferentes composições dos gases gerados no gaseificador sobre as perdas exergéticas do ciclo de cogeração. Assim espera-se apontar uma condição operacional do gaseificador que leve a menores perdas exergéticas no ciclo de cogeração.

O ponto de partida para a simulação do ciclo foi a composição dos gases gerados no gaseificador. Essa composição e os parâmetros do sistema como temperatura, pressão e vazão, apresentados na Tabela 4.1, foram baseados nas referências utilizadas.

Foi implementado o ciclo de cogeração no simulador com o fornecimento de todos os parâmetros necessários. Assim, obteve-se a convergência de todos os equipamentos do ciclo.

A Tabela 5.1 apresenta o resultado da potência total produzida pela simulação feita neste trabalho e também as realizadas por Consonni *et al.* (1998) e Gallego (2004). Os resultados obtidos apresentaram uma ordem de grandeza aceitável, porém apresentando um desvio relativo de 20 e 23% comparando respectivamente com os valores de Consonni *et al.* (1998) e Gallego (2004).

Tabela 5.1 – Comparação da potência total produzida pelo ciclo de cogeração.

Configurações	Potência produzida bruta (MW)
Este trabalho	190,0
Consonni <i>et al.</i> (1998)	158,7
Gallego (2004)	154,0

Deve ser destacado que alguns parâmetros de projeto dos equipamentos como eficiência de turbinas e compressores, perda de carga e número de passes para trocadores não foram fornecidos no texto pelas referências utilizadas, e alguns parâmetros como temperatura, pressão e vazão não condiziam com a realidade do processo, não fechando o balanço do sistema. Em função disso, algumas suposições tiveram que ser adotadas na simulação do processo, as quais são responsáveis pelos desvios observados. Outro fato também é o pacote termodinâmico utilizado por esses autores que também não foi explicitado.

Assim, tais parâmetros foram obtidos a partir do balanço de massa e energia de acordo com as propriedades fornecidas como, vazão, temperatura e pressão, na entrada e saída de cada equipamento.

Como o objetivo é analisar a influência da composição do gás gerado no gaseificador sobre as perdas exergéticas do ciclo de cogeração, foram consideradas quatro composições diferentes dos produtos do gaseificador. Três configurações foram baseadas no trabalho de Consonni *et al.* (1998) e uma configuração no trabalho de Berglin e Berntsson (1998). Estas composições foram implementadas no simulador

Foram implementadas no simulador as composições dos autores citados anteriormente e foram feitas as simulações. A tela do simulador comercial na qual foi realizada a simulação está apresentada na Figura 5.1.

As composições das diferentes configurações analisadas são apresentadas na Tabela 5.2, sendo baseadas nas referências citadas anteriormente.

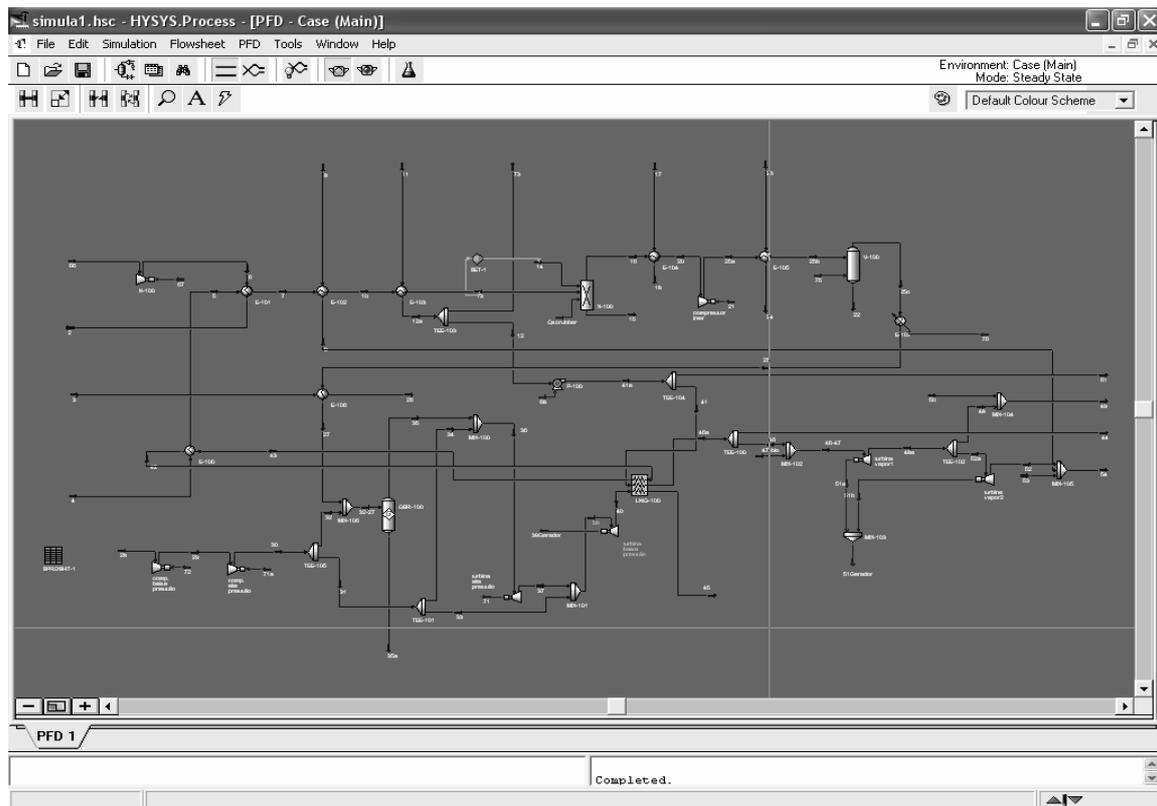


Figura 5.1 – Simulação feita no simulador de processos HYSYS© 2.2.

Os valores das composições foram implementados e foram feitas as simulações das configurações obtendo as potências dos equipamentos do processo de cogeração na Tabela 5.3.

A configuração 2 (Berglin e Berntsson, 1998) apresentou uma maior potência dos equipamentos, com exceção da turbina a vapor, em relação as outras configurações. Assim, esses resultados mostram que as composições geradas no gaseificador influem na potência gerada do ciclo. Como mostrado na Tabela 5.3, a configuração 2 é a que gera maior quantidade de potência no ciclo de cogeração, sendo responsável por 29 % da potência total do sistema como um todo.

Tabela 5.2 – Frações molares das espécies gasosas e condições operacionais do gaseificador para cada configuração simulada.

Espécies	Configurações			
	1 (Consonni <i>et al.</i> 1998)	2 (Berglin <i>et al.</i> 1998)	3 (Consonni <i>et al.</i> 1998)	4 (Consonni <i>et al.</i> 1998)
CH ₄	0,0091	0,0030	0,0232	0,0215
CO	0,1162	0,2500	0,1053	0,2307
CO ₂	0,1242	0,1690	0,1145	0,1858
H ₂ O	0,1301	0,2750	0,1760	0,3154
H ₂	0,1908	0,2840	0,1031	0,2238
N ₂	0,4232	0,0000	0,4664	0,0032
H ₂ S	0,0064	0,0190	0,0059	0,0108
Temperatura (°C)	700	900	950	1000
Pressão (atm)	2	2	25	25

Tabela 5.3 – Potência dos equipamentos de cada configuração analisada.

Configurações	Potência da turbina a gás de alta pressão (kW) x 10 ⁻⁴	Potência da turbina a gás de baixa pressão (kW) x 10 ⁻⁴	Potência da turbina a vapor (kW) x 10 ⁻⁴
1	6,41	9,19	4,08
2	8,04	12,0	4,08
3	5,87	6,18	4,08
4	7,85	11,7	4,08

5.2 – Resultados da análise exergética no ciclo de cogeração

Foi realizada em uma planilha eletrônica a análise exergética do ciclo de cogeração. As propriedades termodinâmicas utilizadas para o cálculo da exergia foram fornecidas pela simulação feita no simulador HYSYS© 2.2, sendo apresentadas nas Tabelas 8.1 à 8.7 nos anexos.

Assim, com quatro configurações diferentes, avaliou-se a sensibilidade da composição dos gases gerados no gaseificador sobre as perdas exergéticas do ciclo de cogeração com gaseificação de licor negro.

As exergias cinética e potencial foram desprezadas como dito anteriormente, devido o sistema estar no mesmo nível do ambiente de referência e em repouso com relação a um referencial fixo. Foi calculada a exergia física em todas as correntes do ciclo, utilizando as grandezas termodinâmicas geradas pelo simulador e as equações apresentadas no capítulo anterior.

Em relação à exergia química, somente no combustor se fez necessária a utilização da sua equação, devido às reações químicas que ocorrem no interior do equipamento, pois a exergia química existe quando ocorre a diferença de composição química do sistema em relação ao ambiente de referência. Para os demais equipamentos que não apresentam esse desequilíbrio com o ambiente externo, a variação da exergia química foi considerada nula.

As propriedades padrões do ambiente utilizadas foram a temperatura a 25 °C e a pressão a 1 atm. Foram utilizadas as grandezas termodinâmicas padrões fornecidas pelo simulador HYSYS© 2.2 e a exergia padrão foi baseada na referência de Bejan *et al.* (1996).

A maioria dos equipamentos apresentou perdas da mesma ordem de grandeza, apenas o combustor e o compressor com “intercooler” mostram uma magnitude um pouco diferente dentre todos os equipamentos analisados em cada configuração.

Na Figura 5.2 é apresentado um gráfico das perdas de exergia no combustor. O combustor apresentou maiores perdas na configuração 2 e 4, isso provavelmente se deve à menor quantidade de inertes (N_2) e a maiores quantidades de água, monóxido e dióxido de carbono nesse sistema, observam-se as configurações 2 e 4 apresentando maiores perdas, e a configuração 3 mostra a menor exergia destruída dentre outras configurações. A diferença mais significativa na composição da configuração 3 é a menor quantidade de hidrogênio dentre as demais.

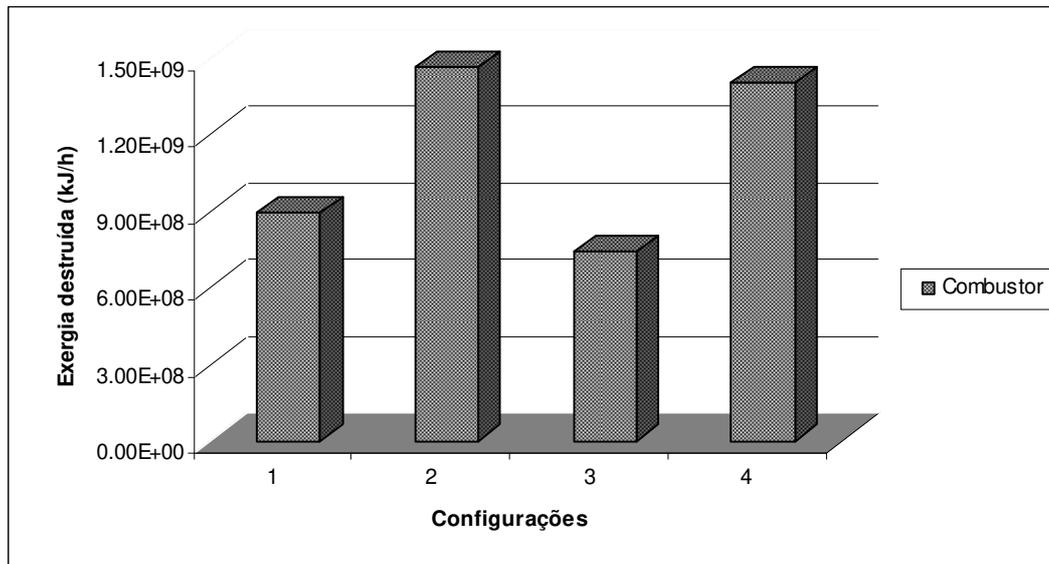


Figura 5.2 – Perdas exérgicas na câmara de combustão em diferentes configurações.

A bomba centrífuga apresentou menor perda dentre os outros equipamentos; na Figura 5.3 é mostrada a comparação deste equipamento com o aquecedor de gases, baseando-se na exergia dissipada.

A bomba centrífuga teve a menor perda devido a menor variação entre os fluxos de entrada e saída, sendo que esse equipamento não apresenta exergia química e mostrando também que o sistema apresenta uma proximidade maior do equilíbrio termodinâmico.

Como observado na Figura 5.3 a bomba apresenta uma baixa perda, pode-se perceber também que analisando cada equipamento individualmente nas quatro configurações, ambos possuem exergias destruídas razoavelmente próximas.

Em relação aos trocadores de calor, a HRSG foi o equipamento que mais apresentou irreversibilidades no processo. Na Figura 5.4 é apresentado um gráfico das perdas da HRSG, comparando com o pré-aquecedor de gases.

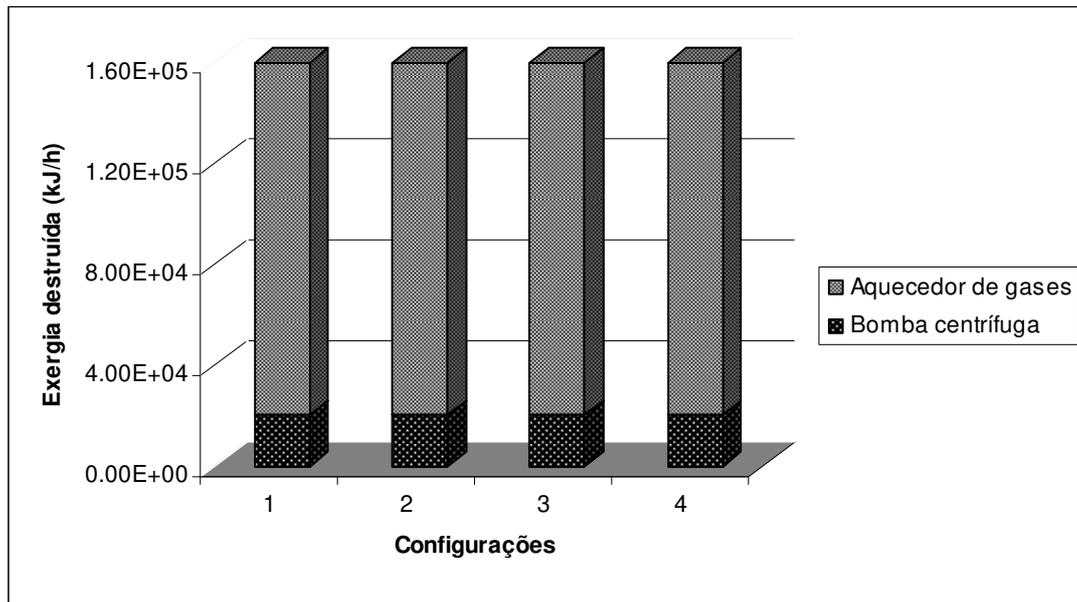


Figura 5.3 – Perdas exérgicas no aquecedor de gases e na bomba centrífuga em diferentes configurações.

Observa-se na Figura 5.4 a grande perda exérgica da HRSG, porém sendo razoavelmente constante nas configurações e o pré-aquecedor de gases apresentando baixas perdas quando comparado com a HRSG.

Os evaporadores de alta e baixa pressão também apresentaram perdas exérgicas significativas no processo de cogeração. Esses equipamentos tiveram perdas similares ao resfriadores.

Os trocadores de calor utilizados no processo em geral apresentam como fluido de trabalho, pra resfriar ou aquecer os gases, a água. Na Figura 5.5 são mostradas as irreversibilidades nos evaporadores, comparando também com o pré-aquecedor de ar, sendo este o único trocador que tem como fluido térmico o ar.

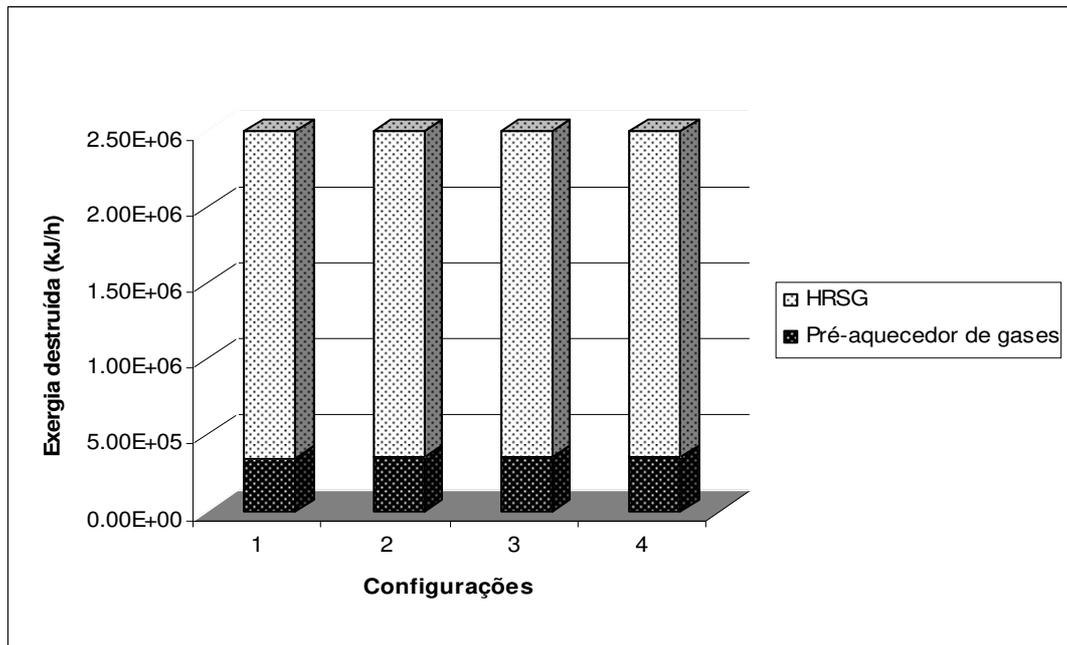


Figura 5.4 – Perdas exérgicas no pré-aquecedor de gases e na HRSG em diferentes configurações.

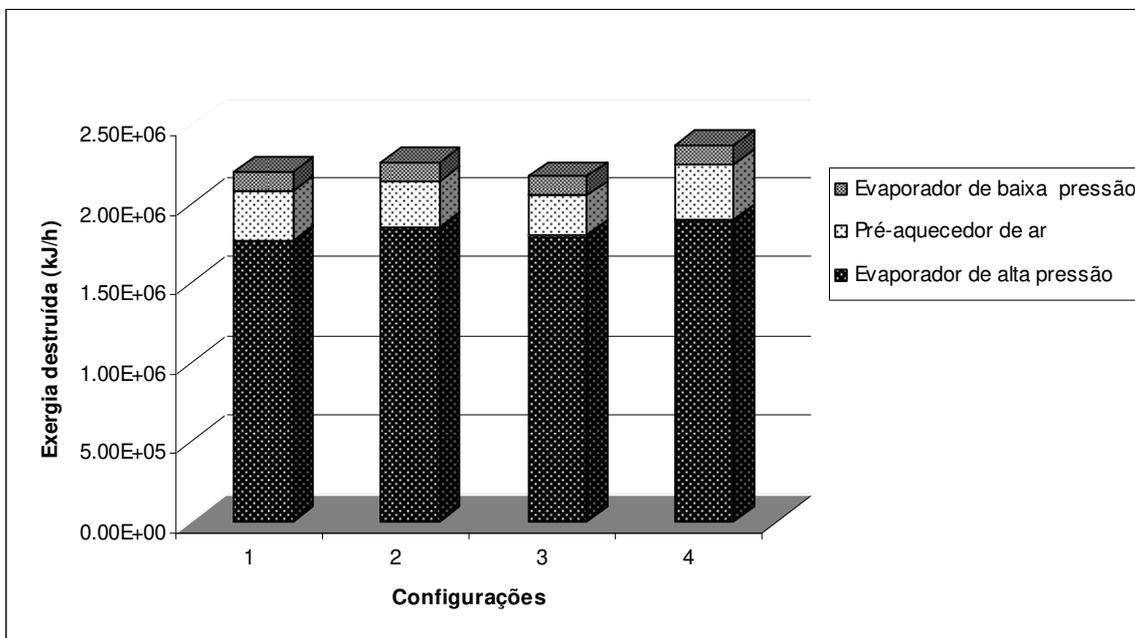


Figura 5.5 – Perdas exérgicas nos equipamentos de troca térmica em diferentes configurações.

Assim, observam-se as maiores perdas para o evaporador de alta pressão em relação aos outros dois equipamentos. Na Figura 5.6 são apresentados os dados referentes aos resfriadores de gás e aquecedor de água.

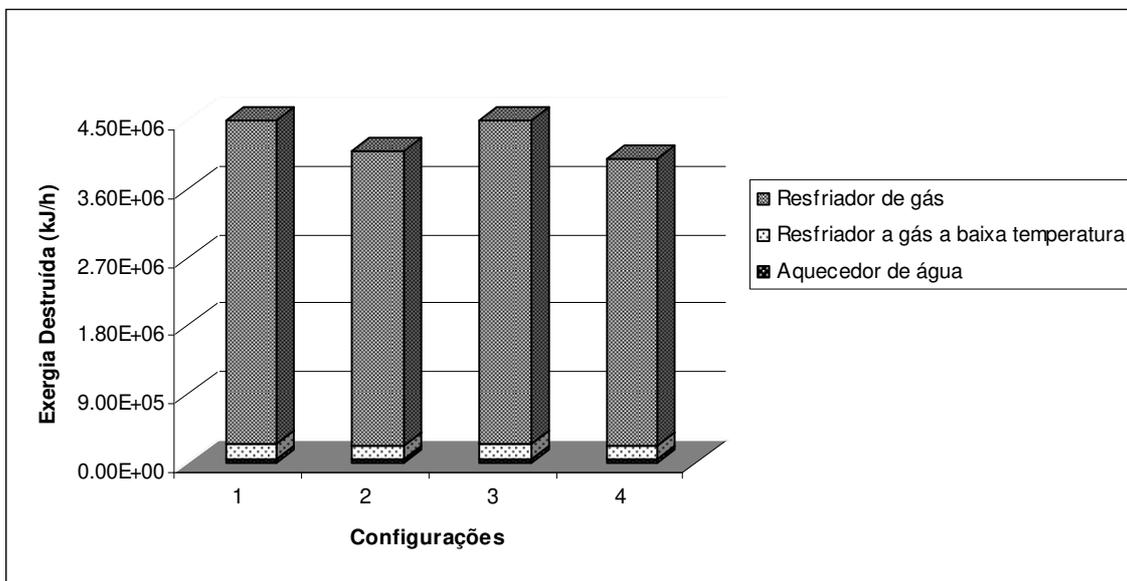


Figura 5.6 – Perdas exergéticas nos equipamentos de troca térmica em diferentes configurações.

Os compressores como os outros equipamentos também apresentaram perdas significativas no processo. Na Figura 5.7 são representadas as exergias destruídas para cada equipamento e configuração.

Na Figura 5.7, observa-se que a configuração 2 apresenta menores perdas exergéticas comparadas as outras. Isso se deve à não existência de quantidade de inertes (N_2) e a alta quantidade de hidrogênio na configuração analisada.

O sistema de compressão com intercooler é o caso que detém maiores perdas dentre todos os equipamentos em questão e já o compressor do gaseificador apresenta a menor perda.

O sistema de turbinas compreende as turbinas a gás de baixa e alta pressão e as turbinas a vapor de baixa e média pressão. A turbina de alta pressão alimenta com sua potência os compressores e a de baixa extrai vapor para o processo e gera energia elétrica.

A Figura 5.8 apresenta de um modo comparativo as irreversibilidades de cada turbina analisada no ciclo de cogeração.

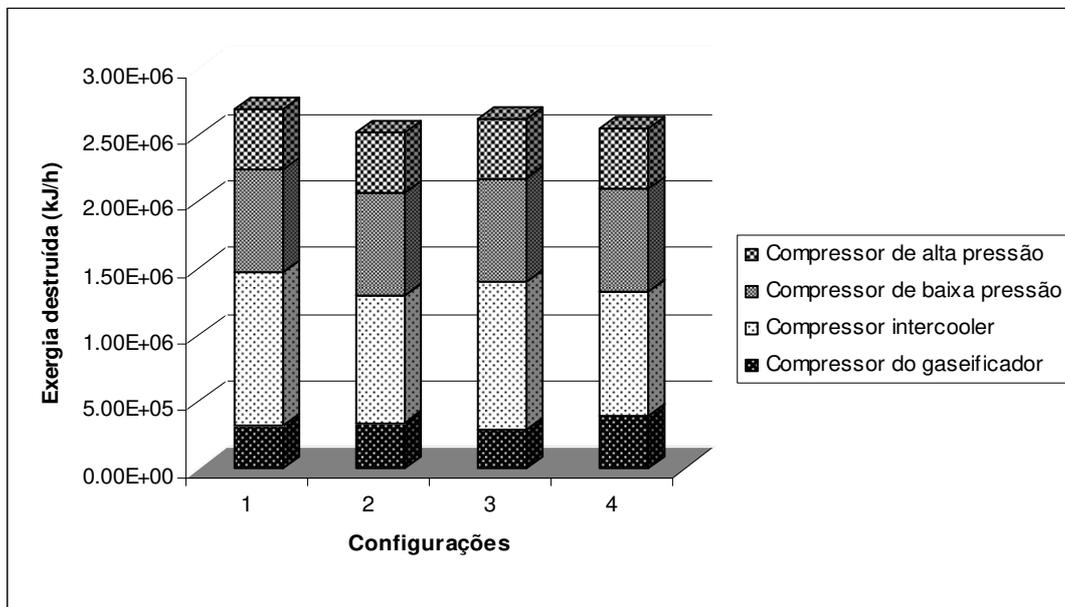


Figura 5.7 – Perdas exérgicas nos compressores em diferentes configurações.

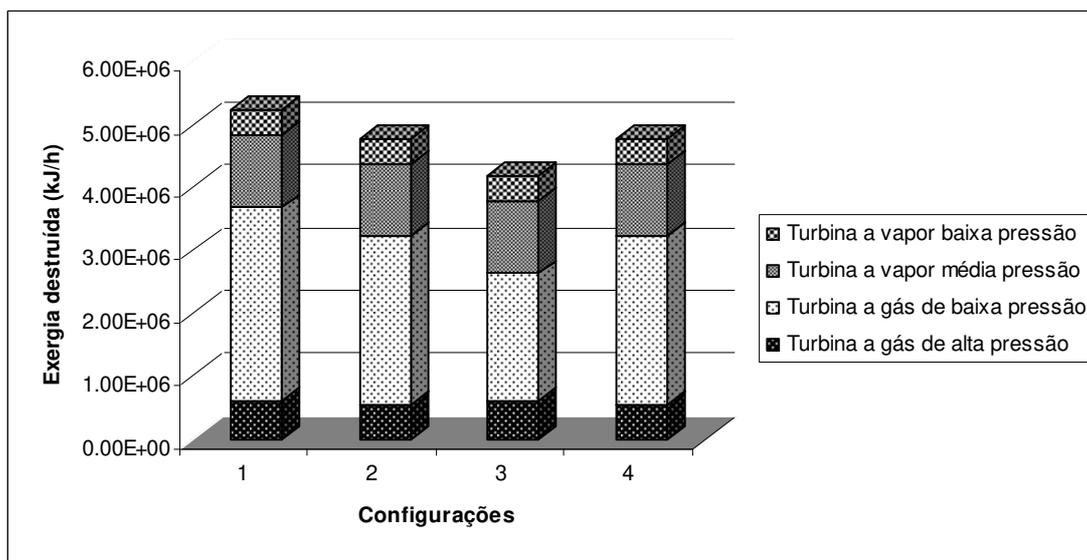


Figura 5.8 – Perdas exérgicas nas turbinas em diferentes configurações.

Observa-se no gráfico da Figura 5.8 a elevada perda de exergia da turbina a gás de baixa pressão, sendo que ela gera energia térmica e elétrica para o processo. Percebe-se também que na configuração 3, situa-se a menor perda exergética da turbina a gás de baixa pressão e menor do conjunto de turbinas.

A Figura 5.9 apresenta um gráfico da exergia destruída total do sistema. Esse gráfico mostra a configuração na qual se obteve maior eficiência térmica do processo e menor irreversibilidade devido a variação da composição na entrada do processo.

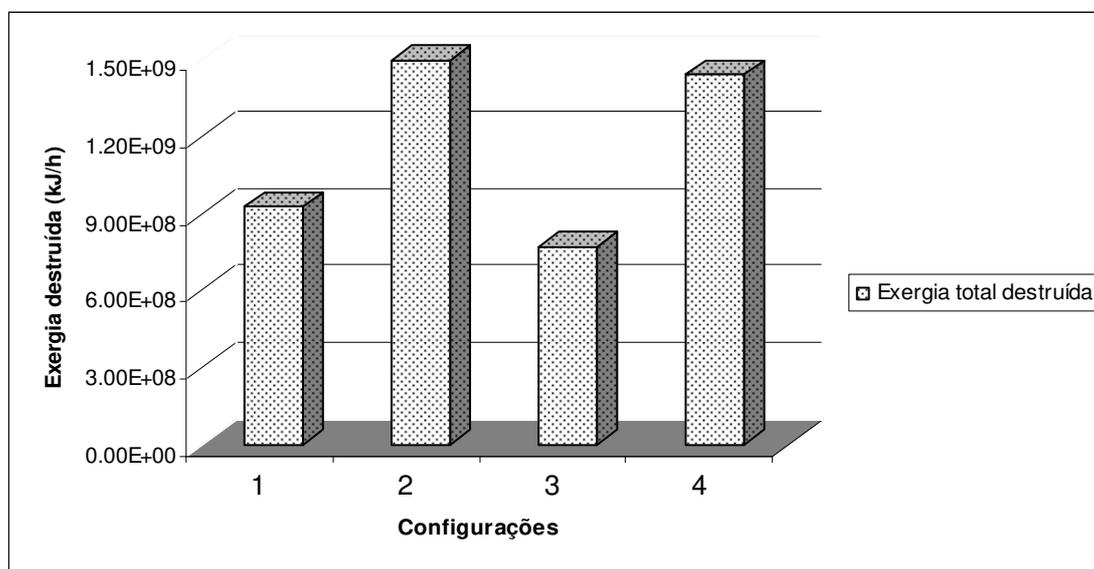


Figura 5.9 – Exergia destruída total em diferentes configurações.

Na Figura 5.9, observa-se que a configuração 3 apresentou a menor perda exergética dentre todas as outras analisadas. A composição da configuração 1 é muito similar à configuração 3. A diferença principal é a maior quantidade de água e menor quantidade de hidrogênio de 3 em relação a 1.

Assim, de forma geral o equipamento que mais apresentou irreversibilidades no processo inteiro foi o combustor. Isso se deve segundo Bejan *et al.* (1996) a existência neste componente de três grandes fontes de irreversibilidade: combustão rápida e não controlada, perda de carga e troca de calor com diferença de temperatura. Segundo o autor,

uma maneira de atenuar essa destruição de exergia seria pré-aquecer o ar e reduzir a razão ar-combustível.

As turbinas apresentaram também uma grande irreversibilidade, isso se deve provavelmente à perda por atrito no equipamento. Já a bomba e o aquecedor de água apresentaram as menores perdas do processo. Como a configuração 3 mostrou as menores perdas exergéticas dentre as outras, foi analisada a influência dos componentes do gás dessa configuração sobre o processo de cogeração.

5.3 – Análise de sensibilidade no ciclo de cogeração

A análise de sensibilidade foi realizada avaliando a influência do teor dos seguintes componentes no gás de saída do combustor: água, hidrogênio e monóxido de carbono, sendo esses componentes os que apresentaram uma maior magnitude dentre as outras configurações analisadas na análise anterior. O procedimento para essa análise foi o seguinte: foram analisadas duas configurações para fins comparativos, a primeira (configuração α), apresentando quantidades maiores dos elementos em relação às composições originais de Consonni *et al.* (1998) e a segunda (configuração β), considerando um decréscimo das composições originais.

O critério utilizado para a variação dos valores das substâncias foi adequar esses parâmetros (composições) em uma mesma magnitude, tanto para o acréscimo quanto para o decréscimo, salientando que em um processo real essas variações podem não serem similares com esse estudo, porém, essas simulações visam a contribuir para o estudo de sistemas de gaseificação acoplado com o ciclo de cogeração (influência dos gases).

Assim, a configuração α foi analisada primeiramente e como dito anteriormente, as frações molares dos componentes foram modificadas (aumento) em relação às composições originais da configuração 3 de Consonni *et al.* 1998. Foram realizadas três simulações para a configuração α , uma para cada substância (água, hidrogênio e monóxido de carbono), sendo normalizadas as substâncias restantes em cada simulação. A Tabela 5.4 mostra as composições dos elementos avaliadas.

Tabela 5.4 – Frações molares utilizadas dos elementos para a simulação do sistema.

Elementos	3 - (Consonni <i>et al.</i> 1998)	Configuração α (acrécimo)	Configuração β (decrécimo)
H ₂ O	0,1760	0,2669	0,0416
H ₂	0,1031	0,2314	0,0426
CO	0,1053	0,2184	0,0416

Como comentado anteriormente as composições das configurações analisadas (água, hidrogênio, monóxido de carbono) sofreram variações e as composições restantes foram normalizadas. Uma observação a ser feita é que em um processo real, a normalização das composições pode apresentar alguma diferença em relação a este trabalho.

Em seguida os resultados obtidos no simulador, propriedades termodinâmicas, foram implementados em uma planilha eletrônica para analisar as perdas exergéticas do ciclo. Assim, inicialmente na configuração α , avaliou-se a sensibilidade da composição dos gases gerados no gaseificador. A Figura 5.10 apresenta as perdas exergéticas no combustor.

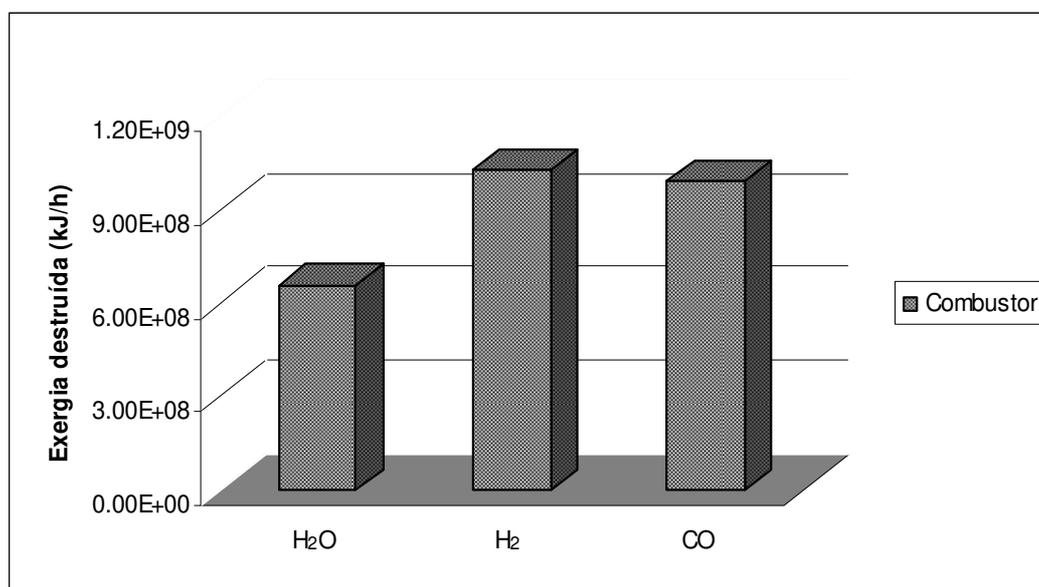


Figura 5.10 – Perdas exergéticas no combustor para configuração α .

As perdas de exergia no combustor para o caso da H₂O apresentaram a menor perda dentre as outras avaliadas. O hidrogênio apresenta uma maior sensibilidade, com o seu aumento, obteve-se maior perda dentre os demais.

Em relação à bomba centrífuga, esta novamente apresentou as menores perdas de exergia do ciclo dentre os outros equipamentos. A Figura 5.11 mostra um gráfico comparativo entre a bomba e um aquecedor de gases.

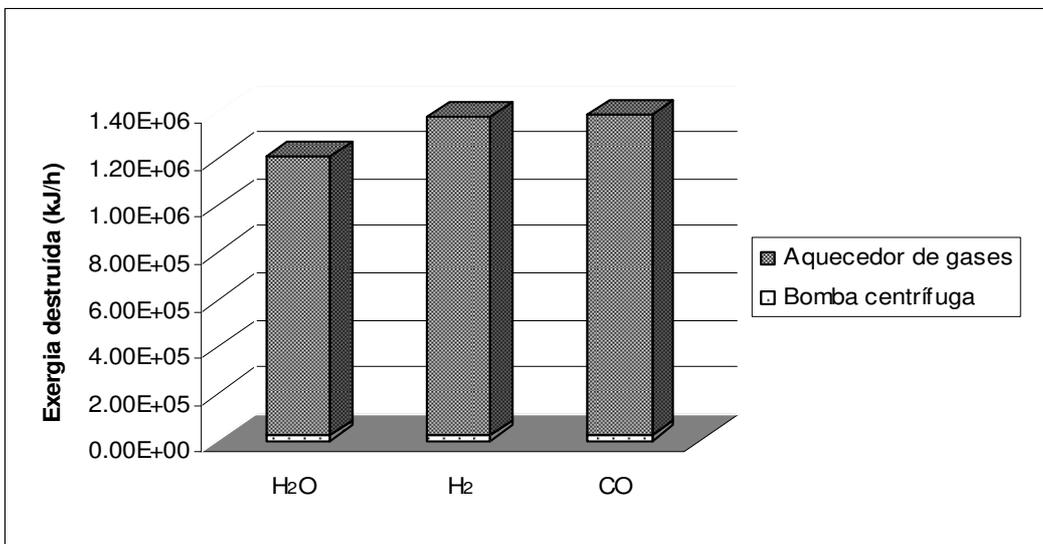


Figura 5.11 – Perdas exérgicas no aquecedor de gases e na bomba centrífuga.

O aquecedor de gases apresentou uma maior exergia perdida comparada com a bomba centrífuga. E a exergia destruída para a bomba nos três casos, mantiveram-se constantes. Os próximos equipamentos analisados foram os trocadores de calor. A Figura 5.12 mostra a exergia destruída na HRSG juntamente com o pré-aquecedor de gases.

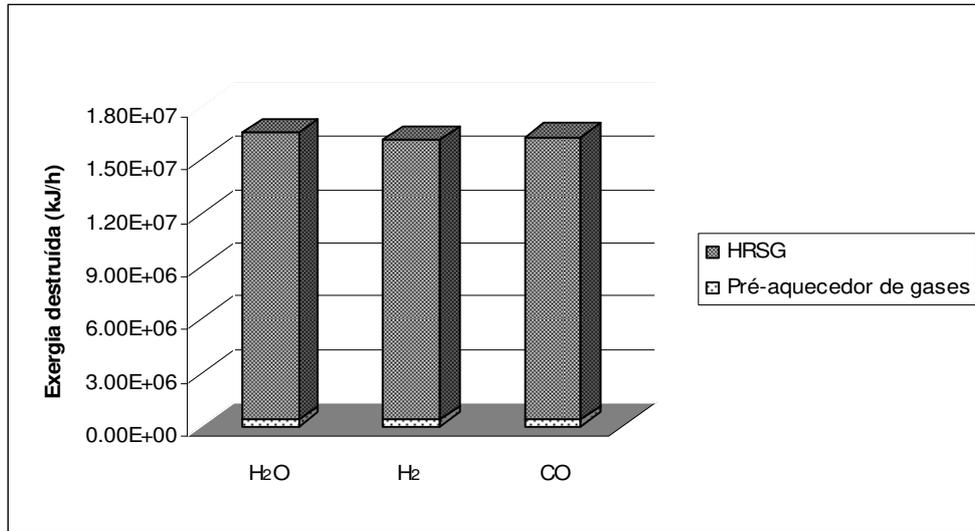


Figura 5.12 – Perdas exérgicas no pré-aquecedor de gases e na HRSG.

Observa-se na Figura 5.12 que novamente a HRSG apresenta uma grande irreversibilidade em ambas as situações, já o pré-aquecedor de gases apresentou baixas perdas, comparando-se com a bomba. A Figura 5.13-a apresenta a exergia destruída no pré-aquecedor de ar e nos evaporadores, sendo estes apresentando as maiores perdas, principalmente para a situação envolvendo o aumento de água. A Figura 5.13-b apresenta as perdas dos resfriadores de gás e do aquecedor de água. As perdas exérgicas nesses equipamentos mostram que o aumento da quantidade de CO causa maior perda dentre os demais.

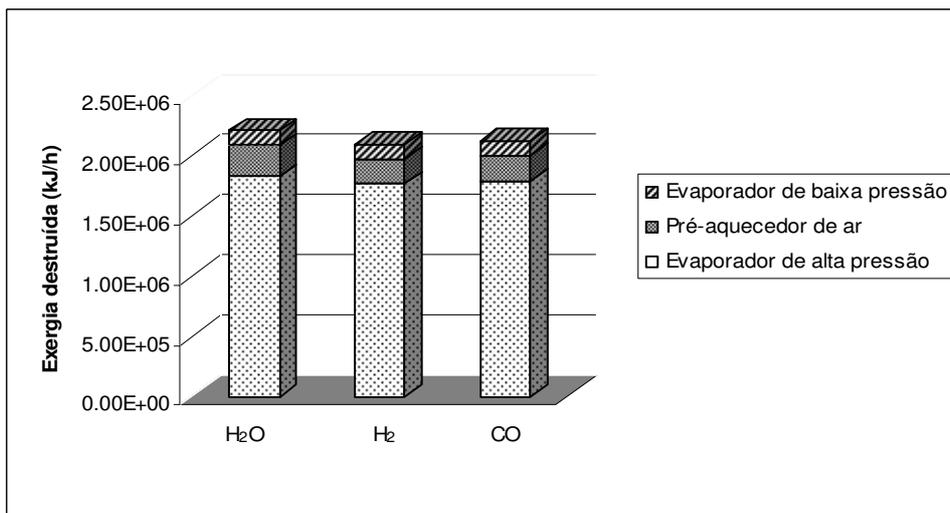


Figura 5.13-a – Perdas exérgicas nos equipamentos de troca térmica.

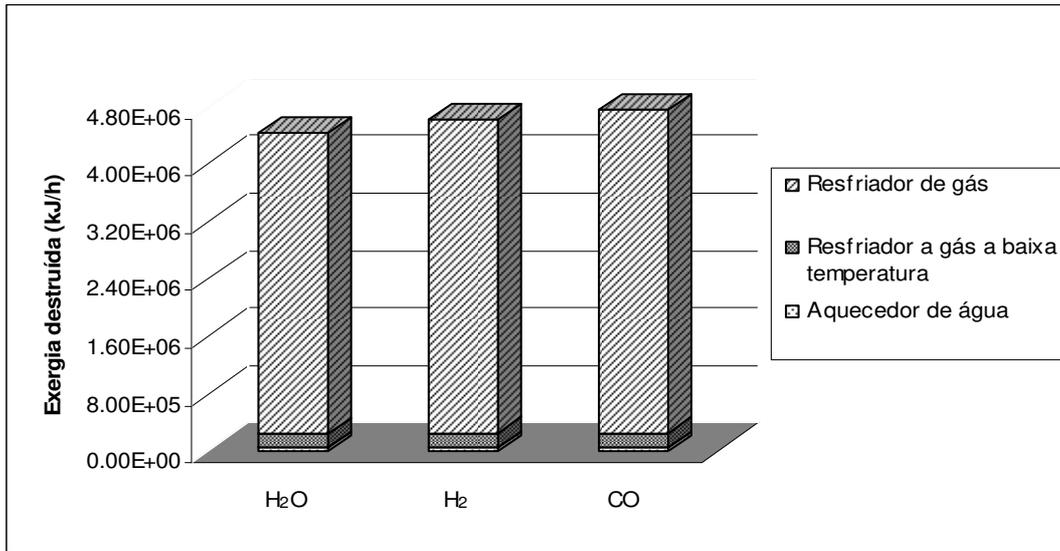


Figura 5.13-b – Perdas exérgicas nos equipamentos de troca térmica.

Os sistemas de compressores e turbinas também foram analisados, sendo que esses equipamentos têm características de apresentar grandes perdas no processo. Assim pode-se observar a influência das três situações avaliadas dentro da configuração α , testadas sobre esses equipamentos no ciclo de cogeração. As Figuras 5.14 e 5.15 apresentam as irreversibilidades exérgicas desses componentes.

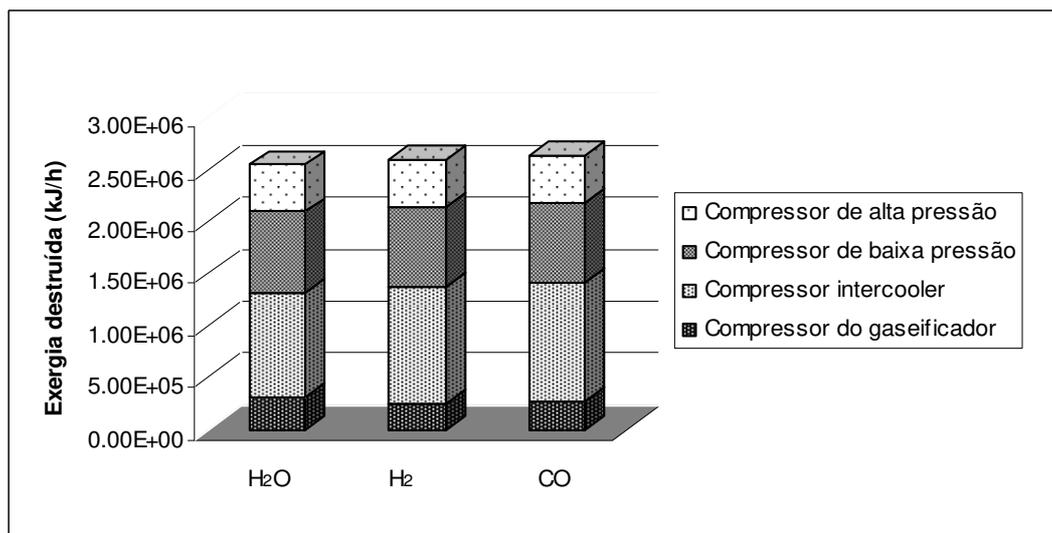


Figura 5.14 – Perdas exérgicas nos compressores.

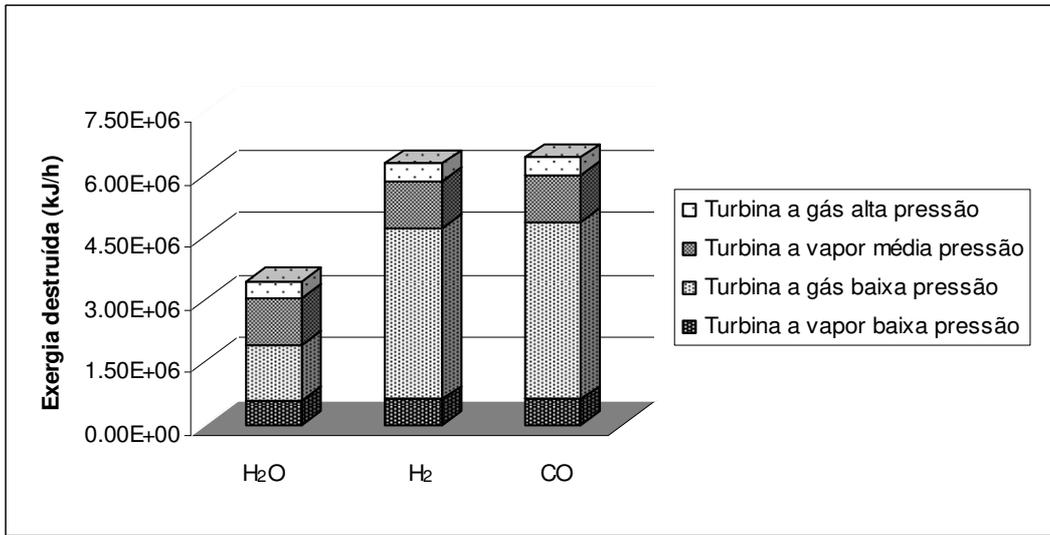


Figura 5.15 – Perdas exergéticas nas turbinas.

Em ambos os sistemas, a alteração na fração molar de monóxido de carbono apresentou as maiores perdas exergéticas e a alteração na fração molar da água as menores. Assim, analisaram-se as perdas de exergia totais para a configuração α apresentadas na Figura 5.16.

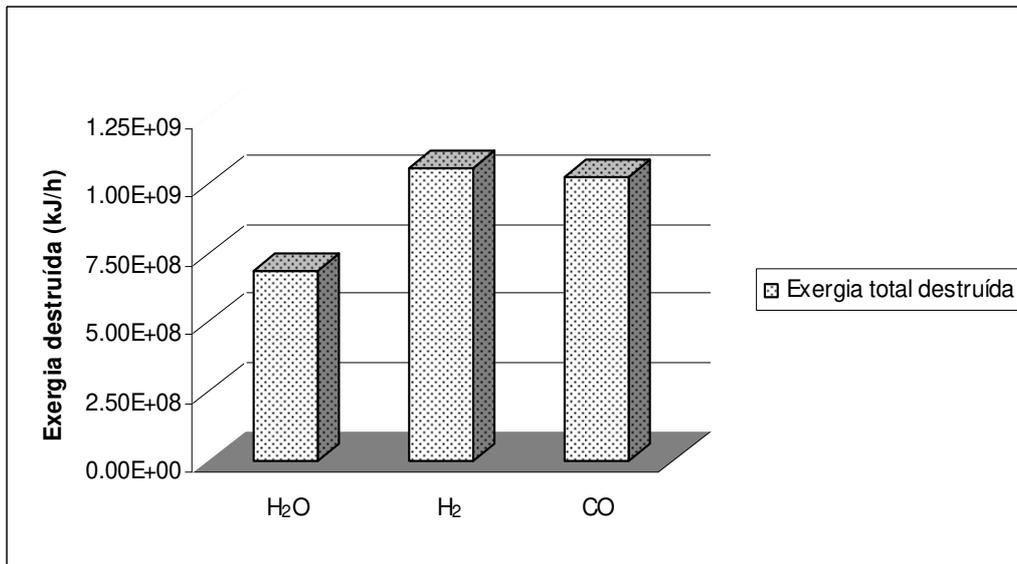


Figura 5.16 – Exergia destruída total para configuração α .

Com esse gráfico da Figura 5.16, pode-se observar que no ciclo que ocorreu um acréscimo na quantidade água foram obtidas as menores perdas do processo. Já as variações no hidrogênio e monóxido de carbono apresentaram perdas significativas. Assim com essa análise, observou-se a grande sensibilidade das espécies de hidrogênio e monóxido de carbono no ciclo de cogeração com gaseificação de licor negro.

A segunda análise de sensibilidade a ser realizada foi para a configuração β , na qual foi considerado um decréscimo nas composições comparadas com as de Consonni *et al.* 1998. Os valores das composições foram implementados no simulador, realizando também três simulações, uma para cada caso.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados das perdas exérgicas por equipamento no ciclo de cogeração para três casos, água, monóxido de carbono e hidrogênio, também é mostrado a exergia destruída total do sistema em cada caso analisado.

O combustor novamente apresentou as maiores perdas no processo, porém agora a maior irreversibilidade ocorreu no primeiro caso 1 (água), ao contrário da configuração α , onde apresentou as menores perdas. Assim a quantidade de água tem uma forte influência na câmara de combustão. Os equipamentos, de uma forma geral, apresentaram comportamentos semelhantes ao da configuração α , com exceção do combustor e do resfriador de gás que também apresentou uma grande irreversibilidade para o caso da água.

5.4 – Resultados do balanço de massa no sistema gaseificador – combustor

Foi feito um balanço de massa sobre o sistema gaseificador – câmara de combustão utilizando uma planilha eletrônica. Foram determinados também a composição dos gases de combustão e os multiplicadores de Lagrange pelo método da minimização da energia de Gibbs via multiplicadores de Lagrange.

Inicialmente foram inseridas as composições de saída do gaseificador, baseada na referência de Consonni *et al.* (1998), na planilha eletrônica. Foram realizados balanços de massa nos seguintes equipamentos: “scrubber”, resfriador e compressor. Assim, determinaram-se os valores dos parâmetros de entrada e saída desses componentes até a entrada do combustor.

Tabela 5.5 – Perdas exergéticas por equipamento para configuração β .

Equipamentos	Exergia destruída (kJ/h) x 10 ⁻⁶		
	1 – H ₂ O	2 – H ₂	3 – CO
Evaporador de alta pressão	1,81	1,84	2,06
Pré-aquecedor de ar	0,22	5,48	0,01
Evaporador de baixa pressão	0,42	1,35	0,63
Aquecedor de água	0,08	0,21	0,08
Resfriador a gás a baixa temperatura	0,18	4,33	0,32
Resfriador de gás	20,50	3,61	0,54
Pré-aquecedor de gases	5,53	0,93	1,28
HRSG	16,10	15,90	16,00
Compressor do gaseificador	0,28	3,75	0,31
Compressor intercooler	1,27	1,11	1,13
Compressor de baixa pressão	0,78	0,78	0,78
Compressor de alta pressão	0,45	0,45	0,45
Bomba centrífuga	0,02	0,02	0,02
Aquecedor de gases	1,48	1,35	1,32
Turbina a gás de alta pressão	0,73	0,69	0,64
Turbina a gás de baixa pressão	2,45	1,18	0,73
Turbina a vapor média pressão	1,15	1,15	1,15
Turbina a vapor baixa pressão	0,40	0,40	0,40
Combustor	915,00	606,00	601,00
Exergia destruída total (kJ/h)	969,00	651,00	629,00

Como o objetivo era a determinação das composições de saída do combustor, para realizar um cálculo de forma independente do simulador, aplicou-se a metodologia da minimização de energia de Gibbs por multiplicadores de Lagrange.

Foram determinadas as composições pelo método explicitado no Capítulo 4, que tem como característica o cálculo das variáveis do processo (composição dos produtos do reator) desconhecendo as estequiometrias das reações que estão ocorrendo no interior do combustor.

Utilizou-se uma temperatura de 1616,15 K no combustor, a mesma do processo de cogeração implementado no simulador e a temperatura de referência a 298,15 K. Posteriormente foi avaliada a influência da temperatura do combustor para determinação das composições e dos multiplicadores.

Assim, depois de feito o balanço de massa, obteve-se a composição de entrada no combustor, em seguida foram calculados o calor específico e a energia de Gibbs padrão de formação para cada espécie, sendo apresentada na Tabela 5.6. Para o cálculo da energia de Gibbs utilizou a equação 4.6 apresentada anteriormente.

Tabela 5.6 – Energia de Gibbs padrão de formação à $T = 1616,15$ K.

Espécies	Gibbs de formação (J/mol)
CH ₄	$8,72 \times 10^4$
N ₂	0
O ₂	0
H ₂ O	$-1,58 \times 10^5$
CO	$-2,54 \times 10^5$
CO ₂	$-3,97 \times 10^5$
H ₂	0

Após esses procedimentos, foram determinadas as composições e os multiplicadores de Lagrange através da equação 4.13, apresentada no Capítulo 4, na planilha eletrônica. Assim, para fins comparativos, determinaram-se as composições no simulador HYSYS© 2.2, utilizando o reator de Gibbs.

A Tabela 5.7 apresenta as composições resultantes do método da minimização da energia de Gibbs realizada na planilha eletrônica e as composições determinadas no simulador.

Tabela 5.7 – Frações molares resultantes do processo à $T = 1616,15$ K.

Espécies	Frações molares (Planilha eletrônica)	Frações molares (Simulador)
CH ₄	0,0000	0,0000
H ₂ O	0,0954	0,0952
CO	0,0000	0,0000
CO ₂	0,0971	0,0969
H ₂	0,0000	0,0000
N ₂	0,7300	0,7300
H ₂ S	0,0000	0,0000

Na Tabela 5.7, observa-se que as composições determinadas através do método da minimização de Gibbs por multiplicadores de Lagrange na planilha eletrônica foram bastante similares às composições determinadas pelo simulador comercial, demonstrando que ambos os métodos são válidos.

Como já comentado, o método fornece outros parâmetros para o processo. Foi avaliada a sensibilidade da temperatura do combustor na determinação das composições e multiplicadores de Lagrange.

O intervalo utilizado de temperatura foi de 635 K. Foram analisadas cinco temperaturas diferentes. Não ocorreram variações significativas nas composições nesse intervalo de temperatura considerado. Já os multiplicadores de Lagrange variaram significativamente. Na Tabela 5.8 são apresentados os multiplicadores de Lagrange para cada temperatura analisada.

Tabela 5.8 – Multiplicadores de Lagrange em diferentes temperaturas.

Multiplicadores	Temperaturas (K)				
	1315,15	1415,15	1616,15	1750,15	1950,15
λ_C	384106,24	393843,95	393639,36	393472,58	393223,10
λ_H	90830,31	90878,28	110510,39	125971,54	149043,78
λ_O	18891,24	15045,47	17183,95	18607,00	20721,16
λ_N	1720,30	1850,91	2114,05	2289,46	2552,11

Pode-se perceber que ocorre uma mudança mais considerável no multiplicador λ_H a partir da temperatura de 1616,15 K. Outros multiplicadores também tiveram alguma variação nas temperaturas analisadas.

Assim, esses multiplicadores de Lagrange são mais uma contribuição para o estudo da gaseificação de licor negro com cogeração, mas esses parâmetros em si não possuem significado físico, como dito anteriormente, eles são apenas valores matemáticos, utilizados como uma ferramenta no cálculo das composições.

No Capítulo 6 serão apresentadas as conclusões dessa dissertação e recomendações para trabalhos futuros no que diz respeito ao estudo da gaseificação de licor negro, uma tecnologia relativamente nova e ainda em fase de desenvolvimento, principalmente para operações em grande escala.

6 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho realizou um estudo sobre a gaseificação do licor negro para cogeração de energia em indústrias de papel e celulose. Sendo a gaseificação de licor negro uma tecnologia ainda incipiente, este trabalho contribuiu com as pesquisas sobre esses sistemas de geração de energia (térmica e elétrica). O estudo foi motivado pelo maior consumo de energia no processo e uma grande quantidade de resíduos gerados que vem se tornando problemas rotineiros, tornando-se assim a gaseificação uma alternativa muito interessante para ser implementada no processo.

Nesta dissertação foram desenvolvidos balanços de massa no sistema através de uma planilha eletrônica. Também foi inserido em um simulador comercial o sistema de cogeração e em seguida foram feitas simulações em quatro configurações diferentes, nas quais foi alterada a composição dos gases de saída do gaseificador. Após isso os parâmetros termodinâmicos fornecidos pelo simulador foram implementados em uma planilha eletrônica, elaborada para a análise exergética do processo.

Foi feita também uma análise de sensibilidade dos elementos que compõem o gás gerado no gaseificador, avaliando os seguintes componentes: água, hidrogênio e monóxido de carbono.

Assim procurou-se analisar a sensibilidade das composições de entrada no sistema (geradas pelo gaseificador) sobre as perdas exergéticas do processo de cogeração. Através da simulação das quatro configurações baseadas na literatura, dos balanços de massa, do método da minimização de Gibbs e da análise exergética foram obtidas as seguintes conclusões:

- De uma forma geral foi verificado que as composições influenciam no processo de cogeração tanto para a potência do ciclo quanto nas perdas de exergia.
- Em relação à potência, as composições da configuração 2, baseadas na referência de Berglin e Berntsson (1998), apresentaram um melhor rendimento no ciclo de cogeração, sendo a turbina a gás de baixa pressão a que gera maior potência para o sistema, dentre todas as turbinas nas quatro configurações analisadas.

- No que diz respeito à análise exergética, as diferentes composições influenciaram significativamente nas perdas do processo. A configuração 3, baseada na referência de Consonni *et al.* (1998), apresentou as menores perdas globais de exergia, dentre as demais estudadas.
- Analisando os equipamentos, o combustor foi o componente do sistema de cogeração que mais apresentou perdas no processo. Isso se deve a grande irreversibilidade das reações químicas que ocorrem no seu interior.
- As turbinas também apresentaram perdas exergéticas significativas, sendo a turbina a gás de baixa pressão, a qual gerou maior potência em relação às outras configurações a que apresentou as maiores exergias destruídas do processo em todos os casos analisados. Essas grandes irreversibilidades das turbinas podem ser atribuídas às perdas por atrito que ocorrem no interior do equipamento.
- Foi verificada que a configuração 3, que obteve a menor exergia destruída, possui a menor quantidade de hidrogênio em relação aos outros casos analisados. Porém, a potência total produzida nessa configuração foi a menor.
- Foi feita uma análise de sensibilidade nas composições da configuração 3, que obteve menor perda de exergia, mostrando uma forte dependência das quantidades de hidrogênio e monóxido de carbono.
- A análise de sensibilidade mostrou que grandes quantidades de hidrogênio e monóxido de carbono nas composições dos gases gerados no gaseificador representam grandes perdas exergéticas no processo de cogeração.
- Foi realizado também um balanço de massa no sistema gaseificador – combustor através de uma planilha eletrônica, onde os resultados foram satisfatórios, comparando com o simulador, sendo uma forma independente do simulador comercial de processos.
- Verificou-se a sensibilidade da composição dos gases na saída do combustor com diferentes temperaturas na câmara de combustão, utilizando ferramentas de equilíbrio químico através da minimização de energia de Gibbs. Concluiu-se que as composições, no intervalo de temperatura analisada, não sofreram variações significativas.

- Foram realizadas simulações, nas mesmas temperaturas utilizadas na planilha, apenas no combustor no simulador HYSYS© 2.2, no qual foi utilizado o reator de Gibbs. Verificou-se que os resultados foram similares aos da planilha eletrônica no mesmo intervalo de temperatura.
- Conforme relatado por Larsson *et al.* (2005), as incertezas dos dados de grandezas termodinâmicas podem influenciar bastante nos parâmetros dos processos de combustão e gaseificação. Sabe-se que a escolha do pacote termodinâmico Peng-Robinson para cálculo das grandezas termodinâmicas do processo pode representar incertezas significativas, uma vez que o mesmo não é adequado para todas as espécies presentes no sistema estudado. Sendo assim, é importante ressaltar que outros pacotes poderão alterar significativamente os resultados obtidos e que por isso mesmo, alguns desvios entre os valores obtidos na simulação e os reportados nas referências citadas, são esperados.

Ao final deste trabalho algumas recomendações e sugestões para serem feitas em trabalhos futuros podem ser apresentadas.

- Realizar uma análise termoeconômica no sistema estudado, para as quatro configurações realizadas a fim de complementar a análise exergética.
- Desenvolver um modelo para o gaseificador, que possa ser acoplado à simulação do ciclo de cogeração, com o objetivo de testar condições operacionais do mesmo a fim de analisar as condições da corrente gasosa gerada.
- Utilizar as propriedades do licor negro de eucalipto na entrada do gaseificador como forma de obter resultados mais aplicáveis à realidade nacional.
- Simular um processo de geração de vapor convencional (caldeira de recuperação), para fins comparativos com esse trabalho de gaseificação de licor negro.
- Avaliar outros parâmetros do processo como eficiências de turbinas, vazões, temperaturas e pressões nas perdas exergéticas do sistema de gaseificação com cogeração.

- Embora demande um custo bastante alto, a realização de um trabalho experimental de um processo de gaseificação de licor negro seria altamente desejável, como forma de validar os modelos e também para testar melhor as condições ideais de operação e a composição final dos gases obtidos.

7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANEEL – Agência Nacional de Energia Elétrica, CENBIO – Centro Nacional de Referência em Biomassa. *Medidas mitigadoras para a redução de emissões de gases de efeito estufa na geração termelétrica*. Disponível em: www.mct.gov.br/index.php/content/view/20285.html. Acesso em: Julho, 2006.
- ARAUZO,J., MURILLO,M.B., GEA,G., FREDERICK,W.J. Swelling behavior of black liquor from soda pulping of wheat straw. *Energy & Fuels*. V.17 p.46 -53, 2003.
- BANCO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO ECONÔMICO E SOCIAL. *O setor de papel e celulose no Brasil e no mundo*. Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES). Disponível em: [http:// www.bndes.gov.br](http://www.bndes.gov.br). Acesso em: Janeiro, 2006.
- BARBELI,M.C. Gestão energética na indústria de papel e celulose no Brasil: perspectivas e potenciais de conservação de energia. XII Simpep, Bauru, Brasil, 2005.
- BEJAN,A., TSATSARONIS,G., MORAN,M. *Thermal Design and Optimization*. John Wiley & Sons, Inc; 1996.
- BERGLIN,N., BERNTSSON,T. CHP in the pulp industry using black liquor gasification: thermodynamic analysis. *Applied Thermal Engineering*. V.18, nº11, p. 947-961, 1998.
- BRACELPA – Associação Brasileira dos Fabricantes de Celulose e Papel. Relatório informativo de 2006. São Paulo: Associação Brasileira dos Fabricantes de Celulose e Papel, 2006 e http://www.bracelpa.org.br/br/anual/perfil_setor2006.pdf.

- CARDOSO,M. *Análise da unidade de recuperação do licor negro de eucalipto no processo “Kraft”, avaliando alternativas de processamento.* Campinas: Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, 1998 P.134. Tese (Doutorado).
- CARDOSO,M., GONÇALVES,R.S., OLIVEIRA,E.D., PASSOS,M.L.A. *Caracterização do licor negro de eucalipto de indústrias brasileiras.* CIADICYP, Congresso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel, Iguazú, Misiones, Argentina, 2000.
- CHEN,Z., SAROFIM,A.F., BOCKELIE,M.J., WHITTY,K.J. Modeling of black liquor gasification in a bubbling fluidized bed. Pittsburgh Coal Conference. Pittsburgh, Pennsylvania, USA, 2003.
- CONSONNI,S., LARSON,E.D., KREUTZ,T.G., BERGLIN,N. Black liquor Gasifier/Gas turbine Cogeneration. *ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power.* V. 120, nº3, p. 442 – 449, 1998.
- COSTA,A.O.S., BISCAIA,E.C., LIMA,E.L. *Descrição matemática da queima do licor negro na fornalha da caldeira de recuperação.* 35º Congresso e Exposição Anual de Celulose e Papel. São Paulo, Brasil, 2002.
- DINCER,I., ROSEN,M.A. Exergy as confluence of energy, environment and sustainable development. *Exergy, An International Journal.* V.1, nº 1, p. 3 – 13, 2001.
- DEL GRANDE,M.,H.; *Racionalização do uso de água na indústria de celulose: o caso Bahia pulp.* Bahia: Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, 2004. P. 156. Tese (Doutorado).

- DICKINSON,J.A., VERRIL,C.L. *Development and Evaluation of a Low-Temperature Gasification Process for Chemical Recovery from Kraft Black Liquor*. International Chemical Recovery Conference, Tampa, Florida, USA, 1998.
- FREDERICK,W.J., BACKMAN,R., HUPA,M. Basic studies on black liquor pyrolysis and char gasification. *Bioresourse Technology*. V.46, p. 153-158, 1993.
- GALLEGO,A.,G. *Modelagem Computacional e Análise Termodinâmica de Sistemas de Geração de Potência utilizando Gaseificação de Licor Negro*. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2004. P. 202. Tese (Doutorado).
- HARVEY,S., FACCHINI,B. Predicting black liquor gasification combined cycle powerhouse performance accounting for off-design gas turbine operation. *Applied Thermal Engineering*. V.24, p. 111-126, 2004.
- HUPA,M., WHITTY,K., FREDERICK,W.J. Gasification of black liquor char with steam at elevated pressures. *Journal of Pulp and Paper Science*. V. 21, nº 6, p. j214-j221, 1995.
- IHRÉN,N. Optimization of black liquor gasification cogeneration systems. Department of Chemical Engineering and Technology Energy Processes, Royal Institute of Technology. Licentiate Thesis-Department of Chemical Engineering and Technology Energy, 1994.
- KNOX,C., WHITTY,K. *Black Liquor Gasification -Transforming the Pulp and Paper Industry*. The University of Utah. Biomass Interest Group Meeting. Utah, 2004.
- LARSSON,A., NORDIN,A., BACKMAN,R., WARNQUIVIST.B. Influence of black liquor variability, combustion, and gasification process variables and inaccuracies in thermochemical data on equilibrium modeling results. *Energy & Fuels*. p.4 -9, 2005.

- LARSON,E.D., CONSONNI,S., KATOFSKY,R.E. *A cost-benefit assessment of biomass gasification power generation in the pulp and paper industry-final report*. Princeton University, 2003. Disponível em: www.princeton.edu.
- LARSON,E.D., CONSONNI,S., KREUTZ,T.G. Preliminary economics of black liquor gasifier/gas turbine cogeneration at pulp and paper mills. *ASME Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*. V. 122, p. 255 – 261, 2000.
- LARSON,E.D., RAYMOND,D.R. Commercializing black liquor and biomass gasifier/gas turbine technology. *TAPPI Journal*. V. 80, nº 12, p. 50 – 57, 1997.
- LASDON,L., WATSON,J., WAREN,A., FYLSTRA,D. *Design and Use of the Microsoft Excel Solver*. Disponível em: www.pubsonline.informs.org. Acesso em novembro, 2006.
- LINDBLOM,M. An Overview of Chemrec Process Concepts. *Colloquium on Black Liquor Combustion and Gasification*. Park City, may 13 – 16, 2003. Disponível em: www.eng.utah.edu/~whitty/blackliquor/colloquium2003/.
- MARKLUND,M. Numerical modelling of the Chemrec black liquor gasification process – Conceptual design study if the burner in a pilot gasification reactor. Luleå University of Technology, Suíça, 2001. Disponível em: <http://epubl.luth.se/1402-1617/2001/081/index-en.html>.
- MCKEOUGH,P. Research on black liquor conversion at the technical research center of Finland. *Bioresourse Technology*. nº 46, p. 135 – 143, 1993.
- MINISTÉRIO DAS MINAS E ENERGIA. *Balanço Energético Nacional 2006 (BEN) – ano base 2004*. Brasília: Ministério das Minas e Energia (MME). Disponível em: <http://www.mme.gov.br/site>.

- MORAN,M.J. *Engineering Thermodynamics Mechanical*. Engineering Handbook. Ed. Frank Kreith, Boca Raton: CRC Press LLC, 1999
- NÄSHOLM,A.S., WESTERMARK,M. Energy studies of different cogeneration systems for black liquor gasification. *Energy Conversion*. V. 38, nº 15, p. 1655 – 1663, 1997.
- NETO,A.O. *Qualidade de cavacos de eucalipto para obtenção de celulose Kraft*. CIADICYP, Congreso Iberoamericano de Investigación en Celulosa y Papel, Campinas, São Paulo, Brasil, 2002.
- RIEKERT, L. The efficiency of energy utilization in chemical process. *Chemical Engineering Science*. V. 29, p.1613 -1620, 1974.
- SALMENOJA,K. Black liquor gasification: Theoretical and experimental studies. *Bioresourse Technology*. V.46, p. 167-171, 1993.
- SAVIHARJU,K. Black Liquor Gasification: Results from laboratory research and rig tests. *Bioresourse Technology*. nº 46, p.145 – 151, 1993.
- SAZRGUT,J., MORRIS,D.R., STEWARD,F.R. *Exergy Analysis of Thermal Chemical, and Metallurgical Processes*. Hemisphere Publishing Corporation; First edition, 1988.
- SMITH,J.M., VAN NESS,H.C. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. McGraw-Hill – International Editions/Chemical Engineering Series; Fifth edition, 1996.
- STIGSSON,L., WHITTY,K., EKBOM,T. *Chemrec gasification of black liquor*. Disponível em: <http://www.chemrec.se/forsta.htm>. Acesso em novembro, 2006.

- VELÁSQUEZ,S.M.S.G. *Cogeração de energia no segmento de papel e celulose: contribuição à matriz energética do Brasil*. São Paulo: Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, 2000. P.191. Tese (Doutorado).
- WARNQVIST,B., IHRÉN,N., BERGLIN,N. Combined power plant technology in the recovery cycle of Kraft pulp mills. International Conference Baltic Sea, may, 1994.
- WHITTY,K. *Black Liquor Gasification: Development and Commercialization Update*. Institute For Combustion and Energy Studies (ICES). The University of Utah. ACERC Annual Conference, IEA Annex XV Meeting. Sweden, 2005 (a).
- WHITTY,K. Pyrolysis and gasification behavior of black liquor under pressurized conditions. Department of Chemical Engineering Abo Akademi. Academic dissertation for the degree of doctor of technology, Finland, 1997.
- WHITTY,K. *State of the Art in Black Liquor Gasification Technology*. Institute For Combustion and Energy Studies (ICES). The University of Utah. ACERC Annual Conference. Utah, 2005 (b).

8 - ANEXOS

Tabela 8.1 – Propriedades das correntes na simulação 1: Consonni *et al.* 1998.

Correntes	28	29	30	32	34	33	36	37	38
Temperatura (°C)	15	241,970384	410,652901	410,6529	410,6529	410,6529	1272,74211	1037,747483	1035,082723
Pressão (kPa)	1,01E+02	6,62E+02	1,70E+03	1,70E+03	1,70E+03	1,70E+03	1,66E+03	7,06E+02	7,06E+02
Fluxo mássico (kg/h)	5,54E+05	5,54E+05	5,54E+05	4,90E+05	6,07E+04	3,59E+03	7,55E+05	7,55E+05	7,59E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-5,77E+06	1,24E+08	2,25E+08	1,99E+08	2,46E+07	1,46E+06	-3,03E+08	-5,34E+08	-5,32E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-3,00E+02	6,46E+03	1,17E+04	1,17E+04	1,17E+04	1,17E+04	-1,16E+04	-2,05E+04	-2,03E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,55E+02	1,56E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,93E+02	1,94E+02	1,94E+02
Fluxo molar (kmol/h)	1,92E+04	1,92E+04	1,92E+04	1,70E+04	2,10E+03	1,25E+02	2,60E+04	2,60E+04	2,62E+04
Correntes	40	42	43	47-bio	46-47	46a	45	41	35
Temperatura (°C)	685,1221321	278	276	450	450	450	194,08795	91,55534377	1338,485718
Pressão (kPa)	1,04E+02	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	1,04E+02	6,00E+03	1,66E+03
Fluxo mássico (kg/h)	7,59E+05	8,99E+04	8,99E+04	1,35E+05	3,27E+05	1,97E+05	7,59E+05	1,97E+05	6,94E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-8,63E+08	-1,17E+09	-1,32E+09	-1,70E+09	-4,13E+09	-2,48E+09	-1,29E+09	-3,06E+09	-3,28E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-3,30E+04	-2,35E+05	-2,64E+05	-2,27E+05	-2,27E+05	-2,27E+05	-4,94E+04	-2,80E+05	-1,37E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,98E+02	1,57E+02	1,05E+02	1,69E+02	1,69E+02	1,69E+02	1,75E+02	6,93E+01	1,95E+02
Fluxo molar (kmol/h)	2,62E+04	4,99E+03	4,99E+03	7,47E+03	1,82E+04	1,09E+04	2,62E+04	1,09E+04	2,39E+04
Correntes	35a	4	6	2	66	8	9	11	12
Temperatura (°C)	1338,485718	700	114,570397	272	15	51,337096	148,800273	90	90,85196932
Pressão (kPa)	1,66E+03	2,00E+02	2,28E+02	2,23E+02	1,01E+02	4,00E+02	4,00E+02	4,00E+02	4,00E+02
Fluxo mássico (kg/h)	0,00E+00	2,35E+05	1,54E+05	1,55E+05	1,55E+05	1,23E+04	1,23E+04	3,35E+05	3,33E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	0,00E+00	-7,08E+08	1,40E+07	3,97E+07	-1,61E+06	-1,94E+08	-1,62E+08	-5,22E+09	-5,18E+09
Entalpia molar (kJ/kmol)	-1,37E+04	-7,12E+04	2,63E+03	7,38E+03	-3,00E+02	-2,83E+05	-2,37E+05	-2,80E+05	-2,80E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,95E+02	1,98E+02	1,57E+02	1,67E+02	1,55E+02	6,03E+01	1,74E+02	6,91E+01	6,93E+01
Fluxo molar (kmol/h)	0,00E+00	9,94E+03	5,35E+03	5,37E+03	5,37E+03	6,83E+02	6,83E+02	1,86E+04	1,85E+04
Correntes	18	3	26	5	7	10	13	16	15
Temperatura (°C)	57,90954436	427	129,058031	282,3414	203,69	104	100	110	57
Pressão (kPa)	4,00E+02	2,63E+02	2,63E+02	1,96E+02	1,92E+02	1,88E+02	1,84E+02	1,81E+02	2,34E+03
Fluxo mássico (kg/h)	7,68E+04	4,26E+04	4,26E+04	2,35E+05	2,35E+05	2,35E+05	2,35E+05	2,27E+05	4,53E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-1,21E+09	-5,36E+08	-5,66E+08	-8,52E+08	-8,78E+08	-9,09E+08	-9,11E+08	-8,56E+08	-7,05E+09
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,83E+05	-2,27E+05	-2,40E+05	-8,57E+04	-8,83E+04	-9,15E+04	-9,16E+04	-8,79E+04	-2,83E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	6,18E+01	1,96E+02	1,71E+02	1,78E+02	1,74E+02	1,66E+02	1,66E+02	1,66E+02	6,24E+01
Fluxo molar (kmol/h)	4,26E+03	2,36E+03	2,36E+03	9,94E+03	9,94E+03	9,94E+03	9,94E+03	9,94E+03	2,49E+04
Correntes	20	25a	23	24	25b	27	41a	12a	73
Temperatura (°C)	63,35	458,032798	15	65,032009	95	208	91,5553438	90,85196932	90,85196932
Pressão (kPa)	1,77E+02	2,06E+03	4,00E+02	4,00E+02	2,06E+03	2,02E+03	6,00E+03	4,00E+02	4,00E+02
Fluxo mássico (kg/h)	2,27E+05	2,27E+05	7,09E+05	7,09E+05	2,27E+05	2,04E+05	3,33E+05	3,35E+05	2,35E+03
Fluxo de calor (kJ/h)	-8,71E+08	-7,45E+08	-1,13E+10	-1,11E+10	-8,98E+08	-5,26E+08	-5,18E+09	-5,22E+09	-3,65E+07
Entalpia molar (kJ/kmol)	-8,93E+04	-7,65E+04	-2,86E+05	-2,82E+05	-9,22E+04	-6,21E+04	-2,80E+05	-2,80E+05	-2,80E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,62E+02	1,67E+02	5,10E+01	6,35E+01	1,35E+02	1,48E+02	6,93E+01	6,93E+01	6,93E+01
Fluxo molar (kmol/h)	9,75E+03	9,75E+03	3,93E+04	3,93E+04	9,75E+03	8,47E+03	1,85E+04	1,86E+04	1,30E+02
Correntes	61	17	14	31	22	25c	25	46	44
Temperatura (°C)	91,55534377	15	15	410,6529	25	25	95	450	450
Pressão (kPa)	6,00E+03	4,00E+02	1,84E+02	1,70E+03	2,06E+03	2,06E+03	2,06E+03	6,00E+03	6,00E+03
Fluxo mássico (kg/h)	1,36E+05	7,68E+04	4,46E+05	6,43E+04	2,30E+04	2,04E+05	2,04E+05	1,93E+05	3,89E+03
Fluxo de calor (kJ/h)	-2,12E+09	-1,22E+09	-7,08E+09	2,61E+07	-3,64E+08	-5,75E+08	-5,57E+08	-2,43E+09	-4,91E+07
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,80E+05	-2,86E+05	-2,86E+05	1,17E+04	-2,85E+05	-6,79E+04	-6,57E+04	-2,27E+05	-2,27E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	6,93E+01	5,10E+01	5,11E+01	1,57E+02	5,38E+01	1,33E+02	1,39E+02	1,69E+02	1,69E+02
Fluxo molar (kmol/h)	7,57E+03	4,26E+03	2,47E+04	2,23E+03	1,28E+03	8,47E+03	8,47E+03	1,07E+04	2,16E+02
Correntes	48a	48	52a	52	50	49	53	54	32-27
Temperatura (°C)	229,9900325	229,990033	229,990033	151,48525	15	201,17548	143,6	148,5130757	341,6832894
Pressão (kPa)	1,01E+03	1,01E+03	1,01E+03	4,00E+02	1,00E+03	1,00E+03	4,00E+02	4,00E+02	1,70E+03
Fluxo mássico (kg/h)	3,27E+05	1,83E+05	1,44E+05	1,44E+05	3,82E+03	1,87E+05	8,81E+04	2,45E+05	6,95E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-4,26E+09	-2,38E+09	-1,88E+09	-1,90E+09	-6,06E+07	-2,44E+09	-1,16E+09	-3,22E+09	-3,28E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,34E+05	-2,34E+05	-2,34E+05	-2,37E+05	-2,86E+05	-2,35E+05	-2,37E+05	-2,37E+05	-1,29E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,72E+02	1,72E+02	1,72E+02	1,74E+02	5,10E+01	1,70E+02	1,73E+02	1,74E+02	1,57E+02
Fluxo molar (kmol/h)	1,82E+04	1,02E+04	8,01E+03	8,01E+03	2,12E+02	1,04E+04	4,89E+03	1,36E+04	2,55E+04

Tabela 8.2 – Frações molares das espécies na simulação 1: Consonni *et al.* 1998.

Correntes	28	29	30	32	34	33	36	37	38
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yCO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yCO2	0	0	0	0	0	0	0,0903	0,0903	0,0899
yH2O	0	0	0	0	0	0	0,0804	0,0804	0,08
yH2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yN2	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,7408	0,7408	0,7411
yO2	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,0885	0,0885	0,089
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	40	42	43	47-bio	46-47	46a	45	41	35
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yCO	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yCO2	0,0899	0	0	0	0	0	0,0899	0	0,0983
yH2O	0,08	1	1	1	1	1	0,08	1	0,0875
yH2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yN2	0,7411	0	0	0	0	0	0,7411	0	0,7365
yO2	0,089	0	0	0	0	0	0,089	0	0,0777
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	35a	4	6	2	66	8	9	11	12
yCH4	0	0,0091	0	0	0	0	0	0	0
yCO	0	0,1162	0	0	0	0	0	0	0
yCO2	0,0983	0,1242	0	0	0	0	0	0	0
yH2O	0,0875	0,1301	0	0	0	1	1	1	1
yH2	0	0,1908	0	0	0	0	0	0	0
yN2	0,7365	0,4232	0,79	0,79	0,79	0	0	0	0
yO2	0,0778	0	0,21	0,21	0,21	0	0	0	0
yH2S	0	0,0064	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	18	3	26	5	7	10	13	16	15
yCH4	0	0	0	0,0091	0,0091	0,0091	0,0091	0,0093	0
yCO	0	0	0	0,1162	0,1162	0,1162	0,1162	0,1185	0
yCO2	0	0	0	0,1242	0,1242	0,1242	0,1242	0,1136	0,0051
yH2O	1	1	1	0,1301	0,1301	0,1301	0,1301	0,1325	0,9924
yH2	0	0	0	0,1908	0,1908	0,1908	0,1908	0,1946	0
yN2	0	0	0	0,4232	0,4232	0,4232	0,4232	0,4315	0
yO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yH2S	0	0	0	0,0064	0,0064	0,0064	0,0064	0	0,0025
Correntes	20	25a	23	24	25b	27	41a	12a	73
yCH4	0,0093	0,0093	0	0	0,0093	0,0107	0	0	0
yCO	0,1185	0,1185	0	0	0,1185	0,1364	0	0	0
yCO2	0,1136	0,1136	0	0	0,1136	0,1306	0	0	0
yH2O	0,1325	0,1325	1	1	0,1325	0,0019	1	1	1
yH2	0,1946	0,1946	0	0	0,1946	0,2239	0	0	0
yN2	0,4315	0,4315	0	0	0,4315	0,4966	0	0	0
yO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	61	17	14	31	22	25c	25	46	44
yCH4	0	0	0	0	0	0,0107	0,0107	0	0
yCO	0	0	0	0	0	0,1363	0,1363	0	0
yCO2	0	0	0	0	0,0012	0,1306	0,1306	0	0
yH2O	1	1	1	0	0,9987	0,0019	0,0019	1	1
yH2	0	0	0	0	0	0,2239	0,2239	0	0
yN2	0	0	0	0,79	0,0001	0,4966	0,4966	0	0
yO2	0	0	0	0,21	0	0	0	0	0
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	48a	48	52a	52	50	49	53	54	32-27
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0036
yCO	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0454
yCO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0434
yH2O	1	1	1	1	1	1	1	1	0,0006
yH2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0745
yN2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,6924
yO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1401
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 8.3 – Propriedades das correntes na simulação 2: Berglin *et al.* 1998.

Correntes	28	29	30	32	34	33	36	37	38
Temperatura (°C)	15	241,970384	410,652901	410,6529	410,6529	410,6529	1864,00589	1586,346429	1581,340027
Pressão (kPa)	1,01E+02	6,62E+02	1,70E+03	1,70E+03	1,70E+03	1,70E+03	1,66E+03	7,06E+02	1,66E+02
Fluxo mássico (kg/h)	5,54E+05	5,54E+05	5,54E+05	4,90E+05	6,07E+04	3,59E+03	6,93E+05	6,93E+05	6,97E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-5,77E+06	1,24E+08	2,25E+08	1,99E+08	2,46E+07	1,46E+06	-6,10E+08	-8,99E+08	-8,98E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-3,00E+02	6,46E+03	1,17E+04	1,17E+04	1,17E+04	1,17E+04	-2,61E+04	-3,86E+04	-3,83E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,55E+02	1,56E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	2,13E+02	2,14E+02	2,14E+02
Fluxo molar (kmol/h)	1,92E+04	1,92E+04	1,92E+04	1,70E+04	2,10E+03	1,25E+02	2,33E+04	2,33E+04	2,34E+04
Correntes	40	42	43	47-bio	46-47	46a	45	41	35
Temperatura (°C)	1135,444187	278	276	450	450	450	657,636667	91,58287144	1971,874361
Pressão (kPa)	1,04E+02	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	1,04E+02	6,00E+03	1,66E+02
Fluxo mássico (kg/h)	6,97E+05	8,99E+04	8,99E+04	1,35E+05	3,27E+05	1,97E+05	6,97E+05	1,97E+05	6,32E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-1,33E+09	-1,17E+09	-1,32E+09	-1,70E+09	-4,13E+09	-2,48E+09	-1,76E+09	-3,06E+09	-6,34E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-3,00E+02	-2,35E+05	-2,64E+05	-2,27E+05	-2,27E+05	-2,27E+05	-7,50E+04	-3,86E+05	-2,99E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	2,19E+02	1,57E+02	1,05E+02	1,69E+02	1,69E+02	1,69E+02	2,03E+02	6,93E+01	2,17E+02
Fluxo molar (kmol/h)	2,34E+04	4,99E+03	4,99E+03	7,47E+03	1,82E+04	1,09E+04	2,34E+04	1,09E+04	2,12E+04
Correntes	35a	4	6	2	66	8	9	11	12
Temperatura (°C)	1971,874361	700	114,57	272	15	51,337096	194,9102	90	90,87938786
Pressão (kPa)	1,66E+03	2,00E+02	2,28E+02	2,23E+02	1,01E+02	4,00E+02	4,00E+02	4,00E+02	4,00E+02
Fluxo mássico (kg/h)	0,00E+00	2,05E+05	2,02E+05	2,02E+05	2,02E+05	1,23E+04	1,23E+04	3,35E+05	3,33E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	0,00E+00	-1,37E+09	1,84E+07	5,18E+07	-2,11E+06	-1,94E+08	-1,61E+08	-5,22E+09	-5,18E+09
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,99E+04	-1,37E+05	2,63E+03	7,38E+03	-3,00E+02	-2,83E+05	-2,35E+05	-2,80E+05	-2,80E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	2,17E+02	2,03E+02	1,57E+02	1,67E+02	1,55E+02	6,03E+01	1,77E+02	6,91E+01	6,93E+01
Fluxo molar (kmol/h)	0,00E+00	9,94E+03	7,01E+03	7,01E+03	7,01E+03	6,83E+02	6,83E+02	1,86E+04	1,85E+04
Correntes	18	3	26	5	7	10	13	16	15
Temperatura (°C)	49,25832876	427	133,509256	302,35539	203,69	104	100	110	57
Pressão (kPa)	4,00E+02	2,63E+02	2,63E+02	1,96E+02	1,92E+02	1,88E+02	1,84E+02	1,81E+02	3,99E+03
Fluxo mássico (kg/h)	7,68E+04	4,26E+04	4,26E+04	2,05E+05	2,05E+05	2,05E+05	2,05E+05	1,64E+05	4,31E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-1,21E+09	-5,36E+08	-5,61E+08	-1,51E+09	-1,54E+09	-1,58E+09	-1,58E+09	-1,14E+09	-6,61E+09
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,84E+05	-2,27E+05	-2,37E+05	-1,52E+05	-1,55E+05	-1,59E+05	-1,59E+05	-1,42E+05	-2,82E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	5,98E+01	1,96E+02	1,76E+02	1,84E+02	1,78E+02	1,70E+02	1,70E+02	1,66E+02	6,32E+01
Fluxo molar (kmol/h)	4,26E+03	2,36E+03	2,36E+03	9,94E+03	9,94E+03	9,94E+03	9,94E+03	8,05E+03	2,35E+04
Correntes	20	25a	23	24	25b	27	41a	12a	73
Temperatura (°C)	66,1	451,344027	15	58,470584	95	208	91,5828714	90,87938786	90,87938786
Pressão (kPa)	1,77E+02	2,06E+03	4,00E+02	4,00E+02	2,06E+03	2,02E+03	6,00E+03	4,00E+02	4,00E+02
Fluxo mássico (kg/h)	1,64E+05	1,64E+05	7,09E+05	7,09E+05	1,64E+05	1,42E+05	3,33E+05	3,35E+05	2,35E+03
Fluxo de calor (kJ/h)	-1,15E+09	-1,05E+09	-1,13E+10	-1,11E+10	-1,18E+09	-8,33E+08	-5,18E+09	-5,22E+09	-3,65E+07
Entalpia molar (kJ/kmol)	-1,43E+05	-1,30E+05	-2,86E+05	-2,83E+05	-1,47E+05	-1,22E+05	-2,80E+05	-2,80E+05	-2,80E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,62E+02	1,67E+02	5,10E+01	6,20E+01	1,32E+02	1,47E+02	6,93E+01	6,93E+01	6,93E+01
Fluxo molar (kmol/h)	8,05E+03	8,05E+03	3,93E+04	3,93E+04	8,05E+03	6,85E+03	1,85E+04	1,86E+04	1,30E+02
Correntes	61	17	14	31	22	25c	25	46	44
Temperatura (°C)	91,58287144	15	15	410,6529	25	25	95	450	450
Pressão (kPa)	6,00E+03	4,00E+02	1,84E+02	1,70E+03	2,06E+03	2,06E+03	2,06E+03	6,00E+03	6,00E+03
Fluxo mássico (kg/h)	1,36E+05	7,68E+04	3,89E+05	6,43E+04	2,16E+04	1,42E+05	1,42E+05	1,93E+05	3,89E+03
Fluxo de calor (kJ/h)	-2,12E+09	-1,22E+09	-6,18E+09	2,61E+07	-3,42E+08	-8,74E+08	-8,58E+08	-2,43E+09	-4,91E+07
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,80E+05	-2,86E+05	-2,86E+05	1,17E+04	-2,86E+05	-1,27E+05	-1,25E+05	-2,27E+05	-2,27E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	6,93E+01	5,10E+01	5,11E+01	1,57E+02	5,39E+01	1,31E+02	1,38E+02	1,69E+02	1,69E+02
Fluxo molar (kmol/h)	7,57E+03	4,26E+03	2,16E+04	2,23E+03	1,20E+03	6,85E+03	6,85E+03	1,07E+04	2,16E+02
Correntes	48a	48	52a	52	50	49	53	54	32-27
Temperatura (°C)	229,9900325	229,990033	229,990033	151,48525	15	201,17548	143,6	150,8416171	349,8504492
Pressão (kPa)	1,01E+03	1,01E+03	1,01E+03	4,00E+02	1,00E+03	1,00E+03	4,00E+02	4,00E+02	1,70E+03
Fluxo mássico (kg/h)	3,27E+05	1,83E+05	1,44E+05	1,44E+05	3,82E+03	1,87E+05	8,81E+04	2,45E+05	6,32E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-4,26E+09	-2,38E+09	-1,88E+09	-1,90E+09	-6,06E+07	-2,44E+09	-1,16E+09	-3,22E+09	-6,34E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,34E+05	-2,34E+05	-2,34E+05	-2,37E+05	-2,86E+05	-2,35E+05	-2,37E+05	-2,37E+05	-2,66E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,72E+02	1,72E+02	1,72E+02	1,74E+02	5,10E+01	1,70E+02	1,73E+02	1,74E+02	1,60E+02
Fluxo molar (kmol/h)	1,82E+04	1,02E+04	8,01E+03	8,01E+03	2,12E+02	1,04E+04	4,89E+03	1,36E+04	2,38E+04

Tabela 8.4 – Frações molares das espécies na simulação 2: Berglin *et al.* 1998.

Correntes	28	29	30	32	34	33	36	37	38
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yCO	0	0	0	0	0	0	0,0017931	0,001793095	0,00178356
yCO2	0	0	0	0	0	0	0,17055623	0,170556229	0,16964957
yH2O	0	0	0	0	0	0	0,12389887	0,123898871	0,12324024
yH2	0	0	0	0	0	0	0,00025827	0,000258272	0,0002569
yN2	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,64687585	0,646875855	0,64763668
yO2	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,05661768	0,056617678	0,05743304
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	40	42	43	47-bio	46-47	46a	45	41	35
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yCO	0,001783564	0	0	0	0	0	0,00178356	0	0,001971
yCO2	0,169649575	0	0	0	0	0	0,16964957	0	0,18747798
yH2O	0,123240241	1	1	1	1	1	0,12324024	1	0,13619151
yH2	0,000256899	0	0	0	0	0	0,0002569	0	0,0002839
yN2	0,647636684	0	0	0	0	0	0,64763668	0	0,63267578
yO2	0,057433038	0	0	0	0	0	0,05743304	0	0,04139983
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	35a	4	6	2	66	8	9	11	12
yCH4	0	0,003	0	0	0	0	0	0	0
yCO	0,001970998	0,25	0	0	0	0	0	0	0
yCO2	0,187477985	0,169	0	0	0	0	0	0	0
yH2O	0,136191512	0,275	0	0	0	1	1	1	1
yH2	0,000283896	0,284	0	0	0	0	0	0	0
yN2	0,632675776	0	0,79	0,79	0,79	0	0	0	0
yO2	0,041399833	0	0,21	0,21	0,21	0	0	0	0
yH2S	0	0,019	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	18	3	26	5	7	10	13	16	15
yCH4	0	0	0	0,003	0,003	0,003	0,003	0,003703633	0
yCO	0	0	0	0,25	0,25	0,25	0,25	0,308636074	0
yCO2	0	0	0	0,169	0,169	0,169	0,169	0,187148274	0,00736643
yH2O	1	1	1	0,275	0,275	0,275	0,275	0,149901439	0,98459301
yH2	0	0	0	0,284	0,284	0,284	0,284	0,35061058	0
yN2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yH2S	0	0	0	0,019	0,019	0,019	0,019	0	0,00804056
Correntes	20	25a	23	24	25b	27	41a	12a	73
yCH4	0,003703633	0,003703633	0	0	0,0037036	0,004350118	0	0	0
yCO	0,308636072	0,308636072	0	0	0,3086361	0,362507858	0	0	0
yCO2	0,187148272	0,187148272	0	0	0,1871483	0,219465844	0	0	0
yH2O	0,149901445	0,149901445	1	1	0,1499014	0,001866693	1	1	1
yH2	0,350610578	0,350610578	0	0	0,3506106	0,411809488	0	0	0
yN2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	61	17	14	31	22	25c	25	46	44
yCH4	0	0	0	0	0	0,004350118	0,00435012	0	0
yCO	0	0	0	0	1,12E-05	0,362507858	0,36250786	0	0
yCO2	0	0	0	0	0,0020049	0,219465844	0,21946584	0	0
yH2O	1	1	1	0	0,9979744	0,001866693	0,00186669	1	1
yH2	0	0	0	0	9,505E-06	0,411809488	0,41180949	0	0
yN2	0	0	0	0,79	0	0	0	0	0
yO2	0	0	0	0,21	0	0	0	0	0
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	48a	48	52a	52	50	49	53	54	32-27
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0,00125055
yCO	0	0	0	0	0	0	0	0	0,10421206
yCO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,06309101
yH2O	1	1	1	1	1	1	1	1	0,00053663
yH2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,11838506
yN2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,56289451
yO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,14963019
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 8.5 – Propriedades das correntes da simulação de 3 :Consonni *et al.* 1998.

Correntes	28	29	30	32	34	33	36	37	38
Temperatura (°C)	15	241,970384	410,652901	410,6529	410,6529	410,6529	1146,34001	925,9651447	923,7419913
Pressão (kPa)	1,01E+02	6,62E+02	1,70E+03	1,70E+03	1,70E+03	1,70E+03	1,66E+03	7,06E+02	7,06E+02
Fluxo mássico (kg/h)	5,54E+05	5,54E+05	5,54E+05	4,90E+05	6,07E+04	3,59E+03	7,61E+05	7,61E+05	7,64E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-5,77E+06	1,24E+08	2,25E+08	1,99E+08	2,46E+07	1,46E+06	-2,70E+08	-4,81E+08	-4,80E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-3,00E+02	6,46E+03	1,17E+04	1,17E+04	1,17E+04	1,17E+04	-1,04E+04	-1,85E+04	-1,83E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,55E+02	1,56E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,89E+02	1,90E+02	1,89E+02
Fluxo molar (kmol/h)	1,92E+04	1,92E+04	1,92E+04	1,70E+04	2,10E+03	1,25E+02	2,60E+04	2,60E+04	2,62E+04
Correntes	40	42	43	47-bio	46-47	46a	45	41	35
Temperatura (°C)	685	278	276	450	450	450	191,27862	91,56417876	1203,546265
Pressão (kPa)	1,88E+02	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	1,88E+02	6,00E+03	1,66E+03
Fluxo mássico (kg/h)	7,64E+05	8,99E+04	8,99E+04	1,35E+05	3,27E+05	1,97E+05	7,64E+05	1,97E+05	7,00E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-7,02E+08	-1,17E+09	-1,32E+09	-1,70E+09	-4,13E+09	-2,48E+09	-1,13E+09	-3,06E+09	-2,95E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,68E+04	-2,35E+05	-2,64E+05	-2,27E+05	-2,27E+05	-2,27E+05	-2,33E+04	-2,80E+05	-1,23E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,93E+02	1,57E+02	1,05E+02	1,69E+02	1,69E+02	1,69E+02	1,69E+02	6,93E+01	1,91E+02
Fluxo molar (kmol/h)	2,62E+04	4,99E+03	4,99E+03	7,47E+03	1,82E+04	1,09E+04	2,62E+04	1,09E+04	2,39E+04
Correntes	35a	4	6	2	66	8	9	11	12
Temperatura (°C)	1203,546265	700	114,57	272	15	51,337096	164,921679	90	90,86076928
Pressão (kPa)	1,66E+03	2,00E+02	2,28E+02	2,23E+02	1,01E+02	4,00E+02	4,00E+02	4,00E+02	4,00E+02
Fluxo mássico (kg/h)	0,00E+00	2,50E+05	1,76E+05	1,76E+05	1,76E+05	1,23E+04	1,23E+04	3,35E+05	3,33E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	0,00E+00	-7,75E+08	1,60E+07	4,49E+07	-1,83E+06	-1,94E+08	-1,62E+08	-5,22E+09	-5,18E+09
Entalpia molar (kJ/kmol)	-1,23E+04	-7,79E+04	2,63E+03	7,38E+03	-3,00E+02	-2,83E+05	-2,36E+05	-2,80E+05	-2,80E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,91E+02	2,02E+02	1,57E+02	1,67E+02	1,55E+02	6,03E+01	1,75E+02	6,91E+01	6,93E+01
Fluxo molar (kmol/h)	0,00E+00	9,94E+03	6,08E+03	6,08E+03	6,08E+03	6,83E+02	6,83E+02	1,86E+04	1,85E+04
Correntes	18	3	26	5	7	10	13	16	15
Temperatura (°C)	54,17837769	427	129,055109	291,38626	203,69	104	100	110	57
Pressão (kPa)	4,00E+02	2,63E+02	2,63E+02	1,96E+02	1,92E+02	1,88E+02	1,84E+02	1,81E+02	7,27E+04
Fluxo mássico (kg/h)	7,68E+04	4,26E+04	4,26E+04	2,50E+05	2,50E+05	2,50E+05	2,50E+05	2,35E+05	4,90E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-1,21E+09	-5,36E+08	-5,65E+08	-9,19E+08	-9,48E+08	-9,80E+08	-9,81E+08	-8,46E+08	-7,56E+09
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,83E+05	-2,27E+05	-2,39E+05	-9,24E+04	-9,53E+04	-9,86E+04	-9,87E+04	-9,05E+04	-2,81E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	6,10E+01	1,96E+02	1,72E+02	1,83E+02	1,77E+02	1,70E+02	1,70E+02	1,69E+02	6,15E+01
Fluxo molar (kmol/h)	4,26E+03	2,36E+03	2,36E+03	9,94E+03	9,94E+03	9,94E+03	9,94E+03	9,35E+03	2,69E+04
Correntes	20	25a	23	24	25b	27	41a	12a	73
Temperatura (°C)	66	457,253242	15	65,562174	95	208	91,5641788	90,86076928	90,86076928
Pressão (kPa)	1,77E+02	2,06E+03	4,00E+02	4,00E+02	2,06E+03	2,02E+03	6,00E+03	4,00E+02	4,00E+02
Fluxo mássico (kg/h)	2,35E+05	2,35E+05	7,09E+05	7,09E+05	2,35E+05	2,10E+05	3,33E+05	3,35E+05	2,35E+03
Fluxo de calor (kJ/h)	-8,59E+08	-7,38E+08	-1,13E+10	-1,11E+10	-8,93E+08	-4,93E+08	-5,18E+09	-5,22E+09	-3,65E+07
Entalpia molar (kJ/kmol)	-9,19E+04	-7,90E+04	-2,86E+05	-2,82E+05	-9,55E+04	-6,19E+04	-2,80E+05	-2,80E+05	-2,80E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,65E+02	1,70E+02	5,10E+01	6,36E+01	1,36E+02	1,51E+02	6,93E+01	6,93E+01	6,93E+01
Fluxo molar (kmol/h)	9,35E+03	9,35E+03	3,93E+04	3,93E+04	9,35E+03	7,97E+03	1,85E+04	1,86E+04	1,30E+02
Correntes	61	17	14	31	22	25c	25	46	44
Temperatura (°C)	91,56417876	15	15	410,6529	25	25	95	450	450
Pressão (kPa)	6,00E+03	4,00E+02	1,84E+02	1,70E+03	2,06E+03	2,06E+03	2,06E+03	6,00E+03	6,00E+03
Fluxo mássico (kg/h)	1,36E+05	7,68E+04	4,74E+05	6,43E+04	2,49E+04	2,10E+05	2,10E+05	1,93E+05	3,89E+03
Fluxo de calor (kJ/h)	-2,12E+09	-1,22E+09	-7,53E+09	2,61E+07	-3,93E+08	-5,40E+08	-5,22E+08	-2,43E+09	-4,91E+07
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,80E+05	-2,86E+05	-2,86E+05	1,17E+04	-2,85E+05	-6,77E+04	-6,55E+04	-2,27E+05	-2,27E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	6,93E+01	5,10E+01	5,11E+01	1,57E+02	5,38E+01	1,35E+02	1,42E+02	1,69E+02	1,69E+02
Fluxo molar (kmol/h)	7,57E+03	4,26E+03	2,63E+04	2,23E+03	1,38E+03	7,97E+03	7,97E+03	1,07E+04	2,16E+02
Correntes	48a	48	52a	52	50	49	53	54	32-27
Temperatura (°C)	229,9900325	229,990033	229,990033	151,48525	15	201,17548	143,6	149,3252596	343,7585693
Pressão (kPa)	1,01E+03	1,01E+03	1,01E+03	4,00E+02	1,00E+03	1,00E+03	4,00E+02	4,00E+02	1,70E+03
Fluxo mássico (kg/h)	3,27E+05	1,83E+05	1,44E+05	1,44E+05	3,82E+03	1,87E+05	8,81E+04	2,45E+05	7,00E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-4,26E+09	-2,38E+09	-1,88E+09	-1,90E+09	-6,06E+07	-2,44E+09	-1,16E+09	-3,22E+09	-2,95E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,34E+05	-2,34E+05	-2,34E+05	-2,37E+05	-2,86E+05	-2,35E+05	-2,37E+05	-2,37E+05	-1,18E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,72E+02	1,72E+02	1,72E+02	1,74E+02	5,10E+01	1,70E+02	1,73E+02	1,74E+02	1,58E+02
Fluxo molar (kmol/h)	1,82E+04	1,02E+04	8,01E+03	8,01E+03	2,12E+02	1,04E+04	4,89E+03	1,36E+04	2,50E+04

Tabela 8.6 – Frações molares das espécies na simulação 3: Consonni *et al.* 1998.

Correntes	28	29	30	32	34	33	36	37	38
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yCO	0	0	0	0	0	0	2,4604E-07	2,46039E-07	2,4487E-07
yCO2	0	0	0	0	0	0	0,08825267	0,08825267	0,08783219
yH2O	0	0	0	0	0	0	0,05770699	0,057706994	0,05743205
yH2	0	0	0	0	0	0	6,3318E-08	6,33181E-08	6,3016E-08
yN2	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,75753005	0,757530054	0,75768476
yO2	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,09650997	0,096509973	0,0970507
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	40	42	43	47-bio	46-47	46a	45	41	35
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yCO	2,44866E-07	0	0	0	0	0	2,4487E-07	0	2,6768E-07
yCO2	0,087832188	0	0	0	0	0	0,08783219	0	0,09601591
yH2O	0,057432047	1	1	1	1	1	0,05743205	1	0,06278325
yH2	6,30164E-08	0	0	0	0	0	6,3016E-08	0	6,8888E-08
yN2	0,757684757	0	0	0	0	0	0,75768476	0	0,7546738
yO2	0,097050699	0	0	0	0	0	0,0970507	0	0,0865267
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	35a	4	6	2	66	8	9	11	12
yCH4	0	0,023209284	0	0	0	0	0	0	0
yCO	2,67682E-07	0,105342137	0	0	0	0	0	0	0
yCO2	0,096015912	0,114545818	0	0	0	0	0	0	0
yH2O	0,062783252	0,175970388	0	0	0	1	1	1	1
yH2	6,8888E-08	0,103141257	0	0	0	0	0	0	0
yN2	0,7546738	0,466386555	0,79	0,79	0,79	0	0	0	0
yO2	0,0865267	0,005502201	0,21	0,21	0,21	0	0	0	0
yH2S	0	0,005902361	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	18	3	26	5	7	10	13	16	15
yCH4	0	0	0	0,02320928	0,0232093	0,023209284	0,02320928	0,02466648	0
yCO	0	0	0	0,10534214	0,1053421	0,105342137	0,10534214	0,111956048	0
yCO2	0	0	0	0,11454582	0,1145458	0,114545818	0,11454582	0,109198612	0,00435737
yH2O	1	1	1	0,17597039	0,1759704	0,175970388	0,17597039	0,148893216	0,99143064
yH2	0	0	0	0,10314126	0,1031413	0,103141257	0,10314126	0,109616986	0
yN2	0	0	0	0,46638655	0,4663866	0,466386555	0,46638655	0,495668658	0
yO2	0	0	0	0,0055022	0,0055022	0,005502201	0,0055022	0	0,0020321
yH2S	0	0	0	0,00590236	0,0059024	0,005902361	0,00590236	0	0,00217989
Correntes	20	25a	23	24	25b	27	41a	12a	73
yCH4	2,47E-02	2,47E-02	0	0	2,47E-02	2,89E-02	0	0	0
yCO	0,111956061	0,111956061	0	0	0,1119561	0,131311975	0	0	0
yCO2	0,109198624	0,109198624	0	0	0,1091986	0,127879201	0	0	0
yH2O	0,148893122	0,148893122	1	1	0,1488931	1,97E-03	1	1	1
yH2	0,109616998	0,109616998	0	0	0,109617	0,128568685	0	0	0
yN2	0,495668713	0,495668713	0	0	0,4956687	0,581341776	0	0	0
yO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	61	17	14	31	22	25c	25	46	44
yCH4	0	0	0	0	3,107E-09	0,028931186	0,02893119	0	0
yCO	0	0	0	0	4,023E-06	0,131311975	0,13131197	0	0
yCO2	0	0	0	0	0,0011526	0,127879201	0,1278792	0	0
yH2O	1	1	1	0	0,9986933	0,001967176	0,00196718	1	1
yH2	0	0	0	0	2,952E-06	0,128568685	0,12856869	0	0
yN2	0	0	0	0,79	0,0001471	0,581341776	0,58134178	0	0
yO2	0	0	0	0,21	0	0	0	0	0
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	48a	48	52a	52	50	49	53	54	32-27
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0092411
yCO	0	0	0	0	0	0	0	0	0,04194321
yCO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,04084673
yH2O	1	1	1	1	1	1	1	1	0,00062835
yH2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,04106696
yN2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,72335112
yO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,14292254
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Tabela 8.7 – Propriedades das correntes da simulação de 4 :Consonni *et al.* 1998.

Correntes	28	29	30	32	34	33	36	37	38
Temperatura (°C)	15	241,970384	410,652901	410,6529	410,6529	410,6529006	1819,30091	1544,223996	1539,367222
Pressão (kPa)	1,01E+02	6,62E+02	1,70E+03	1,70E+03	1,70E+03	1,70E+03	1,66E+03	7,06E+02	7,06E+02
Fluxo mássico (kg/h)	5,54E+05	5,54E+05	5,54E+05	4,90E+05	6,07E+04	3,59E+03	6,97E+05	6,97E+05	7,00E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-5,77E+06	1,24E+08	2,25E+08	1,99E+08	2,46E+07	1,46E+06	-6,63E+08	-9,45E+08	-9,44E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-3,00E+02	6,46E+03	1,17E+04	1,17E+04	1,17E+04	1,17E+04	-2,85E+04	-4,06E+04	-4,03E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,55E+02	1,56E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	1,57E+02	2,12E+02	2,13E+02	2,13E+02
Fluxo molar (kmol/h)	1,92E+04	1,92E+04	1,92E+04	1,70E+04	2,10E+03	1,25E+02	2,33E+04	2,33E+04	2,34E+04
Correntes	40	42	43	47-bio	46-47	46a	45	41	35
Temperatura (°C)	1101,699917	278	276	450	450	450	621,699483	92,05053208	1925,216878
Pressão (kPa)	1,04E+02	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	6,00E+03	1,04E+02	6,00E+03	1,66E+03
Fluxo mássico (kg/h)	7,00E+05	8,99E+04	8,99E+04	1,35E+05	3,27E+05	1,97E+05	7,00E+05	1,97E+05	6,36E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-1,36E+09	-1,17E+09	-1,32E+09	-1,70E+09	-4,13E+09	-2,48E+09	-1,79E+09	-3,06E+09	-6,87E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-5,83E+04	-2,35E+05	-2,64E+05	-2,27E+05	-2,27E+05	-2,27E+05	-7,67E+04	-2,80E+05	-3,25E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	2,18E+02	1,57E+02	1,05E+02	1,69E+02	1,69E+02	1,69E+02	2,01E+02	6,94E+01	2,16E+02
Fluxo molar (kmol/h)	2,34E+04	4,99E+03	4,99E+03	7,47E+03	1,82E+04	1,09E+04	2,34E+04	1,09E+04	2,12E+04
Correntes	35a	4	6	2	66	8	9	11	12
Temperatura (°C)	1925,216878	700	114,57	272	15	51,33709583	195,02583	90	91,34519167
Pressão (kPa)	1,66E+03	2,00E+02	2,28E+02	2,23E+02	1,01E+02	4,00E+02	4,00E+02	4,00E+02	4,00E+02
Fluxo mássico (kg/h)	0,00E+00	2,17E+05	2,36E+05	2,36E+05	2,36E+05	1,23E+04	1,23E+04	3,35E+05	3,33E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	0,00E+00	-1,51E+09	2,15E+07	6,04E+07	-2,45E+06	-1,94E+08	-1,61E+08	-5,22E+09	-5,18E+09
Entalpia molar (kJ/kmol)	-3,25E+04	-1,52E+05	2,63E+03	7,38E+03	-3,00E+02	-2,83E+05	-2,35E+05	-2,80E+05	-2,80E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	2,16E+02	2,08E+02	1,57E+02	1,67E+02	1,55E+02	6,03E+01	1,77E+02	6,91E+01	6,94E+01
Fluxo molar (kmol/h)	0,00E+00	9,94E+03	8,18E+03	8,18E+03	8,18E+03	6,83E+02	6,83E+02	1,86E+04	1,85E+04
Correntes	18	3	26	5	7	10	13	16	15
Temperatura (°C)	47,24896559	427	143,747066	315,74656	203,69	106	100	110	57
Pressão (kPa)	4,00E+02	2,63E+02	2,63E+02	1,96E+02	1,92E+02	1,88E+02	1,84E+02	1,81E+02	9,24E+04
Fluxo mássico (kg/h)	7,68E+04	4,26E+04	4,26E+04	2,17E+05	2,17E+05	2,17E+05	2,17E+05	1,69E+05	4,60E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-1,21E+09	-5,36E+08	-5,60E+08	-1,66E+09	-1,70E+09	-1,73E+09	-1,73E+09	-1,21E+09	-7,02E+09
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,84E+05	-2,27E+05	-2,37E+05	-1,67E+05	-1,71E+05	-1,74E+05	-1,74E+05	-1,57E+05	-2,80E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	5,93E+01	1,96E+02	1,77E+02	1,89E+02	1,82E+02	1,74E+02	1,74E+02	1,70E+02	6,18E+01
Fluxo molar (kmol/h)	4,26E+03	2,36E+03	2,36E+03	9,94E+03	9,94E+03	9,94E+03	9,94E+03	7,71E+03	2,51E+04
Correntes	20	25a	23	24	25b	27	41a	12a	73
Temperatura (°C)	68,5	441,102531	15	58,491854	95	208	92,0505321	91,34519167	91,34519167
Pressão (kPa)	1,77E+02	2,06E+03	4,00E+02	4,00E+02	2,06E+03	2,02E+03	6,00E+03	4,00E+02	4,00E+02
Fluxo mássico (kg/h)	1,69E+05	1,69E+05	7,09E+05	7,09E+05	1,69E+05	1,46E+05	3,33E+05	3,35E+05	2,35E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-1,22E+09	-1,12E+09	-1,13E+10	-1,11E+10	-1,26E+09	-8,86E+08	-5,18E+09	-5,22E+09	-3,65E+07
Entalpia molar (kJ/kmol)	-1,59E+05	-1,46E+05	-2,86E+05	-2,83E+05	-1,63E+05	-1,38E+05	-2,80E+05	-2,80E+05	-2,80E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,66E+02	1,71E+02	5,10E+01	6,20E+01	1,35E+02	1,52E+02	6,94E+01	6,94E+01	6,94E+01
Fluxo molar (kmol/h)	7,71E+03	7,71E+03	3,93E+04	3,93E+04	7,71E+03	6,43E+03	1,85E+04	1,86E+04	1,30E+02
Correntes	61	17	14	31	22	25c	25	46	44
Temperatura (°C)	92,05053208	15	15	410,6529	25	25	95	450	450
Pressão (kPa)	6,00E+03	4,00E+02	1,84E+02	1,70E+03	2,06E+03	2,06E+03	2,06E+03	6,00E+03	6,00E+03
Fluxo mássico (kg/h)	1,36E+05	7,68E+04	4,12E+05	6,43E+04	2,31E+04	1,46E+05	1,46E+05	1,93E+05	3,89E+03
Fluxo de calor (kJ/h)	-2,12E+09	-1,22E+09	-6,54E+09	2,61E+07	-3,65E+08	-9,25E+08	-9,10E+08	-2,43E+09	-4,91E+07
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,80E+05	-2,86E+05	-2,86E+05	1,17E+04	-2,86E+05	-1,44E+05	-1,42E+05	-2,27E+05	-2,27E+05
Entropia molar (kJ/kmol°C)	6,94E+01	5,10E+01	5,11E+01	1,57E+02	5,39E+01	1,36E+02	1,42E+02	1,69E+02	1,69E+02
Fluxo molar (kmol/h)	7,57E+03	4,26E+03	2,28E+04	2,23E+03	1,28E+03	6,43E+03	6,43E+03	1,07E+04	2,16E+02
Correntes	48a	48	52a	52	50	49	53	54	32-27
Temperatura (°C)	229,9900325	229,990033	229,990033	151,48525	15	201,1754769	143,6	150,8474799	350,9869026
Pressão (kPa)	1,01E+03	1,01E+03	1,01E+03	4,00E+02	1,00E+03	1,00E+03	4,00E+02	4,00E+02	1,70E+03
Fluxo mássico (kg/h)	3,27E+05	1,83E+05	1,44E+05	1,44E+05	3,82E+03	1,87E+05	8,81E+04	2,45E+05	6,36E+05
Fluxo de calor (kJ/h)	-4,26E+09	-2,38E+09	-1,88E+09	-1,90E+09	-6,06E+07	-2,44E+09	-1,16E+09	-3,22E+09	-6,87E+08
Entalpia molar (kJ/kmol)	-2,34E+05	-2,34E+05	-2,34E+05	-2,37E+05	-2,86E+05	-2,35E+05	-2,37E+05	-2,37E+05	-2,93E+04
Entropia molar (kJ/kmol°C)	1,72E+02	1,72E+02	1,72E+02	1,74E+02	5,10E+01	1,70E+02	1,73E+02	1,74E+02	1,61E+02
Fluxo molar (kmol/h)	1,82E+04	1,02E+04	8,01E+03	8,01E+03	2,12E+02	1,04E+04	4,89E+03	1,36E+04	2,34E+04

Tabela 8.8 – Frações molares das espécies na simulação 4: Consonni *et al.* 1998.

Correntes	28	29	30	32	34	33	36	37	38
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yCO	0	0	0	0	0	0	0,00133626	0,001336258	0,00132914
yCO2	0	0	0	0	0	0	0,17737659	0,177376587	0,1764322
yH2O	0	0	0	0	0	0	0,11427093	0,114270932	0,11366253
yH2	0	0	0	0	0	0	0,00017393	0,00017393	0,000173
yN2	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,79	0,64926031	0,64926031	0,65000963
yO2	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,21	0,05758198	0,057581982	0,05839348
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	40	42	43	47-bio	46-47	46a	45	41	35
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yCO	0,001329144	0	0	0	0	0	0,00132914	0	0,00146906
yCO2	0,176432201	0	0	0	0	0	0,1764322	0	0,19500546
yH2O	0,113662533	1	1	1	1	1	0,11366253	1	0,12562794
yH2	0,000173004	0	0	0	0	0	0,000173	0	0,00019122
yN2	0,650009634	0	0	0	0	0	0,65000963	0	0,63527266
yO2	0,058393484	0	0	0	0	0	0,05839348	0	0,04243366
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	35a	4	6	2	66	8	9	11	12
yCH4	0	0,021512908	0	0	0	0	0	0	0
yCO	0,001469065	0,230738443	0	0	0	0	0	0	0
yCO2	0,19500546	0,185811487	0	0	0	0	0	0	0
yH2O	0,125627943	0,315389234	0	0	0	1	1	1	1
yH2	0,000191217	0,223834301	0	0	0	0	0	0	0
yN2	0,635272657	0,003201921	0,79	0,79	0,79	0	0	0	0
yO2	0,042433659	0,008705223	0,21	0,21	0,21	0	0	0	0
yH2S	0	0,010806484	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	18	3	26	5	7	10	13	16	15
yCH4	0	0	0	0,02151291	0,0215129	0,021512908	0,02151291	0,027736836	0
yCO	0	0	0	0,23073844	0,2307384	0,230738443	0,23073844	0,297493695	0
yCO2	0	0	0	0,18581149	0,1858115	0,185811487	0,18581149	0,214893267	0,00758606
yH2O	1	1	1	0,31538923	0,3153892	0,315389234	0,31538923	0,167155823	0,98467998
yH2	0	0	0	0,2238343	0,2238343	0,223834301	0,2238343	0,288592105	0
yN2	0	0	0	0,00320192	0,0032019	0,003201921	0,00320192	0,004128273	0
yO2	0	0	0	0,00870522	0,0087052	0,008705223	0,00870522	0	0,00345054
yH2S	0	0	0	0,01080648	0,0108065	0,010806484	0,01080648	0	0,00428342
Correntes	20	25a	23	24	25b	27	41a	12a	73
yCH4	2,77E-02	2,77E-02	0	0	0,0277368	0,033256635	0	0	0
yCO	0,297493694	0,297493694	0	0	0,2974937	0,356694552	0	0	0
yCO2	0,214893267	0,214893267	0	0	0,2148933	0,257192188	0	0	0
yH2O	0,167155824	0,167155824	1	1	0,1671558	0,001884957	1	1	1
yH2	0,288592105	0,288592105	0	0	0,2885921	0,346022094	0	0	0
yN2	4,13E-03	4,13E-03	0	0	0,0041283	0,004949573	0	0	0
yO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	61	17	14	31	22	25c	25	46	44
yCH4	0	0	0	0	3,667E-09	0,033256635	0,03325664	0	0
yCO	0	0	0	0	1,107E-05	0,356694552	0,35669455	0	0
yCO2	0	0	0	0	0,0023424	0,257192188	0,25719219	0	0
yH2O	1	1	1	0	0,9976372	0,001884957	0,00188496	1	1
yH2	0	0	0	0	8,048E-06	0,346022094	0,34602209	0	0
yN2	0	0	0	0,79	1,265E-06	0,004949573	0,00494957	0	0
yO2	0	0	0	0,21	0	0	0	0	0
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Correntes	48a	48	52a	52	50	49	53	54	32-27
yCH4	0	0	0	0	0	0	0	0	0,00913041
yCO	0	0	0	0	0	0	0	0	0,0979284
yCO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,07061061
yH2O	1	1	1	1	1	1	1	1	0,0005175
yH2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,09499834
yN2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,57446901
yO2	0	0	0	0	0	0	0	0	0,15234573
yH2S	0	0	0	0	0	0	0	0	0

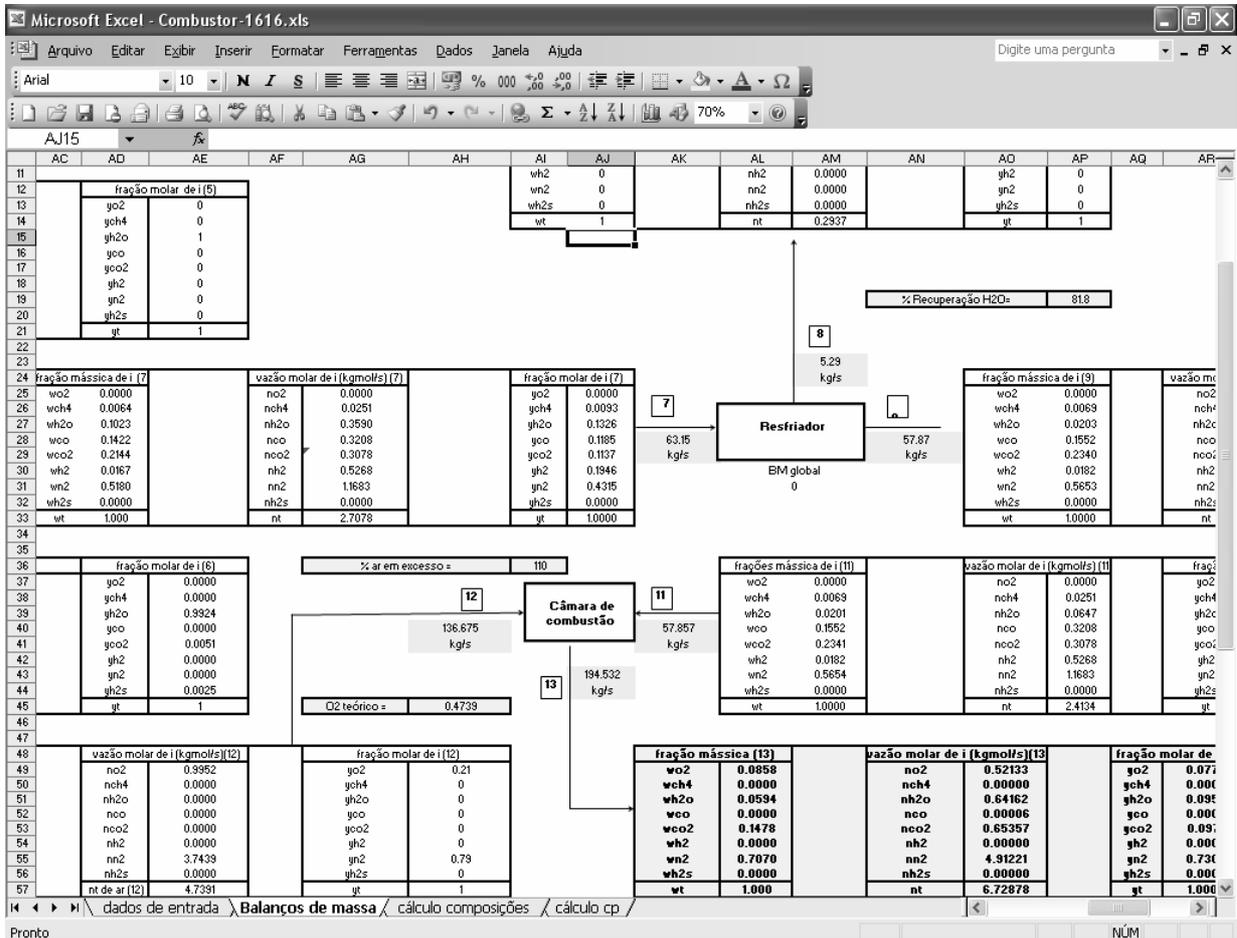


Figura 8.1 – Tela do Excel: Balanço de massa no sistema de gaseificação.