

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RODRIGO LUCAS TENORIO CALAZANS DE LIRA

CONCEPÇÃO PRELIMINAR DE UM PROCESSO PETROQUÍMICO E SEU ESTUDO DE
VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA

RECIFE

2017

RODRIGO LUCAS TENORIO CALAZANS DE LIRA

CONCEPÇÃO PRELIMINAR DE UM PROCESSO PETROQUÍMICO E SEU ESTUDO DE
VIABILIDADE TÉCNICA E ECONÔMICA

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Engenharia Química.

Área de concentração: Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos.

Linha de Pesquisa: Tecnologia do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Lucena.

RECIFE

2017

Catálogo na fonte
Bibliotecária Margareth Malta, CRB-4 / 1198

L768c Lira, Rodrigo Lucas Tenorio Calazans de.
Concepção preliminar de um processo petroquímico e seu estudo de viabilidade técnica e econômica / Rodrigo Lucas Tenorio Calazans de Lira. – 2017.

188 folhas, il., gráfs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Lucena.

Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2017.

Inclui Referências.

1. Engenharia Química. 2. Gás Natural. 3. Etanol. 4. Hidrogênio. 5. HYSYS. 6. Otimização. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de. (Orientador). II. Lucena, Sérgio. (Orientador). III. Título.

UFPE

660.2 CDD (22. ed.)

BCTG/2018-137

RODRIGO LUCAS TENORIO CALAZANS DE LIRA

**CONCEPÇÃO PRELIMINAR DE UM PROCESSO
PETROQUÍMICO E SEU ESTUDO DE VIABILIDADE TÉCNICA E
ECONÔMICA**

Linha de Pesquisa: Tecnologia do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da
Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 28 de novembro de 2017
pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof. Dr. Sergio Lucena /DEQ-UFPE
(Orientador)

Prof^ª.Dr^ª. Andréa Galindo Carneiro Rosal/ DEA- UAG-UFRPE
(Examinadora Externa)

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu /DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof. Dr. José Marcos Francisco da Silva/DEQ-UFPE
(Examinador Interno)

Prof^ª. Dr^ª. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha /DEQ-UFPE
(Examinadora Externa)

Prof^ª. Dr^ª. Sandra Maria Sarmiento/DEQ-UFPE
(Examinadora Interna)

AGRADECIMENTOS

Agradeço a DEUS, por me ajudar a terminar meu Doutorado em engenharia química numa Universidade Pública Federal, em um país que tem muito que aprender a valorizar a educação.

Aos meus pais Roberto Calazans e Ivânia Lucia Calazans por serem pessoas honradas por me apoiarem e por nunca permitirem que eu chegue a desistir sem antes lutar até esgotar minhas forças.

Agradeço a minha família por estarem sempre ao meu lado, torcendo por mim, a minha avó Ivanice, tia Ivoneide, minhas irmãs Camila, Maria Eduarda e Danielle. Incluo também a todos os meus colegas e amigos que criei no decorrer da minha vida, pois todos contribuíram para um constante aprendizado em minha vida.

Com grande consideração agradeço ao CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) o apoio financeiro nos primeiros meses que possibilitaram desenvolver meu projeto e a Pós Graduação de Engenharia Química da UFPE, esta a instituição que possibilitou o meu trabalho.

Por fim agradeço aos Professores Nelson Medeiros e Sergio Lucena por me darem a oportunidade de complementar de forma satisfatória meus conhecimentos na engenharia química e meu desenvolvimento profissional no que é tido como um grau acadêmico de suma importância para a consolidação de uma carreira de pesquisador e para um professor de excelência que contribua para um retorno de conhecimento em qualificação humana e técnica. Aos meus amigos e colegas do LACO, que não esquecerei ao me ajudarem nos trabalhos desde a graduação participando na construção deste caminho; companheiros que em momentos de aperto me ajudaram como Sassá, Rony, Marteson, Bethania, George e Andréa Galindo.

Destaco a minha Solzinha por quem sou apaixonado, pois ela merece um prêmio Nobel por agüentar minhas chatices e estresses e mesmo assim ficar ao meu lado me dando apoio e carinho a qual sou grato de ter.

“Liberdade significa não somente que o indivíduo tenha tanto a oportunidade quanto o fardo da escolha; significa também que ele deve arcar com as conseqüências de suas ações. Liberdade e Responsabilidade são inseparáveis.”

(Friedrich Hayek)

RESUMO

Com o intuito de contribuir cientificamente com as pesquisas em desenvolvimento na área de processamento de gás natural e energia, foi proposto um processo para a obtenção de etanol e H₂ a partir da conversão catalítica do gás natural em um acoplamento com a unidade de processamento da biomassa, com intuito de desenvolver uma unidade que seja uma concepção preliminar um processo que envolva a união de uma refinaria com uma biorefinaria, gerando um processo global de matriz energética diversa, produtiva e economicamente viável. O processo foi estudado através de experimentos computacionais com o apoio do *software* comercial ASPEN HYSYS, utilizando como base a literatura e as experiências industriais atuais que permitiu a concepção da unidade industrial e de sua viabilidade econômica preliminar utilizando o critério do Lucro do Empreendimento. No desenvolvimento do processo, foram simuladas unidades de reforma de metano, gaseificação, síntese de etanol e também uma unidade de fermentação visando um processo sustentável energeticamente e ambientalmente. O processo de otimização produtiva e econômica foram feitos utilizando a técnica SQP (*Sequential Quadratic Programming*), considerada um dos melhores métodos de minimização e que trabalha com restrições de igualdade e de desigualdade. A otimização produtiva foi feita com base nas identificações das variáveis críticas estudadas e identificadas na análise de sensibilidade das unidades envolvidas, visando aumento da produção de etanol e H₂, já o desempenho econômico preliminar previsto para o processo em fase de projeto foi avaliado através de critérios expressos por funções do tipo Lucro e Custo com base nas correlações de ISBL (Custo de Investimento dos Equipamentos) junto com o índice de Marshall & Swift. Os resultados apresentados incluíram alta produção a nível industrial e uma qualidade alta de etanol, superior aos 8,5% v/v e alta vazão de hidrogênio. O processo apresentou também uma viabilidade econômica que resultou em um lucro líquido com capacidade de aumento de 50% em relação as condições normais de operação e de redução de custos em 45% considerando altas cargas tributárias. Os resultados na concepção preliminar do processo apresentaram confiabilidades na química e termodinâmica industrial e respeitaram fundamentos econômicos, ficando a cargo de decisões e critérios de mercado como a unidade deve operar, com aplicações variadas dependendo da demanda de energia exigida e o tipo de produção desejada.

Palavras-chave: Gás natural. Etanol. Hidrogênio. HYSYS. Otimização.

ABSTRACT

In order to contribute scientifically to research in the area of natural gas and energy processing, a process was proposed to obtain ethanol and from the catalytic conversion of natural gas into a bottling with a biomass processing unit. The purpose to develop a unit that is a preliminary design process involving a refinery system with a biorefinery, generating a diverse, productive and economically viable global energy matrix process. The process was studied through computational experiments with the support of commercial software ASPEN HYSYS, using as basis the literature and as current industrial experiments that allowed a conception of the industrial unit and its economic viability, requiring the Enterprise Profit criterion. In the development of the process, methane reforming units, gasification, ethanol synthesis and also a fermentation unit aiming at an energetically sustainable process and environment were simulated. The productive and economical optimization process uses the SQP (*Quadric Sequential Programming*) technique, one of the best methods of minimization and that works with restrictions of equality and inequality. An optimization produced based on the identifications of the critical variables studied and identified in the sensitivity analysis of the involved units, aiming to increase the production of ethanol and H₂, already the previous economic performance predicted for the process in the project phase to be evaluated. expressed by Profit and Cost functions based on the ISBL (Equipment Investment Cost) correlations together with the Marshall & Swift index. The indicated results include high industrial production and high ethanol quality, higher than 8.5% v / v and high hydrogen flow. The proposed process is also an economic feasibility that resulted in a net profit with capacity of 50% increase over normal operating conditions and cost reduction in 45% considering high tax loads. The results in the preliminary design of the process presented reliabilities in the chemistry and thermodynamics industrial and concerning the economic fundamentals, being a load of decisions and criteria of the market as a unit of operational development, with varied applications depending on the required energy demand and the type of production desired.

Keywords: Natural gas. Ethanol. Hydrogen. HYSYS. Optimization.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Demanda nacional do gás natural	26
Figura 2	Distribuição percentual das reservas provadas de gás natural, segundo unidades da federação.....	28
Figura 3	Distribuição percentual da produção de etanol hidratado e anidro segundo algumas regiões.....	29
Figura 4	Unidade de processamento para a produção de etanol e hidrogênio.	32
Figura 5	Reforma a vapor	33
Figura 6	Oxidação parcial.....	35
Figura 7	Reforma Autotérmica.	37
Figura 8	Reforma Seca	40
Figura 9	Gaseificação da Biomassa.....	42
Figura 10	Rotas de geração de etanol e álcool superiores.....	45
Figura 11	Mecanismo simplificado da síntese direta de etanol sobre o catalisador a base de Rh	49
Figura 12	Processo MELLE BOINOT	51
Figura 13	Reator de Leito fixo	55
Figura 14	Reator de Leito Fixo (Multitubular).....	56
Figura 15	Processo 1 - Reforma Seca.....	69
Figura 16	Processo 2 - Reforma a Vapor	71
Figura 17	Processo 3 – Reforma Catalítica	73
Figura 18	Processo 4 - Gaseificação da biomassa.....	75
Figura 19	Produção de gás de síntese	82
Figura 20	Produção de etanol e H ₂	84
Figura 21	Unidade Industrial 1	85
Figura 22	Unidade industrial 2	95
Figura 23	Unidade industrial petroquímica integrada (UIPI).....	97
Figura 24	Reforma Seca (Experimento 1).....	103
Figura 25	Reforma Seca (Experimento 2).....	105
Figura 26	Reforma Seca (Experimento 3).....	107
Figura 27	Reforma a Vapor (Experimento 4).....	111
Figura 28	Reforma a Vapor (Experimento 5).....	113
Figura 29	Reforma a Vapor (Experimento 6).....	115
Figura 30	Reforma Catalítica - Experimento 7	120
Figura 31	Reforma Catalítica - Experimento	122
Figura 32	Reforma Catalítica (Experimento 9)	124
Figura 33	Reforma Catalítica (Experimento 10)	129
Figura 34	Reforma Catalítica (Experimento 11)	131
Figura 35	Reforma Catalítica (Experimento 12).....	133
Figura 36	Reforma Catalítica (Experimento 13).....	137
Figura 37	Reforma Catalítica (Experimento 14).....	139
Figura 38	Reforma Catalítica (Experimento 15).....	141
Figura 39	Gaseificação (Experimento 16).....	146
Figura 40	Gaseificação (Experimento 17).....	148

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Peng Robson	53
Tabela 2	NRTL.....	54
Tabela 3	Compostos presentes na base de dados no ASPEN HYSYS.....	66
Tabela 4	Correntes de entrada –Reforma Seca.....	68
Tabela 5	Correntes de entrada – Reforma a Vapor	70
Tabela 6	Condições operacionais das correntes de entrada.....	72
Tabela 7	Composição do bagaço da cana de açúcar.....	74
Tabela 8	Condições operacionais das correntes de entrada.....	74
Tabela 9	Compostos presentes na base de dados do ASPEN HYSYS.....	77
Tabela 10	Composição do Gás natural	79
Tabela 11	Composição do Bagaço da cana	79
Tabela 12	Condições Operacionais das correntes de entrada - Unidade fabril 1	80
Tabela 13	Composição média da cana-de-açúcar.....	86
Tabela 14	Teor médio de impurezas no caldo.....	87
Tabela 15	Grupos e categorias dos pseudocomponentes.....	88
Tabela 16	Propriedades dos pseudocomponentes	89
Tabela 17	Compostos presentes na base de dados do ASPEN HYSYS.....	90
Tabela 18	Composição do mosto	91
Tabela 19	Condições operacionais do mosto	91
Tabela 20	Conversão estabelecida para as reações no processo de fermentação.....	92
Tabela 21	Custos das matérias primas e utilidades	100
Tabela 22	Condições operacionais do gás de síntese	101
Tabela 23	Composição molar do gás de síntese	101
Tabela 24	Condições operacionais do gás de síntese	109
Tabela 25	Composição molar do gás de síntese	109
Tabela 26	Condições operacionais da corrente <i>Produtos</i> –R1	117
Tabela 27	Composição molar da corrente <i>Produtos</i> -R1	117
Tabela 28	Condições operacionais da <i>Solução alcoólica</i> –R1	118
Tabela 29	Composição molar da <i>Solução alcoólica</i> –R1.....	118
Tabela 30	Condições operacionais da corrente <i>Produtos</i> –R2.....	126
Tabela 31	Composição molar da corrente <i>Produtos</i> -R2	126
Tabela 32	Condições operacionais da <i>Solução alcoólica</i> –R2.....	127
Tabela 33	Composição molar da <i>Solução alcoólica</i> –R2.....	127
Tabela 34	Condições operacionais da corrente <i>Produtos</i> –R3.....	135
Tabela 35	Composição molar da corrente <i>Produtos</i> –R3.....	135
Tabela 36	Condições operacionais da <i>Solução alcoólica</i> –R3	135
Tabela 37	Composição molar da <i>Solução alcoólica</i> –R3.....	136
Tabela 38	Condições operacionais da corrente <i>Produtos</i>	143
Tabela 39	Composição molar da corrente <i>Produtos</i>	143
Tabela 40	Condições operacionais do gás de síntese	144
Tabela 41	Composição molar do gás de síntese	144
Tabela 42	Resultados obtidos na geração de gás de síntese por unidade de reforma seca (DRM) e reforma a vapor (SRM)	149
Tabela 43	Resultados obtidos na geração de gás de síntese por meio da gaseificação	150
Tabela 44	Correntes <i>GS Total</i> e <i>GS Processo 2</i>	151
Tabela 45	Condições operacionais da corrente <i>H2-1</i>	151
Tabela 46	Condições operacionais da corrente <i>Síntese</i>	152

Tabela 47	Condições operacionais da corrente <i>H2-2</i>	153
Tabela 48	Condições operacionais da corrente <i>Sol. Alcoolica 1</i>	153
Tabela 49	Condições operacionais da produção total de <i>H2</i>	154
Tabela 50	Características do vinho.....	154
Tabela 51	Características da corrente <i>Vinho2</i>	154
Tabela 52	Condições operacionais da corrente <i>Sol. Alcoolica total</i>	156
Tabela 53	Conjunto de variáveis manipuladas e otimizadas.....	158
Tabela 54	Condições operacionais otimizadas de ETOH (corrente <i>Sol. Alcoolica 1</i>)	159
Tabela 55	Condições operacionais otimizadas da corrente <i>H2 industrial</i>	159
Tabela 56	Conjunto de variáveis manipuladas e otimizadas.....	161
Tabela 57	Condições operacionais otimizadas da corrente industrial <i>H2</i>	162
Tabela 58	Condições operacionais otimizadas de EtOH (corrente <i>Sol. Alcoolica 1</i>).....	162
Tabela 59	Conjunto de variáveis manipuladas e otimizadas.....	165
Tabela 60	Condições operacionais da produção de <i>H2 industrial</i> com ênfase no lucro.	166
Tabela 61	Condições operacionais da solução alcoólica com ênfase no lucro (corrente <i>Sol. Alcoolica 1</i>)	166
Tabela 62	Resultados monetários da otimização econômica com ênfase no lucro	167
Tabela 63	Conjunto de variáveis manipuladas e otimizadas na redução de custos.....	169
Tabela 64	Condições operacionais da produção de <i>H2 industrial</i> com ênfase no custo.....	170
Tabela 65	Condições operacionais da solução alcoólica com ênfase no custo. (corrente <i>Sol. Alcoolica 1</i>)	170
Tabela 66	Resultados monetários e produtivos da otimização econômica com ênfase no custo.....	171

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo
ATR	Reforma Autotermica
BNDS	Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
DRM	Reforma Seca
EIA	Agência Internacional de Energia
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
EtOH	Etanol
Finep	Financiadora de Estudos e Projetos
MCT	Ministério Ciência e Tecnologia
MME	Ministério de Minas e Energia
PAISS	Plano de Apoio à Inovação dos Setores Sucroenergético e Sucroquímico
PBR	Reator de Leito Fixo
PNE	Plano Nacional de Energia
POX	Oxidação Parcial
ProH2	Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio
SRM	Reforma a vapor
UIPI	Unidade Industrial Petroquímica Integrada
WGS	Reação de deslocamento de água

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Constante específica de substância.
b	Constante específica de substância.
c_i	Concentração do Componente i
C	Concentração molar
c_p	Capacidade Térmica
d_R	Diâmetro de um tubo de reator multibular
$f(x)$	Função
G	Energia de Gibbs
P	Pressão
P_c	Pressão crítica
R	Constante universal dos gases
r_i	Reação em função do hidrogênio
T	Temperatura
T_C	Temperatura Crítica
T_{cool}	Temperatura de resfriamento do Fluido refrigerante
T_{wh}	Terawatt-hora
U	Coefficiente global de Transferência de Calor
V	Volume
$x(i)$	Fração molar
Z	Comprimento do reator
α	Parâmetro de não aleatoriedade
$\gamma_{i,j}$	Coefficiente de atividade
$\tau_{i,j}$	Parâmetros de interação
ρ_b	Densidade do Catalisador
p_{mol}	Concentração molar total da vazão de entrada
u_s	Velocidade superficial do gás
ϵ	Porosidade do Catalisador
$\Delta_R H_i$	Entalpia de Reação nas condições Padrões
\mathcal{L}	Laplace
λ	Multiplicador de Lagrange
σ	Multiplicador de Lagrange

SÚMARIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO	18
2.1	MATÉRIAS PRIMAS	18
2.1.1	Gás Natural	18
2.1.2	Etanol	21
2.1.3	Hidrogênio	23
2.1.4	Biomassa	24
2.2	MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA	26
2.2.1	Gás Natural no Brasil	26
2.2.2	Etanol	28
2.2.3.	Hidrogênio	30
2.2.4	Biomassa no Brasil	31
2.3	PROCESSOS.....	32
2.3.1	Geração do gás de síntese	32
2.3.1.1	Reforma a vapor do metano (SMR)	33
2.3.1.2	Oxidação Parcial (POX)	35
2.3.1.3	Reforma Autotérmica (ATR).....	37
2.3.1.4	Reforma combinada em duas etapas	39
2.3.1.5	Reforma seca (DRM)	40
2.3.1.6	Gaseificação da Biomassa	42
2.3.2	Reforma Catalítica	44
2.3.2.1	Catalisadores.....	48
2.3.3	Fermentação	49
2.4	MODELOS MATEMÁTICOS	52
2.4.1	Equações de Estado – Modelos Termodinâmicos	53
2.4.2	Modelagem Reator de Leito Fixo	54
2.4.3	Análise termodinâmica por meio da minimização da energia livre de Gibbs	57
2.5	OTIMIZAÇÃO	59
2.6	ANÁLISE ECONÔMICA APLICADA À INDÚSTRIA QUÍMICA.....	62
3	MATERIAS E MÉTODOS	64
3.1	ANÁLISE TERMODINÂMICA DOS PROCESSOS	65
3.2	CONSTRUÇÃO DOS PROCESSOS.....	65
3.2.1	Componentes da base de dados do simulador	65
3.2.2	Operações unitárias e modelos de reacionais	66
3.2.3	Processo 1 – Reforma Seca	67
3.2.4	Processo 2 – Reforma a vapor	70
3.2.5	Processo 3 – Reforma Catalítica	72
3.2.6	Processo 4 – Gaseificação da Biomassa	74
3.2.7	Análise de sensibilidade	76
3.3	UNIDADE INDUSTRIAL 1	76
3.3.1	Componentes da base de dados do simulador	76
3.3.2	Operações unitárias e Modelos de Reação	78
3.3.3	Construindo a Unidade Fabril	78

3.4	UNIDADE INDUSTRIAL 2	86
3.4.1	Componentes da base de dados do simulador	86
3.4.2	Construindo a unidade fabril da Unidade Industrial 2	91
3.5	MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO	96
4	RESULTADOS	101
4.1	PROCESSO 1 - REFORMA SECA	101
4.2	PROCESSO 2 - REFORMA A VAPOR.....	109
4.3	PROCESSO 3 - REFORMA CATALÍTICA	117
4.3.1	Processo 3- Resultados 1 (R1).....	117
4.3.1	Processo 3- Resultados 2 (R2).....	126
4.3.3	Processo 3- Resultados 3 (R3).....	135
4.4	PROCESSO 4 - GASEIFICAÇÃO	143
4.5	UNIDADE INDUSTRIAL 1	149
4.6	PROCESSOS FERMENTATIVOS (UNIDADE INDUSTRIAL 2)	154
4.7	UNIDADE INDUSTRIAL PETROQUÍMICA INTEGRADA (UIPI)	155
4.8	OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO GLOBAL.....	156
4.8.1	Otimização Produtiva de Etanol	157
4.8.2	Otimização Produtiva H₂	160
4.8.3	Otimização Econômica com ênfase no Lucro	163
4.8.4	Otimização Econômica com ênfase no Custo.....	168
5	CONCLUSÃO.....	173
	REFERÊNCIAS.....	176

1 INTRODUÇÃO

Todas as atividades econômicas requerem algum tipo de transformação e essa transformação geralmente ocorre através da energia. A energia não tem necessariamente certo nível de substituição com outros fatores de produção sendo de vital importância para todos os países. De acordo com a agência de Energia Internacional (EIA), 82% da demanda mundial de energia são atendidas por fontes de energia fósseis, como o petróleo, o carvão e o gás natural. Assim, pode-se afirmar que as economias estão sujeitas a fontes de energia fóssil. Como o aumento da demanda global de energia foi maior do que o aumento da população no século passado, a dependência das economias pelas fontes de energia fóssil induziu algumas preocupações políticas, econômicas e ambientais (BILGLI *et al*, 2017).

Alternativas aos combustíveis derivados do petróleo e produtos químicos estão sendo procurados, em um esforço para desenvolver um grau alto de independência energética através do desenvolvimento de novas tecnologias e melhorar a qualidade do ar por meio de minimização dos impactos destas rotas no meio ambiente. Neste contexto que visa diversificar a matriz energética, o etanol e o hidrogênio vêm adquirindo considerações nos ramos de combustíveis e derivados. O primeiro é considerado combustível alternativo para uso em automóveis e uma valiosa matéria prima para a indústria química. O segundo tem como foco seu uso nas células de combustível e matéria prima das indústrias petroquímicas. Atualmente, o etanol é produzido principalmente por fermentação de açúcares derivados da biomassa, em especial aqueles contendo seis átomos de carbono (LIRA, 2012).

O aumento expressivo das reservas de gás natural, graças também ao seu subtipo gás de xisto, e a necessidade de diversificar a matriz energética, no mundo todo e em grande parte o Brasil, esperá-se um salto de qualidade tanto para resolver problemas ambientais, quanto para suprir as necessidades energéticas, já que atualmente às descobertas de petróleo referente ao pré-sal ainda segue em estágios embrionários, devido aos custos econômicos de produção e a camada de sal que dificulta a exploração.

A produção do gás de síntese (*Syngas*) é uma mistura de CO e H₂ gerado a partir de compostos com alto teor de carbono que tem potencial para a produção de uma vasta gama de produtos. A conversão catalítica de gás de síntese pode resultar na produção de etanol e o excesso de hidrogênio ser armazenado para outros fins.

As pesquisas atuais sobre conversão catalítica do gás de síntese para etanol continuam sendo um desafio, pois ainda não há processo comercial, decorrente da necessidade de caros

catalisadores, a pressão de funcionamento elevada e as técnicas para separação e reciclagem dos catalisadores, o que diminui a atração para aplicações comerciais. Entretanto nos últimos anos as pesquisas se intensificaram novamente, com um crescente interesse mundial na conversão de gás de síntese para o etanol e outros produtos. Melhorias significativas em *design* de catalisador e processo de desenvolvimento vêm ocorrendo para fazer esta conversão viável economicamente.

Este trabalho visa desenvolver através de experimentos computacionais uma rota catalítica para a conversão de gás natural para alcoóis superiores, com ênfase em etanol e a geração de hidrogênio e sua posterior integração do processo com a gaseificação da biomassa em um processo global. O desenvolvimento desta rota tecnológica e sua integração visam desenvolver um projeto preliminar de uma unidade petroquímica comercial avançada tecnologicamente e economicamente com matriz energética diversa com base nas pesquisas que são realizadas e estão disponíveis na literatura, permitindo a concepção de um processo que implique a união de uma refinaria com uma biorefinaria.

O estudo desenvolvido possibilitara uma compressão global do potencial de integração das fontes energéticas de origem fóssil com aquelas fontes ditas renováveis, ampliando o potencial industrial e energético por meio da diversificação da matriz tecnológica.

2 FUNDAMENTAÇÃO

2.1 MATÉRIAS PRIMAS

2.1.1 Gás Natural

O gás natural é uma matéria prima importante na matriz energética mundial e propicia um bloco de artigos na comunidade científica. A importância desta matéria prima no século XXI é decorrência principalmente de fatores que compreendem desde a descoberta de novas reservas de petróleo e de gás natural ao avanço das tecnologias de exploração, impactos ambientais e a busca por independência energética, com foco na diversificação da matriz.

O gás natural é uma matéria prima constituída por hidrocarbonetos leves, do metano ao pentano e é o mais limpo das fontes de energia fóssil com vastas reservas encontradas em diversos países. O consumo mundial de gás natural duplicou de 1985 para 2014, especialmente na Ásia, e no Brasil o gás natural corresponde a 9% da matriz energética com reservas estimadas em 0,5 trilhões de metros cúbicos (m³) (SHAIKH *et al*, 2017).

A crescente aplicação industrial do gás natural como fonte de energia, o aumento contínuo de pesquisas científicas sobre o mesmo e a demanda energética é resultado de um conjunto de cinco fatores descritos a seguir.

O primeiro fator trata do aumento da demanda, onde de acordo com os dados da *BP Statistical Review of World Energy 2015*, o gás natural representava 24% do consumo de energia primária global, dos quais o gás natural dos EUA representava 30% e a Rússia e Catar representavam mais de 54 % e 80%, respectivamente. De acordo com a estimativa da *BP Energy Outlook (2016)*, o gás natural representará 25,58% do consumo de energia primária globalmente em 2035 (YIJUN; LI, 2017).

O segundo fator está associada à segurança energética, que é uma definição em que permite que diferentes tipos de energia sejam continuamente utilizados a preços convenientes, sem induzir efeitos intoleráveis no ambiente e na economia. A segurança energética emerge devido à distribuição desequilibrada de fontes de energia entre países levando à dependência energética em alguns países potenciais. À medida que existe segurança energética, as economias tornam-se mais fortes contra os choques dos preços de energia. Os choques e as falhas dos preços da energia são variáveis em que condições competitivas ou não competitivas de aquisição de energia podem desagregar as balanças comerciais, levando a pressões

inflacionistas e diminuindo consideravelmente a economia dos países envolvidos (BILGILI *et al.*, 2017).

Os maiores produtores de petróleo são em maioria países do oriente médio que criam uma gama de barreiras e prejuízos quanto a exploração e o comércio do mesmo, por motivos culturais e políticos e de forma mais dura em decorrência de conflitos na região com atentados as pessoas e as indústrias, como o decorrido em Bagdá na maior refinaria do Iraque em 2014 (G1.GLOBO, 2014).

O resultado são embargos comerciais que diminuem a oferta do petróleo, gerando seu encarecimento, que se propaga por toda a cadeia produtiva até o consumidor, podendo levar desde desabastecimentos a crises mais fortes.

O terceiro fator trata do avanço da tecnologia de exploração e transformação do gás natural. Reservas até então tidas como irrecuperáveis por meio convencional passam a serem viáveis com o uso de rotas tecnológicas alternativas como as reações de *Fischer Tropsch* e a reformas do gás natural por exemplo. Técnicas que reduzem os custos e transforma o gás natural numa forma de gás mais rentável chamado gás de síntese gerando diversidade na matriz e reduzindo impactos ambientais (LIRA, 2012).

O quarto fator envolve questões ambientais, onde os avanços nas tecnologias reduziram massivamente o óxido de nitrogênio, um poluente comum emitido pelo gás natural, além disso, a queima do gás natural não gera cinzas, e seu teor de enxofre é baixíssimo, contribuindo em menor escala no aumento do efeito estufa e na poluição atmosférica.

O ultimo fator trata de um subtipo do gás natural conhecido como gás de xisto (*Shale Gas*) que eleva a posição do gás natural como fonte energética do século XXI e é uma classificação dada ao gás natural em decorrência dele ser extraídos em estruturas rochosas conhecida como xisto. O xisto é uma rocha sedimentar rica em matéria orgânica (querogênio). Quando submetido a temperaturas elevadas, decompõe-se em óleo, água, gás e um resíduo sólido contendo carbono. Assim, pela sua transformação, é possível produzir uma série de subprodutos que podem ser aproveitados pelos mais diversos segmentos industriais (ANP, 2016).

O gás de xisto representa uma nova oportunidade para reforçar a segurança energética, reduzindo simultaneamente as emissões. Como uma tecnologia emergente típica, gás de xisto tem atraído a atenção significativa da comunidade científica, permitindo um crescimento em número de pesquisas e trabalho colaborativo desde as últimas décadas (WANG LI, 2017).

De acordo com os dados da *Energy Information Administration* (EIA), entre 2007 e 2013, a participação da produção de poços de gás de xisto nos EUA na produção total de gás natural aumentou de 8% para 40% e a dependência de importação de gás natural reduziu de 16,4% para 5,0 %. Em 2014, a produção de gás de xisto nos Estados Unidos representou 44% da produção total de gás natural, e a dependência de importação de gás natural foi de 4,4%. Enquanto isso, como é estimado pela EIA, até 2017, os EUA se tornarão um exportador líquido de gás natural e no futuro, o volume líquido importado de gás natural sob altos preços do petróleo será três vezes menor que os baixos preços do petróleo (YIJUN; LI, 2017).

No Brasil, as bacias brasileiras Paraná, Solimões e Parnaíba mantêm 6,9 trilhões de m³ de reservas de gás de xisto tecnicamente recuperáveis, demonstrando um grande potencial de bacias terrestres para a produção de gás natural. A proximidade do mercado consumidor, do transporte de gás e infra-estrutura de transmissão de energia pode destacar o maior potencial econômico das bacias do sudeste brasileiro, como as bacias do Paraná e Taubaté. Além disso, o aumento da participação do gás natural na matriz energética brasileira também reduziria as vulnerabilidades climáticas da produção hidrelétrica e os graves impactos sociais e ambientais dos projetos hidrelétricos nos rios amazônicos (BERTASSOLI *et al.*, 2016).

A descoberta desta fonte não convencional, é tida como promissora na cadeia de produção de energia devido ao potencial de trilhões de metros cúbicos espalhados em bacias ao redor do planeta, em especial EUA e a América do Sul (Brasil e Argentina), apresentando maior vantagem econômica em ser mais barato que o petróleo, acarretando mudanças econômicas e políticas no mundo todo, como por exemplo nos efeitos sentidos pela Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), que com o advento do xisto e outras fontes energéticas vem sentindo a diminuição de suas receitas, já que com a diversificação da matriz a oferta de produtos petroquímicos e combustíveis vem superando a demanda mundial, estabilizando preços (THE ECONOMIST, 2016).

2.1.2 Etanol

O etanol (EtOH) é uma matéria-prima versátil para a síntese de vários produtos como produtos químicos, combustíveis e polímeros. Também tem sido comercialmente utilizado como um aditivo ou um substituto potencial para a gasolina. O método primário para a produção de EtOH é baseado em processos de fermentação microbiana usando matérias-primas agrícolas, como cana-de-açúcar, batata, mandioca e milho. A conversão de materiais celulósicos, embora promissora, requer um esforço considerável em tecnologia e pesquisas antes da realização da escala comercial (GONG,2012).

Alternativamente, uma síntese direta de EtOH a partir de gás de síntese poderia complementar as tecnologias existentes. A conversão catalítica de gás de síntese poderia produzir EtOH em grandes quantidades. No entanto, a conversão catalítica direta de gás sintético para EtOH permanece desafiadora, embora a pesquisa esteja em andamento nos últimos 90 anos para aumentar a seletividade de ETOH e aumentar a velocidade de sua cinética (YUE *et al.*,2014).

No Brasil, a forma convencional de EtOH é produzida através da fermentação, que consiste em, adicionar ao caldo da cana-de-açúcar micro-organismos que quebram moléculas de glicose ($C_6H_{12}O_6$), transformando elas em duas moléculas de etanol mais duas moléculas de gás carbônico (NOVA CANA, 2015).

Como qualquer atividade agrícola a produção de cana-de-açúcar emprega recursos naturais, como água e solo, e usa insumos e defensivos químicos, como fertilizantes e praguicidas, que provoca impacto ambiental como a redução da biodiversidade, causada pelo desmatamento e pela implantação de monocultura a contaminação das águas superficiais e subterrâneas e do solo, devido ao excesso de adubos químicos, corretivos minerais, herbicidas e defensivos agrícolas; danos à flora e à fauna, causados por incêndios descontrolados; consumo intenso de óleo diesel nas etapas de plantio, colheita e transporte, dentre outros problemas (AGEITEC, 2015).

No processamento da cana-de -açúcar, há a necessidade de reduzir a quantidade dos subprodutos bagaço e vinhaça gerados durante a fabricação de etanol que geram problemas ambientais. A vinhaça, por exemplo, resíduo do processo de destilação do álcool, é gerada à razão de 12 litros por cada litro de álcool e apresenta: temperatura elevada, pH ácido, corrosividade e alto teor de sais e contaminantes como potássio, nitrogênio, fósforo entre outros. O despejo da vinhaça em rios e lagos provoca o fenômeno de eutrofização e a morte

dos peixes, e seu uso de maneira intermitente e desordenada tem gerado sérios problemas de poluição do solo e dos lençóis freáticos (AGEITEC, 2015).

Numa tentativa de minimizar as características negativas na produção de etanol via fermentação da cana, ocorre à geração de vapor com a queima do bagaço da cana em caldeiras para a geração de energia elétrica que reduz o uso de diesel nos maquinários, que contribui na redução de emissões de gases do efeito estufa, seu uso é próximo as unidades de processamento reduzem custos e permite a venda do excedente de energia elétrica. O uso da vinhaça vem sendo utilizado com a técnica de fertiirrigação, visando uma maior produtividade agrícola, reduzindo o uso de fertilizantes, pois a vinhaça além de fornecer água e nutrientes, age como recuperador da fertilidade do solo, inclusive em profundidade, pois introduz nutrientes em profundidade como, por exemplo: o Ca^{++} e K^+ , enriquecendo os solos (NOVA CANA.COM, 2015).

Entretanto, a produção de etanol sofre problemas que envolvem questões climáticas e econômicas, onde a partir de 2009, um processo de crise no setor intensificou-se com a redução da oferta de etanol no Brasil. Os seguintes fatores que contribuíram foram: elevação do preço do açúcar no mercado internacional em detrimento do etanol hidratado; a política de manutenção dos preços internos da gasolina, gerando um teto artificial ao preço do etanol para que o produto pudesse ser competitivo; redução dos investimentos em renovação de canavial, em expansão de capacidade e em produtividade das usinas; mecanização acelerada do setor, despreparado para a mudança de processos oriunda dessa melhoria, o que gerou perda de produtividade; e uso de cana inapropriada às condições da região Centro-oeste no processo de expansão da produção por novas usinas, ocasionando, também, perda de produtividade (Panorama do abastecimento de combustíveis ANP, 2016).

Para minimizar tais impactos na produção de etanol, rotas tecnológicas complementares surgiram de apoio ao processo, visando o desenvolvimento de unidades auto-suficientes e com uma matriz energética mais diversa. Uma destas rotas visa a transformação da biomassa (bagaço da cana) em gás de síntese que pode ser convertido em em etanol. A tecnologia usa a biomassa como alternativa às mudanças climáticas, diminuindo a dependência da importação de derivados do petróleo e permitindo o desenvolvimento das zonas rurais (NUNCIRA, 2013).

A transformação da biomassa em gás de síntese pode ser feita por meio da gaseificação ou pirólise. Ambas surgiram como uma tecnologia promissora para atender às

crescentes demandas de energia do mundo, bem como para reduzir significativamente o volume de resíduos de biomassa gerados em sociedades em desenvolvimento (NUNCIRA, 2013)

2.1.3 Hidrogênio

O hidrogênio (H_2) é um dos elementos mais abundantes no universo e espera-se que o hidrogênio seja o transportador de energia mais importante em um sistema de energia sustentável da sociedade futura. Quando utilizado em um motor de combustão interna produz a água como único subproduto. Uma característica chave do hidrogênio é que ele não é uma fonte primária de energia, mas pode ser produzido por vários métodos diferentes usando fontes de energia alternativas, tais como solar, gás natural, metano e gasolina (SANABIO, 2015)

O hidrogênio (H_2) tem o maior conteúdo de energia por unidade de massa (141,9 MJ/kg) que qualquer outro combustível e não tem emissões essenciais quando eletroquimicamente convertido em eletricidade em uma célula de combustível. Quando resfriado ao estado líquido, o hidrogênio ocupa um espaço equivalente a 1/700 daquele que ocuparia no estado gasoso, o que leva a ser utilizado como combustível para propulsão de foguetes e cápsulas espaciais (MUJEEBU, 2016).

A importância do hidrogênio é relevante também, pois pode ser usado como petroquímico na produção de aminas e fibras sintéticas como o náilon e outros produtos, como a margarina no processo que envolve hidrogenação de óleos vegetais, nas pesquisas criogênicas e na redução de minérios.

Os principais problemas na utilização de gás hidrogênio como combustível é a sua indisponibilidade na natureza e a necessidade de métodos de produção dispendiosos. Diversos processos estão disponíveis para a produção de H_2 que, de acordo com as matérias-primas utilizadas, podem ser divididas em duas categorias principais, as tecnologias convencionais e as renováveis. A primeira categoria processa combustíveis fósseis, incluindo os métodos de reforma de hidrocarbonetos e pirólise, que incluem a reforma a vapor, oxidação parcial e reforma autotérmica. A segunda categoria está relacionada aos métodos que produzem hidrogênio a partir de recursos renováveis, como a biomassa ou a água.

Utilizando a biomassa como matéria-prima, esses métodos podem ser subdivididos em duas subcategorias gerais: processos termoquímicos e biológicos. A tecnologia termoquímica envolve principalmente a pirólise, e a liquefação, enquanto que os principais processos biológicos são a bio-fotólise direta e indireta, a fotofermentação, entre outros. A segunda classe de tecnologias renováveis refere-se aos métodos que podem produzir H₂ através de processos de separação da água, como eletrólise (NIKOLAIDS, 2017).

Com esta gama de aplicações e formas de produção, o incentivo é a busca de se obter maior abundância do H₂ a custos baixos. Na tentativa de produzir hidrogênio através da energia solar, ainda há dificuldades, devido aos custos das placas e o processo é intermitente, pois somente funciona em dias ensolarados e seu armazenamento exige baterias de custo econômico altíssimo, o que torna um modelo ainda não consolidado e viável economicamente.

2.1. 4 Biomassa

A biomassa lignocelulósica é uma fonte de geração de combustível promissora, pois está bem disseminada em todo o mundo, sendo tida como renovável. A princípio, seu estado sólido e seu baixo conteúdo energético implicam a utilização local, como aquecimento doméstico e cozimento. Ela é normalmente trabalhada com base na gaseificação que permite a produção de gás de síntese. Após a redução de alcatrão e da purificação de outros contaminantes, o gás de síntese pode ser convertido em calor, energia, diesel, metanol, eletricidade e / ou combustíveis que são melhores transportadores de energia do que a própria biomassa sólida. No entanto, a gaseificação de biomassa não é uma tecnologia madura, já que existem apenas alguns gaseificadores de escala comercial (ABDELOUAHED, 2012).

A biomassa é a quarta maior fonte de combustível na Terra e é promissora no fornecimento de energia devido à sua abundância e natureza renovável. O dióxido de carbono produzido durante seu processamento é logo consumido pela própria biomassa crescente durante a fotossíntese, tornando o carbono do combustível neutro. Como a biomassa é diversa na natureza, ela é convertida em diferentes biocombustíveis, dependendo da sua composição química. Biomassa contendo açúcar e amido são geralmente transformados em bioetanol enquanto biomassa contendo óleos e ácidos graxos são convertidos em biodiesel. A biomassa lignocelulósica é geralmente queimada ou gaseificada em gás de síntese. A biomassa

lignocelulósica também pode ser hidrolisada em bioetanol, mas este processo ainda não é rentável e está amadurecendo para industrialização (BASSYOUNI, 2014).

Em termos de efeitos ambientais, os combustíveis de biomassa possuem uma concentração insignificante de enxofre, produzem menos cinzas e geram muito menos remissões em relação aos combustíveis fósseis. Portanto, a combustão de uma biomassa não contribui para as emissões de dióxido de enxofre, que é a causa de chuva ácida e as cinzas produzidas podem ser utilizadas como aditivo para o solo em determinadas explorações. O uso de biomassa como fonte de energia também possui uma vantagem econômica. A utilização de biomassa como fonte de energia não seria afetada pelas flutuações dos preços mundiais nem pelas incertezas no abastecimento de combustíveis importados. Por conseguinte, uma redução da dependência de combustíveis fósseis, como o petróleo, reduziria as pressões econômicas da importação de produtos petrolíferos (AHMAD *et al.*, 2016).

Entretanto, a biomassa apresenta desvantagens como menor poder calorífico quando comparado com outros combustíveis, e no quesito econômico, mesmo sofrendo menos interferência das flutuações de mercado ainda é uma fonte cara em geral, pois ao observar-se a agricultura e a pecuária, as plantas e os animais são caros para cuidar e tudo isso tem que ser considerado quando se tentam usar resíduos destes seres vivos como combustíveis. Seu processamento consome mais combustível, pois usar produtos de árvores ou outros tipos de plantio para máquinas de energia ainda é ineficiente quando comparado aos fósseis como o bagaço da cana por exemplo. Não só é preciso muito mais combustível para fazer o mesmo trabalho que usando combustíveis convencionais, mas também cria problemas ambientais próprios. Mais custos ainda ficam embutidos no processo, pois ao acumular madeira suficiente para alimentar uma nação cheia de veículos ou até mesmo uma usina, as empresas teriam de limpar área florestal considerável. Isso resulta em grandes mudanças topológicas e destrói as casas de inúmeros animais e plantas (AHMAD *et al.*, 2016).

2.2 MATRIZ ENERGÉTICA BRASILEIRA

No Brasil, é feito um estudo sobre sua matriz energética na produção de combustíveis e petroquímicos, englobando as perspectivas de processamento do gás natural, etanol, biomassa e H₂.

2.2.1 Gás Natural no Brasil

A produção do gás natural, sua produção, assim como o petróleo, obteve acréscimo importante de 10,1%, totalizando 35,1 bilhões de m³ em 2015. Nos últimos 10 anos, a produção nacional de gás natural apresentou crescimento médio de 7,9% ao ano e acumulado de 98,5% (ANP, 2016).

De acordo com FURMMAN (2016), a relação entre a oferta e a demanda de gás natural no Brasil, sofre dependência externa do gás boliviano que é complementado pela importação de GNL (gás liquefeito do petróleo). As importações oscilaram cerca de 50% da demanda de gás natural no país nos últimos anos. A Figura 1 ilustra o atendimento da demanda nacional por gás natural, de acordo com sua origem.

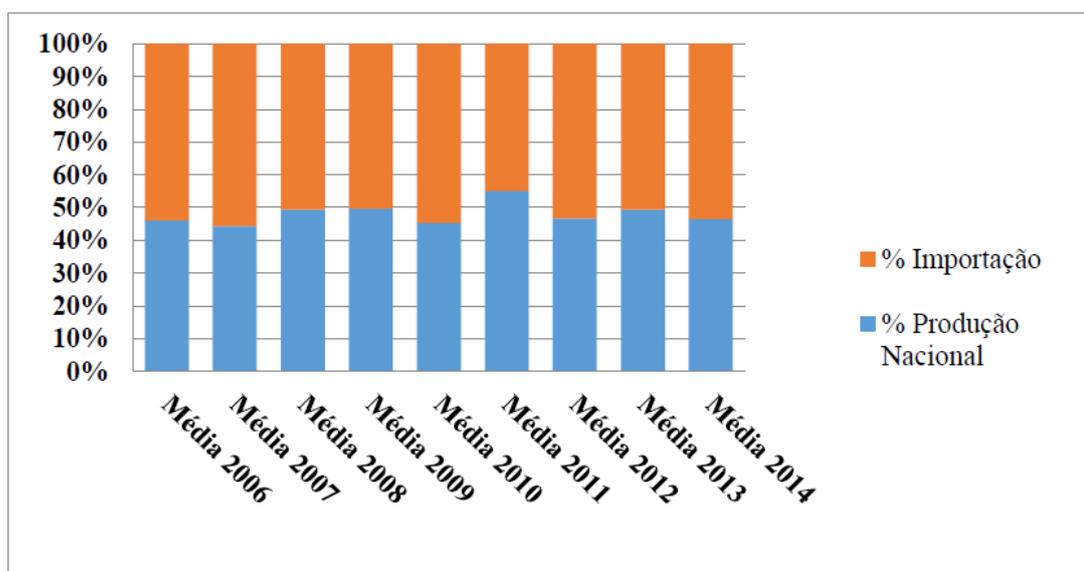


Figura 1- Demanda nacional do gás natural

Fonte: Furmann, 2016

A importância do gás natural no âmbito econômico vem aumentando nos últimos anos em decorrência das melhorias tecnológicas realizadas com redução da queima do gás como o ocorrido em 2014, com o aproveitamento de 95,4% do gás produzido, aumentando

participação do segmento de petróleo e gás natural no Produto Interno Bruto (PIB) do Brasil, entre os anos de 2000 e 2014, aumentou de 3% para 13% (PORTAL BRASIL, 2014).

De acordo com DIAS (2015) que baseou seus estudos nas projeções da Empresa de Pesquisa Energética (EPE) publicadas no estudo de Demanda de Energia do Plano Nacional de Energia 2050 – PNE 2050 estima-se que a demanda brasileira total de energia no período 2013-2050 aumente pouco mais de duas vezes, saltando de 267 milhões de tep (tonelada equivalente ao petróleo) em 2013 para 605 milhões de tep em 2050, com destaque para o avanço da participação do gás natural e da eletricidade. A demanda por gás natural, incluindo seus usos energéticos e não energético, deve crescer 251%, saltando de 62 milhões de m³/dia (2013) para 218 milhões de m³/dia em 2050. Esta projeção se deve sobretudo às perspectivas de crescimento da produção nacional, notadamente na área do Pré-Sal.

Em 2015 as reservas provadas de gás natural cresceram 2,9% no período 2013 - 2014, totalizando 471,1 bilhões de m³ em 2014. Houve crescimento das reservas em terra de 2,2%, para 71,2 bilhões de m³ e em mar de 3%, para 400 bilhões de m³. As reservas totais de gás natural também aumentaram 2,4% na comparação anual, e somaram 859,3 bilhões de m³ em 2014. Já em 2016 (Figura 2), no período que compreende o período de 2014 -2015 as reservas totais de petróleo do Brasil foram contabilizadas em 24,4 bilhões de barris, volume 21,6% menor que em 2014. Essa queda ocorreu parcialmente em função da redução acentuada dos preços de petróleo no ano, que afetou negativamente a viabilidade comercial de parte das reservas, fenômeno também observado em diversos outros países produtores. O País ficou na 36^a colocação no ranking mundial das maiores reservas provadas de gás natural (ANP, 2016).

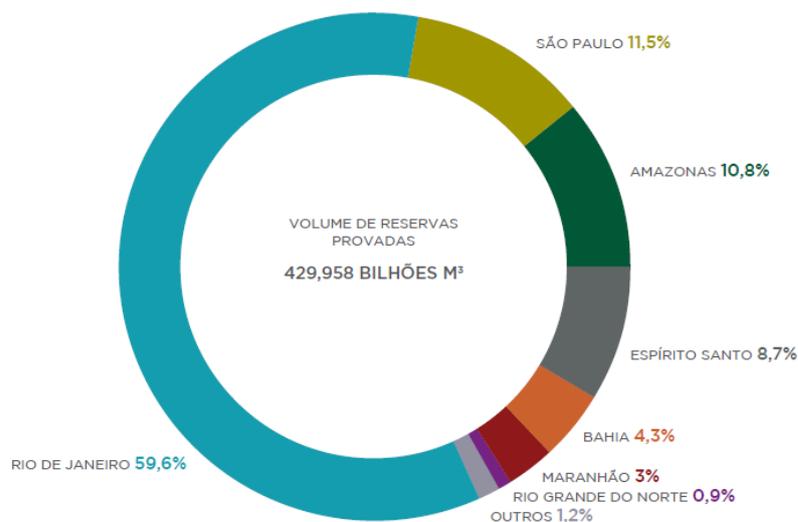


Figura 2- Distribuição percentual das reservas provadas de gás natural, segundo unidades da federação

Fonte: Anuário Estatístico da ANP (2016)

2.2.2 Etanol

Na década de 70, em função da primeira grande crise do petróleo, o governo brasileiro iniciou como resposta um programa de substituição aos derivados de petróleo. Este programa foi chamado de Proálcool, que para enfrentar a crise mundial do Petróleo, buscou incentivar a produção de álcool combustível e sua integração na matriz energética brasileira. No início, o objetivo claro era reduzir a dependência brasileira aos derivados de petróleo. Hoje em dia existe, também, um forte componente ambiental envolvido, no sentido de reduzir as emissões de gases que provocam o efeito estufa. O fato é que, seja por efeito de pressões ambientais ou puramente econômicas, o consumo do etanol como combustível automotivo no Brasil já corresponde à metade do consumo de gasolina. Dados contidos no Relatório do Balanço Energético Nacional de 2013, da Empresa de Pesquisa Energética, ligada ao Ministério das Minas e Energia, indicaram que, em 2012, a participação do etanol na matriz energética brasileira foi de cerca de 4,2% (SOUSA, 2013).

Em outras áreas o etanol também começa a despontar como substituto importante aos derivados tradicionais de petróleo. Devido aos riscos geopolíticos decorrentes da dependência do petróleo de países politicamente instáveis e aos compromissos mais sólidos com a questão ambiental desde a assinatura do Protocolo de Kyoto, tem se verificado não só um crescente

interesse nas fontes alternativas de energia, mas também um revigoramento das pesquisas visando à inclusão do etanol como matéria-prima para a indústria petroquímica.

Em 2015, a produção total de etanol cresceu 6,3%, totalizando 29,9 milhões de m³. A taxa média anual de crescimento da produção de etanol para o período 2006-2015 foi de 5,3%. A Região Sudeste, maior produtora nacional de etanol, com volume de 17,2 milhões de m³ (57,4% da produção brasileira), apresentou crescimento de 2,7% em relação a 2014. A produção de etanol nas regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste também seguiu a tendência de crescimento, com elevações de 6,5%, 17,4%, 14%, totalizando, 254 mil m³, 2,2 milhões de m³, 8,8 milhões de m³, respectivamente. Em contrapartida, a Região Sul apresentou queda na produção de etanol de 7,4%, totalizando um volume de produção de 1,4 milhão m³, ou 4,9% do total nacional. O estado de São Paulo respondeu sozinho por 45,9% da produção nacional, porém teve a sua participação relativa diminuída em 0,3 pontos percentuais, em comparação com o ano de 2014 (ANP, 2016).

Na Figura 3 segue a atual distribuição percentual na produção de etanol hidratado e anidro.

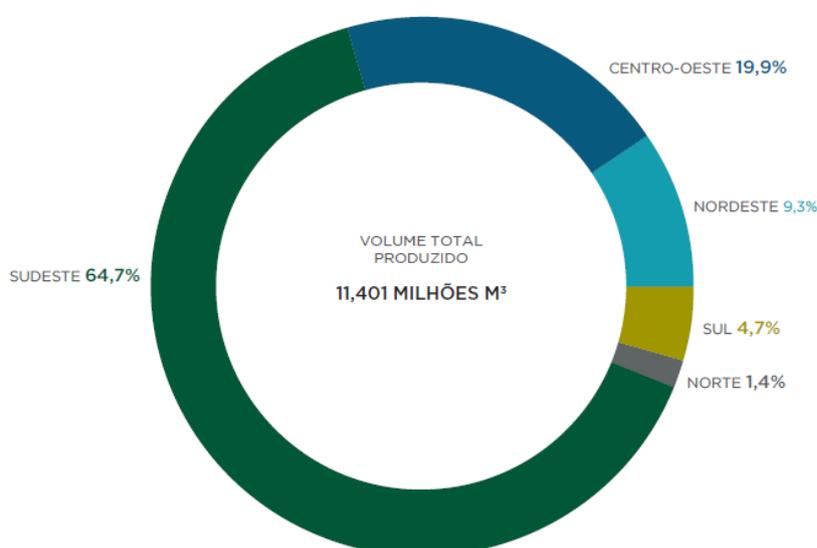


Figura 3- Distribuição percentual da produção de etanol hidratado e anidro segundo algumas regiões

Fonte: Anuário Estatístico da ANP (2016)

2.2.3 Hidrogênio

As pesquisas energéticas com o hidrogênio têm gerado bons resultados, com avanços tecnológicos, no armazenamento e na conversão do hidrogênio em células combustíveis. Os investimentos em hidrogênio no Brasil estão direcionados para dois segmentos: gerar energia nas células a combustível para suprir veículos e unidades estacionárias e gerar hidrogênio com o objetivo de produzir um combustível com um menor teor de enxofre. O Brasil tem duas políticas com a finalidade de incremento da economia do hidrogênio, sendo uma delas coordenada pelo Ministério de Ciência e tecnologia (MCT) e a outra pelo Ministério das Minas e Energia (MME). Em 2002, o Brasil instituiu o Programa Brasileiro de Sistemas Células a Combustível (ProCac), sendo implantado em 2004 e tendo como objetivo promover ações que dêem viabilidade para o desenvolvimento nacional dessa tecnologia (RAFFI *et al.*, 2013).

Em 2005 o Procac passou por mudanças recebendo o nome de Programa de Ciência, Tecnologia e Inovação para a Economia do Hidrogênio (ProH2), com o objetivo de promover ações integradas e cooperadas, que viabilizem o desenvolvimento nacional da tecnologia de hidrogênio e de sistemas célula a combustível, habilitando o país a tornar-se um produtor internacionalmente competitivo nesta área. Com ele, pretende-se ainda apoiar o estabelecimento de indústria nacional para a produção e fornecimento de sistemas energéticos com células a combustível. Entre os vários desafios identificados, além do desenvolvimento da tecnologia das células, estão a produção, o armazenamento e a distribuição do hidrogênio, a capacitação de recursos humanos, regulação quanto à segurança e padronização e necessidade de parcerias entre as instituições do governo, o setor industrial, o setor de serviços, ONGs, etc (LINARD, 2011).

Os investimentos direcionados pelo governo Brasileiro em hidrogênio envolvem dois segmentos: sua utilização direta em células a combustíveis, (computadores e em veículos) e para tornar os combustíveis menos poluentes (diesel). A preocupação com o meio ambiente tem incentivado a procura por combustíveis mais eficientes e menos poluentes, sendo os investimentos brasileiros em hidrogênio mais um apoio a redução dos impactos ambientais ocasionados por combustíveis fósseis (RAFFI *et al.*, 2013).

Embora a tecnologia de células a combustível não esteja ainda completamente estabelecida, estudos e implementações não irão tardar a acontecer, pois já está assegurada em questões onde o fator meio ambiente é importante. Além disso, o H₂ pode, num médio prazo,

dependendo de seu desenvolvimento tecnológico, representar um papel importante no cenário mundial de energia.

2.2.4 Biomassa no Brasil

O uso da biomassa no Brasil como fonte renovável de energia, vem através do uso de restos de madeira, bagaço de cana, lenha, carvão vegetal, dejetos de animais álcool e outras fontes primárias de energia. Cerca de 30% das necessidades energéticas são supridos pela biomassa sob forma de lenha na queima de cerâmica, o uso do carvão vegetal para redução de ferro gusa em fornos das siderúrgicas e como combustível para fabricas de cimento no nordeste (FRAGMAO, 2016).

No Brasil, biomassa de cana de açúcar possuem incentivos de fomento às atividades de inovação e de desenvolvimento que incluem a iniciativa privada e ações governamentais incentivando pesquisas sobre o tema. O Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social (BNDES), por meio do Plano de Apoio à Inovação dos Setores Sucoenergético e Sucoquímico (PAISS), desempenha essa atribuição. O PAISS constitui iniciativa de fomento de projetos para desenvolvimento, produção e comercialização de tecnologias industriais de processamento de biomassa de cana. Por meio de ação conjunta entre o BNDES e a Financiadora de Estudos e Projetos (Finep), coordenam-se instrumentos financeiros disponíveis nessas duas instituições para a seleção e viabilização de planos de negócios de empresas do setor (PANORAMA DE ABASTECIMENTO DE COMBUSTÍVEIS 2016).

O uso da biomassa de cana tem a finalidade de gerar energia para o próprio processo produtivo do etanol, nesse sentido, o aproveitamento da biomassa tem o papel de contribuir para a melhoria da produtividade do setor sucroalcooleiro, assim como para a sua redução de custos. Outra fonte potencial de recursos para o setor sucroalcooleiro é o desenvolvimento das biorrefinarias. Segundo essa tecnologia, torna-se possível utilizar a fibra da cana para produção adicional de etanol, açúcar, bioeletricidade, biodiesel de etanol e plásticos (PANORAMA DE ABASTECIMENTO DE COMBUSTÍVEIS, 2016).

O potencial de crescimento da biomassa como fonte energética torna-se intenso a ponto que a biomassa voltou a ser a segunda fonte de geração mais importante do Brasil na Oferta Interna de Energia Elétrica (OIEE) com o registro de 8,8%, em 2016, superando os 8,1% de participação do gás natural. As informações são do Boletim Mensal de Energia (referência – dezembro/2016), elaborado pelo Ministério de Minas e Energia (MME). De um total de geração de 54 TWh (Terawatt-hora) por biomassa em 2016, o bagaço e a palha da

cana contribuíram com 36 TWh, ou 67%. A composição da biomassa inclui o bagaço e a palha da cana, os resíduos de madeira da produção de celulose, o biogás, a casca de arroz, dentre outros pouco significativos (PORTAL BRASIL, 2017).

2.3 PROCESSOS

A geração de etanol e hidrogênio a partir do gás natural e sua posterior integração a biomassa é constituído principalmente de três etapas resumida esquematicamente na Figura 4.

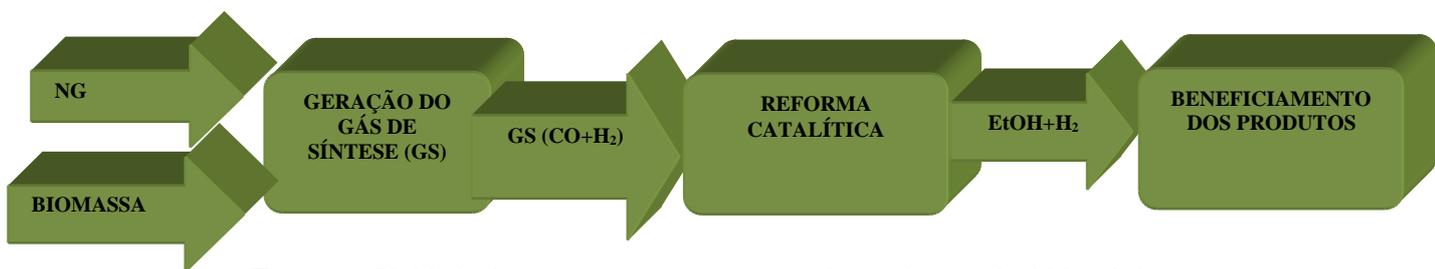


Figura 4- Unidade de processamento para a produção de etanol e hidrogênio.

Estas etapas tratam da geração do gás síntese a partir do gás natural e da biomassa da cana de açúcar e posterior reforma catalítica para a produção de etanol e hidrogênio. Para uma maior integração produtiva e visando como objetivo a união de uma refianria com uma biorrefinaria, foi considerada também a união do processo descrito na Figura 4, com as rotas fermentativas das destilarias de álcool obtidas da cana de açúcar.

A seguir é descrito as bases teóricas sobre as variadas tecnologias que tratam da formação do gás de síntese, da síntese de etanol e da fermentação das destilarias.

2.3.1 Geração do gás de síntese

O gás de síntese é uma mistura de hidrogênio (H_2) e monóxido de carbono (CO), com potencial para a geração de vários produtos em função direcionamento da reação envolvida na sua formação. O principal fator de condução de transformação do gás de síntese é a razão H_2/CO que varia conforme o tipo de insumo ao qual o gás de síntese é obtido e também com o método de produção da mistura (LIRA, 2012).

Para converter gás natural para a mistura gás de síntese, existem cinco principais processos estabelecidos comercialmente:

- Reforma a vapor do metano (SMR)
- Oxidação Parcial (POX)
- Reforma Autotérmica (ATR)
- Reforma combinada em duas etapas
- Reforma seca (DRM)

2.3.1.1 Reforma a vapor do metano (SMR)

A principal rota de produção de gás de síntese e de hidrogênio durante os últimos anos foi a reação de reforma a vapor utilizando o gás natural como alimentação (Figura 5).

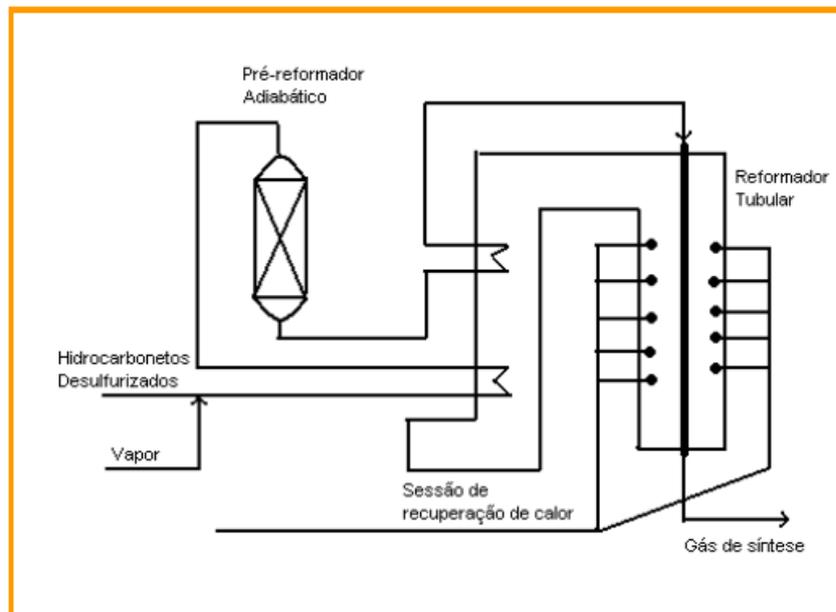


Figura 5- Reforma a vapor

Fonte: Vasconcelos, 2006

Este processo consiste da reação provocada pela mistura reacional de vapor d'água e gás natural (metano), formando gás de síntese. As reações envolvidas são as descritas nas Equações 2.1 e 2.2:



As duas ocorrem juntas e são favorecidas com catalisadores metálicos a base de níquel, suportados sobre alumina e dopados com óxidos terrosos como o MgO. O níquel (Ni) tem a vantagem do menor custo, porém com desvantagem de ser menos estável, sofrendo desativação pela formação de coque. Como alternativa, para minimizar a deposição de carbono na superfície do catalisador, são utilizados promotores como metais alcalinos e alcalinos terrosos (SCHULTZ *et al.*, 2014).

Segundo CESÁRIO (2013), a primeira reação (2.1) é a de reforma, que é bastante endotérmica sendo favorecida pela temperatura elevada (>800 °C) e a pressão reduzida (1-5 bar), com o excesso de água ajudando a redução de depósitos carbonáceos. A segunda reação (2.2) é de deslocamento de gás de água ou reação de *shift* que é levemente exotérmica e favorecida pela temperatura baixa, mas insensível à pressão. Esta segunda reação favorece a produção de H₂, mas gera de componente indesejável o CO₂.

Uma vantagem da reforma a vapor é que ela não precisa de uma planta de oxigênio. Entretanto duas questões são levantadas ao decidir-se sobre seu uso; o primeiro diz respeito a necessidade de grande quantidade de reagentes e catalisadores visando a manter a produção de CO+H₂ a níveis desejados o que aumenta-se os custos da reforma. A segunda diz respeito à formação de coque resultante da alta quantidade de reagentes que pode ser minimizado com a alta razão de H₂O/CH₄ (CESÁRIO, 2013).

De acordo com LIRA (2012) e SCHULTZ (2014) outras características de funcionamento da reforma a vapor são:

1. O gás de síntese gerado apresenta uma razão muito alta de H₂/CO>3, indicação de baixa capacidade para a geração de etanol, já que a mesma necessita de razões na faixa de razão entre 1 e 2, entretanto, é útil a formação de H₂.
2. Baixa conversão de metano, devido a uma temperatura máxima restrita a faixa de 1000 °C para uma maioria de catalisadores.

3. A elevada taxa de utilização da água que torna impróprio para regiões áridas.
4. Necessidade de processos de purificação posterior do gás resultante
5. Necessidade de vapor de água a temperaturas elevadas.

2.3.1.2 Oxidação Parcial (POX)

Na oxidação parcial (Figura 6), o metano é aquecido na presença de uma quantidade limitada de oxigênio puro em um reformador, a reação é exotérmica e é considerada uma reação mais rápida que a reforma a vapor, produzindo um gás de síntese com razão H_2/CO igual a 2 como descrito na Equação 2.3 (SCHULTZ *et al.*, 2014).

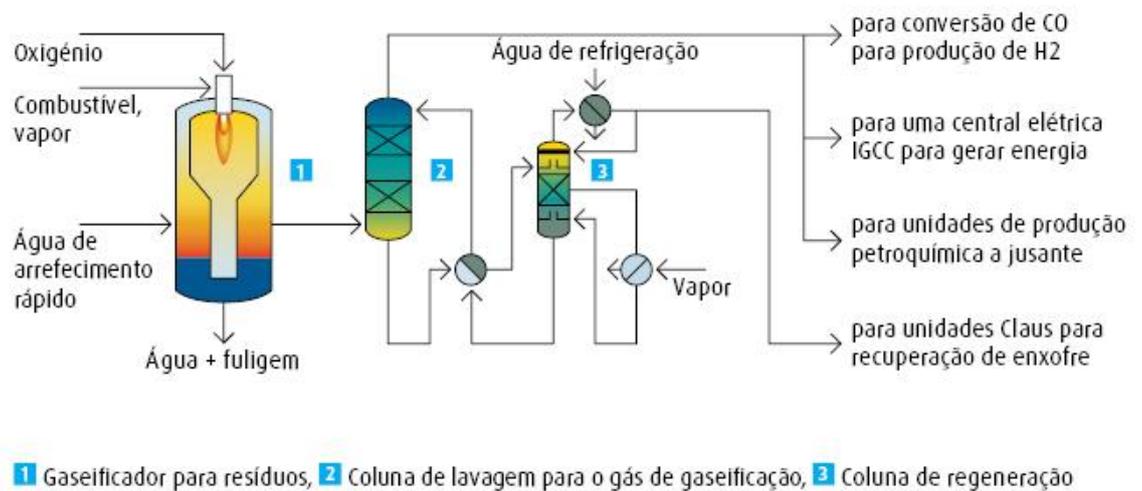


Figura 6- Oxidação parcial

Fonte: Gases indústrias portugal, 2016



O processo de oxidação parcial pode ser dividido em oxidação parcial térmica e oxidação parcial catalítica.

O processo de oxidação parcial térmica ocorre sem o uso de catalisadores, e é mais difícil de ocorrer, pois os produtos da oxidação parcial são intermediários da reação de oxidação total. Logo, as condições de operação devem ser extremamente bem controladas para que não se obtenha somente CO₂ e H₂O, conforme mostra a Equação 2.4.



Na oxidação parcial as temperaturas de operação são muito altas ficando entre 1200 e 1400°C para garantir a conversão. Esta faixa de temperatura elevada e a ausência de catalisador têm as seguintes desvantagens em comparação com a reforma autotérmica (LIRA, 2012).

- Formação de fuligem e níveis mais elevados de amônia e HCN, o que exige o uso de um purificador para limpar o gás.
- Maior consumo de oxigênio.
- Como utiliza oxigênio puro, isto eleva os custos da planta, pois necessita separar o oxigênio do ar, sendo que a utilização direta do ar requer equipamentos de maior volume pela presença de nitrogênio (ROTTAVA, 2013).

A reação de oxidação parcial é exotérmica, o que significa uma economia de energia, ao mesmo tempo em que a presença de O₂ reduz o depósito de carbono a altas temperaturas; mas por necessitar da utilização de O₂ puro e requerer por isso uma unidade de separação criogênica do ar, exigindo equipamentos de maior volume devido à presença de N₂, o que torna o processo mais caro. Logo uma tentativa envolvendo a eliminação da planta de O₂ que inclui a concepção de um reator com adição de oxigênio através de membranas seletivas pode tornar a POX uma alternativa promissora para substituir a reforma a vapor, pois apresenta a razão H₂/CO desejada e também é suavemente exotérmica (ROTTAVA, 2013).

O processo de oxidação parcial catalítica do metano é o ideal para a tecnologia GTL e de etanol no que se refere à produção de gás de síntese, uma vez que fornece uma razão H₂/CO = 2, perfeita para os catalisadores atuais da síntese de *Fischer Tropsch* e para produção

de etanol. Entretanto como resultado da dificuldade de controlar a reação e a razão H_2/CO pode deixar de ser 2 e passa a variar de 1,6 a 1,7 (MARTINELLI, 2011).

Neste processo sempre haverá formação de fuligem e uma unidade para retirada da mesma deve ser utilizada. Uma possibilidade para aumentar a eficiência desta reação de oxidação parcial, é o uso de catalisadores, que aumentariam a seletividade para geração dos produtos alvo. Esta reação sobre leito catalítico é conhecida como oxidação parcial catalítica (*Catalytic Partial Oxidation - CPO*). Os catalisadores empregados nesse processo incluem metais nobres, como Pd, Pt, Rh e Ru, e metais não-nobres, como Ni, Co e Fe. Para os catalisadores de metais não-nobres, a atividade segue essa ordem: $Ni > Co > Fe$. Catalisadores de ferro e cobalto apresentaram menor atividade porque possuem maior atividade para combustão total do metano (SCHULTZ *et al.*, 2014).

2.3.1.3 Reforma Autotérmica (ATR)

Outro processo de reforma é conhecido como reforma autotérmica (Figura 7), que é a combinação de reforma a vapor com o processo de oxidação parcial. Esse é um processo autônomo em que a conversão de hidrocarbonetos é realizada em um único reator (SCHULTZ *et al.*, 2014).

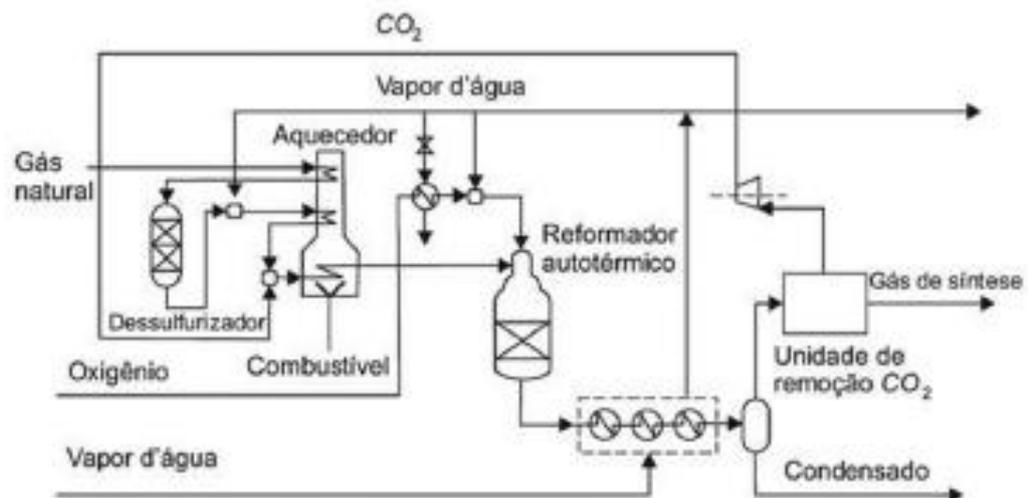


Figura 7- Reforma Autotérmica.

Fonte: Ramos, 2011

O termo autotérmico refere-se às reações exotérmicas e endotérmicas do processo. Sendo assim, o calor gerado pela oxidação parcial é utilizado pela reforma a vapor, viabilizando os custos do processo. Sendo essa uma grande vantagem deste processo em comparação aos outros, uma vez que, nos outros processos é necessária a combustão externa para a geração de calor (ROTTAVA, 2013).

As reações envolvidas na reforma autotérmica são descritas pelas Equações 2.5, 2.6 e 2.7:



Existem outras reações que também ocorrem no reator e são impossíveis de serem evitadas demonstradas pelas Equações 2.8 e 2.9:



A reforma autotérmica é considerada como a principal opção para a produção de gás de síntese em grande escala. O processo típico aplicado ao gás natural inclui as etapas de dessulfurização, pré-reforma adiabática, reforma e recuperação de calor. A parte fundamental do processo é o reformador autotérmico, que consiste de um queimador, uma câmara de combustão e um leito de catalisador em vaso de pressão (SCHULTZ *et al.*, 2014).

Esta reforma diferencia-se da oxidação parcial catalítica por utilizar na reforma do gás natural, vapor e oxigênio. Devido à faixa de temperatura de funcionamento ser mais branda (temperatura de saída $\pm 1000 \text{ }^\circ\text{C}$) e a utilização de vapor (razão vapor/carbono (V/C)),

normalmente, mais do que 1,3), o gás de síntese é livre de fuligem e apresenta teores menores de contaminantes como, amônia e HCN, em relação ao que é produzido na POX. No entanto, para uma razão de V/C de 1,3 o gás de síntese terá uma relação de H₂ / CO de aproximadamente 2,5 (VOSLOO, 2001).

A relação H₂/CO pode ser controlada por uma combinação de dois fatores: a menor razão de V/C e a reciclagem do CO₂ para o reformador. A reforma autotérmica tem como vantagem a flexibilidade na alimentação do reformador através da reação CH₄/O₂/H₂O produzindo em gás de síntese com razão H₂/CO referente à alimentação, em geral a razão H₂/CO é próxima de dois. No entanto, os catalisadores, geralmente a base de níquel, sofre desativação pela formação do coque (ROTTAVA, 2013).

2.3.1.4 Reforma combinada em duas etapas

A reforma combinada em duas etapas é uma combinação da reforma a vapor com a reforma autotérmica, ocorrendo em dois reatores (primário e secundário) visando uma maior utilização de energia. A reforma combinada é mais barata que a reforma a vapor, mas entre a reforma combinada e a autotérmica, a decisão vai depender do custo do gás natural e de sua implementação no processo global.

As reações que ocorrem no reator primário de reforma a vapor estão representadas a seguir nas Equações 2.10, 2.11 e 2.12.



No reator secundário, onde se processa a reforma autotérmica, ocorrem as seguintes reações descritas nas Equações 2.13, 2.14 e 2.15.



Na reforma combinada o reator possui duas seções que correspondem a um único reator, onde a reforma a vapor (SMR) ocorre na zona superior do reator e é catalítica. O gás de síntese e o metano não convertido reagem com o oxigênio na zona inferior de outro reator sendo este o reator secundário. Os reatores secundários são um pouco diferentes dos reatores autotérmicos comuns, pois cada seção possui composições diferentes e das eficiências serem avaliadas por meio de análises econômicas do processo como um todo (GOMES *et al.*, 2006)

2.3.1.5 Reforma seca (DRM)

A reforma do metano com CO_2 (Figura 8) consiste em uma rota alternativa para a produção de gás síntese.

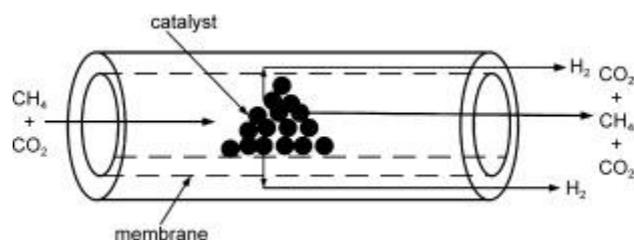


Figura 8 - Reforma Seca

Fonte: Researchgate.net, 2016

O processo de reforma a seco envolve uma reação endotérmica, assim como a reforma a vapor necessita de grande quantidade de energia, sendo que a reação entre o metano e o dióxido de carbono, produz uma razão H_2/CO igual a 1 (ROTTAVA, 2013).

A reação de reforma catalítica do metano com dióxido de carbono pode produzir gases de síntese de alta concentração de monóxido de carbono e hidrogênio. Comparando com a

reação catalítica de metano com vapor, a reforma seca pode reduzir grandemente o custo do gás de síntese para cerca de 20% (JI *et al.*, 2003).

Nos últimos anos, a reforma seca do CO₂ de hidrocarbonetos, como o metano (DRM), tem recebido considerável atenção como alternativa promissora à reformulação a vapor para a produção de gás de síntese (H₂ e CO). Este processo poderia ser vantajoso industrialmente, produzindo um gás de síntese com uma razão H₂ / CO próxima de 1, adequado para a síntese de *Fischer-Tropsch* para hidrocarbonetos líquidos e para a produção de produtos químicos oxigenados valiosos. O DRM também apresenta algumas implicações ambientais potenciais, utilizando os principais contribuintes do efeito estufa (CH₄ e CO₂) e transformando-os em produtos de alto valor agregado (CAPRARISS *et al.*, 2015).

A reforma seca ou reforma com CO₂ ocorre pela reação entre o metano e o dióxido de carbono, produzindo gás de síntese, de acordo com as Equações 2.16, 2.17, 2.18 e 2.19.



Essas reações vêm sendo estudadas como uma alternativa a reforma a vapor, principalmente por utilizar dois gases que contribuem para o aumento do efeito estufa (CH₄ e CO₂) e assim, é um processo relevante ambientalmente. Contudo há problemas sérios incluindo a necessidade de purificar o CO₂, que é frequentemente impuro e de um maior risco de depósito de carbono sobre o catalisador em sua fase ativa quando comparado à reforma a vapor (SCHULTZ *et al.*, 2014).

2.3.1.6 Gaseificação da Biomassa

A gaseificação (Figura 9) é definida como a conversão termoquímica de uma matéria prima carbonácea sólida ou líquida, através de oxidação parcial em gás de síntese. Nesse processo, o carbono sofre oxidação térmica, cujo agente oxidante é utilizado em quantidades inferiores ao estequiometricamente necessário para sua combustão completa. Por este motivo, o gás gerado é constituído por componentes gasosos ainda passíveis de combustão, principalmente o hidrogênio e o monóxido de carbono (H_2+CO), apresentando quantidades menores de dióxido de carbono (CO_2), água (H_2O), metano (CH_4), hidrocarbonetos superiores (C_2+) e nitrogênio (N_2) (BARRIQUELLO, 2013).

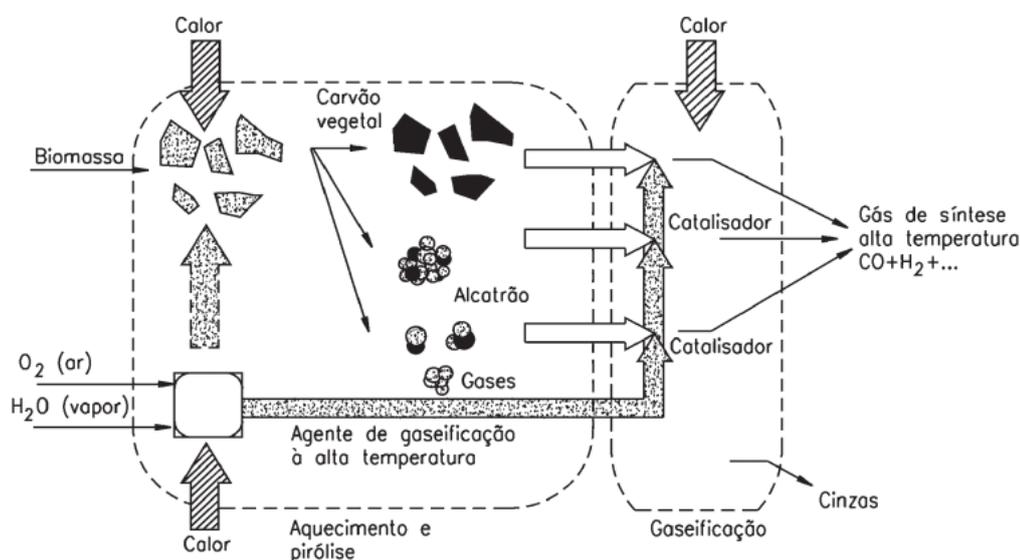


Figura 9 - Gaseificação da Biomassa

Fonte: Knoeff, 2012

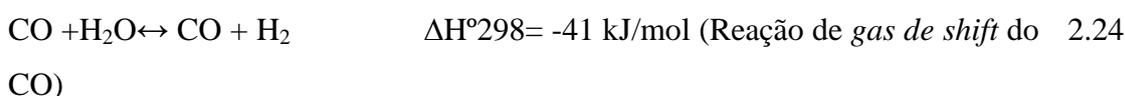
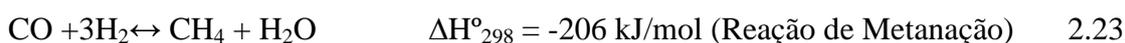
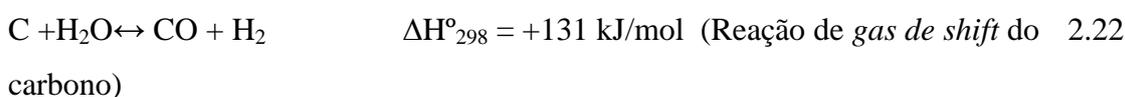
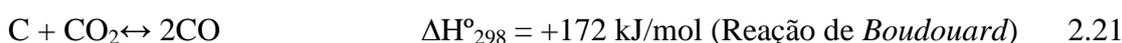
O processo de gaseificação é realizado na presença de um agente de gaseificação (por exemplo: ar, oxigênio puro ou vapor ou misturas destes componentes) a temperaturas elevadas entre 500 e 1400 ° C e a pressões atmosféricas ou elevadas até 33 bar (479 psia), sendo o processo aplicável para biomassas que possuem um teor de umidade inferior a 35 %.

Para as reservas de biomassa que possuam maiores quantidades de umidade, na faixa de 25-60%, o uso dessas matérias-primas diretamente no gaseificador resultará em grandes quantidades de perdas de energia no processo em geral. Recomenda-se que as biomassas sejam pré-aquecidas ou secas até um teor de umidade entre 10% e 20% antes de serem introduzidas no gaseificador (AHMAD *et al.*, 2016).

A reação de oxidação do carbono (combustão) é uma das mais importantes reações que ocorrem durante a gaseificação, pois fornece boa parte da energia necessária para a manutenção das reações endotérmicas. Na oxidação parcial do carbono pelo vapor, este pode ser fornecido de diferentes formas, seja pela injeção de vapor ou pela ajuda da própria umidade da biomassa. Distingue-se a gaseificação da combustão e da pirólise, tanto pela quantidade de oxidante quanto pelos produtos de interesse gerados (BARRIQUELLO, 2013).

Enquanto a pirólise é efetuada sem oxidante, e a combustão, com o excesso deste produto, a gaseificação usa quantidades abaixo do estequiometricamente necessário em razão da quantidade de carbono presente nas reações. Como os produtos de interesse, a pirólise produz compostos líquidos, já a combustão é efetuada para aproveitamento do calor, gerando subprodutos gasosos, essencialmente gás carbônico (CO₂) e vapor de água (H₂O), enquanto a gaseificação visa à obtenção de vetores energéticos gasosos, principalmente H₂ e CO do gás de síntese (MCKENDRY, 2002).

O processo da gaseificação ocorre por etapas e varia de acordo com o tipo de gaseificador utilizado. As principais reações químicas que são desenvolvidas em cada etapa são representadas nas Equações 2.20, 2.21, 2.22, 2.23 e 2.24.



A produção e a composição do gás de síntese gerado variam amplamente com as propriedades dos fluxos de entrada, o tipo de reator de gaseificação utilizado, as condições de

funcionamento e o condicionamento de saída de gás. Os fluxos de entrada são referidos por materiais de alimentação (tipo e componentes) e pelo meio de gaseificação (tipo e fluxo do agente de gaseificação). O condicionamento de saída de gás é composto por refrigeração, descarte de partículas e alcatrão no produto de gás.

As condições de operação são compostas por: temperatura, pressão e tempo de residência são utilizados para controlar as reações de gaseificação. Recentemente, tem sido conduzida uma pesquisa sobre a gaseificação de biomassa utilizando diferentes condições operacionais, tais como os tipos de gasificadores, nomeadamente, leito fixo, leito fluidizado e fluxo arrastado; Os agentes de gaseificação, tais como ar, oxigênio, vapor, CO₂, ou misturas desses componentes; e condições de funcionamento que incluem a temperatura, a pressão, o catalisador e o equivalente que têm um efeito nos rendimentos dos produtos finais e na composição do gás (AHMAD *et al.*, 2016).

A gaseificação é realizada por reação de combustível com alto teor de carbono com uma quantidade restrita de oxigênio e frequentemente em combinação com vapor. O calor desenvolvido a partir das reações exotérmicas do oxigênio com combustível serve para manter a temperatura de funcionamento do gasificador e provoca certas reações endotérmicas que ocorrem no seu interior. O vapor pode ser o único meio de gaseificação se uma fonte externa pode fornecer o calor necessário para as reações de gaseificação endotérmica (RAMZAN *et al.*, 2011).

2.3.2 Reforma Catalítica

Este processo de síntese de etanol a partir de gás de síntese consiste em três etapas básicas: a produção de gás de síntese, a conversão de gás de síntese em etanol sobre um catalisador e a destilação para produzir etanol de alta pureza. Ao contrário dos processos de fermentação atuais, o etanol pode ser produzido a partir de gás de síntese derivado de uma ampla variedade de fontes, incluindo o gás natural, metano de leito de carvão, o gás de aterro e a biomassa (GAO, 2010).

SUBRAMANI (2008) afirma que o gás de síntese pode ser convertido em etanol e alcoóis superiores de forma direta ou através de metanol como intermediário. O mecanismo da reação consiste num conjunto complexo de reações, com múltiplas rotas levando a vários produtos que são influenciados por restrições cinéticas e termodinâmicas. Três métodos

diferentes são conhecidos na literatura para a conversão catalítica do gás de síntese para o etanol e alcoóis superiores e todas são demonstradas na Figura 10.

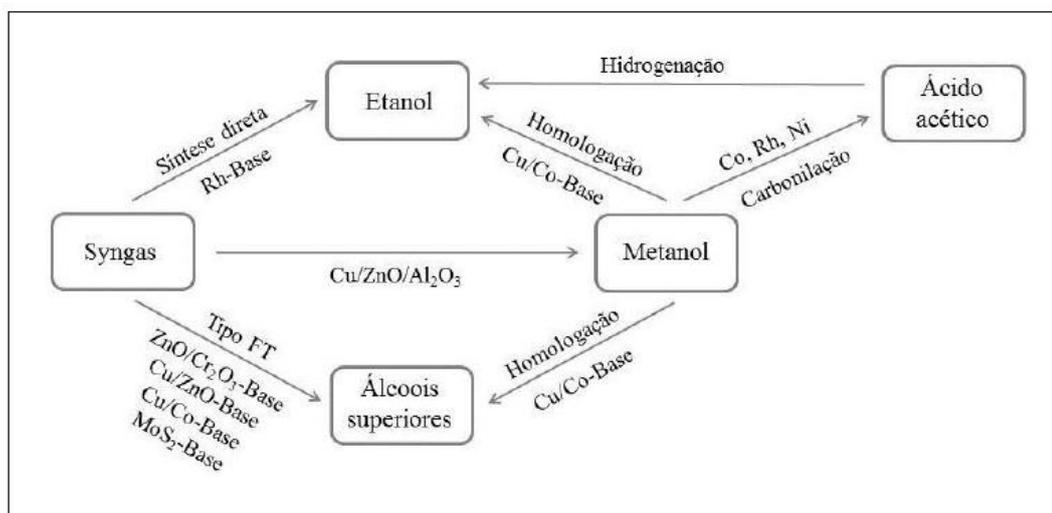
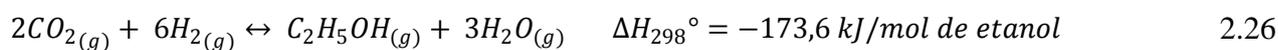
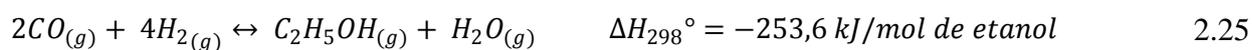


Figura 10 - Rotas de geração de etanol e álcool superiores

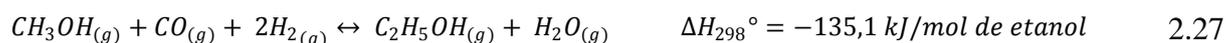
Fonte: Calais, 2011

De acordo com a Figura 10 tem-se:

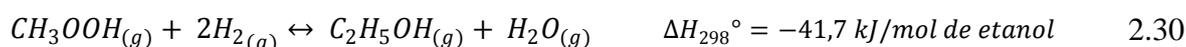
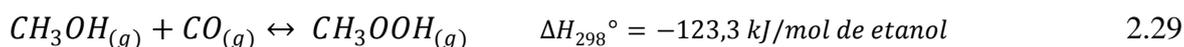
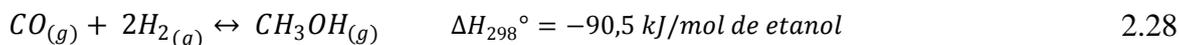
- Conversão direta do gás de síntese em etanol, em que a hidrogenação seletiva de CO e CO₂ ocorrem em uma superfície do catalisador para produzir etanol diretamente. Suas equações estequiométricas são representadas pelas Equações 2.25 e 2.26.



- Homologação do metanol, que envolve a carbonilação redutiva de metanol sobre a superfície redox do catalisador para fazer uma ligação C-C e produzir etanol. Esta reação é demonstrada pela Equação 2.27.



- A terceira rota trata de um processo em três etapas, onde o gás de síntese é primeiramente convertido em metanol sobre um catalisador comercial para síntese de metanol seguido por carbonilação de metanol para ácido acético na segunda etapa e, em seguida, hidrogenação do ácido acético em etanol na terceira etapa, como mostram as Equações 2.28, 2.29 e 2.30.



Em princípio, qualquer tipo de estrutura com alto teor de carbono pode ser convertida em combustíveis e produtos químicos de forma termoquímica. A análise termodinâmica do processo de hidrogenação de CO assume uma mistura estequiométrica de CO e H₂ igual a 2 (H₂/CO = 2,0) a 30 bar e mostra que as concentrações de etanol e de água diminuí com a temperatura, enquanto aumenta as concentrações dos reagentes. Isto sugere que a formação de etanol a partir da hidrogenação do CO deve ser feita a temperaturas inferiores a cerca de 350 C (GONG *et al.*, 2012).

O gás de síntese ao ser catalisado para o produto final tem como fase mais crítica a influência do desempenho do catalisador selecionado, que é de importância chave para o processo global. Muito esforço tem sido colocado na concepção de um catalisador seletivo para a síntese de etanol a partir de gás de síntese. Os catalisadores à base de ródio estão entre os catalisadores mais seletivos relatados na literatura (LOPEZ *et al.*, 2015)

De acordo com LOPEZ *et al.* (2015) e SUBRAMANI (2008) a síntese direta de etanol através da hidrogenação de CO é a rota mais estudada pois se o catalisador não for bem adequado para a geração de etanol, tanto a síntese direta e a homologação do metanol via reações de carbonilação redutiva são acompanhados por uma série de reações colaterais levando a uma variedade de produtos, incluindo metano, hidrocarbonetos de C2 a C5, cetonas, aldeídos, ésteres, e ácido acético.

A metanização pode ser particularmente significativa através de hidrogenação de CO (Equação 2.31), que é altamente exotérmica e consome quantidade significativa de H₂:



Para aumentar a produção de etanol e seletividade, o catalisador e as condições precisam ser projetados para suprimir a atividade de metanação. Além de várias reações secundárias, o a reação de *gas shift* (WGS – *Water gas Shift*), identificada pela Equação 2.32 sempre ocorre porque é catalisada pela maior parte dos catalisadores normalmente utilizados na conversão de gás de síntese para os álcoois.



A reação WGS é desejável para gerar um gás de síntese com uma baixa razão de H₂/CO, pois gera H₂ adicional, mas não é desejável para reações contendo uma razão H₂/CO elevada.

A síntese direta de etanol e álcoois superiores, tipicamente requer proporções de H_2 / CO no intervalo entre 1 e 2. Razões mais baixas podem levar a desativação do catalisador ou modificação dos sítios ativos através da deposição de carbono ou formações de carbonetos.

2.3.2.1 Catalisadores

A síntese de etanol a partir do gás de síntese é um dos processos promissores na indústria; No entanto, uma série de compostos intermediários e reações elementares concorrentes estão envolvidas. Nesse processo químico o uso de catalisadores conhecidos ainda exibe baixo rendimento e baixa seletividade. Assim, para a síntese de etanol a partir de gás de síntese, o desenvolvimento de catalisadores eficientes e altamente seletivos tornou-se o foco de atenção neste campo (ZHENG *et al.*, 2015).

A hidrogenação catalítica do monóxido de carbono é uma das vias diretas para converter o gás de síntese em compostos químicos úteis tais como hidrocarbonetos e oxigenados. Como a vasta maioria dos estudos é baseada na hidrogenação de CO, existem estudos limitados sobre catalisadores baseado em hidrogenação de CO_2 , e ainda menos sobre hidrogenação das misturas de CO e CO_2 (GAO, 2010).

Os catalisadores para a síntese de etanol a partir da hidrogenação de CO ou CO_2 podem ser agrupadas em quatro categorias:

- a) Catalisadores baseados em Ródio (Rh)
- b) Catalisadores modificados da síntese de metanol com base em Cobre (Cu)
- c) Catalisadores modificados do tipo *Fischer-Tropsch*.
- d) Catalisadores modificados à base de Molibdênio (Mo).

Para entender como é feita a reação, temos a demonstração do mecanismo de reação representado pela Figura 11 com uma descrição sucinta com base em um catalisador desenvolvido em função do Rh.

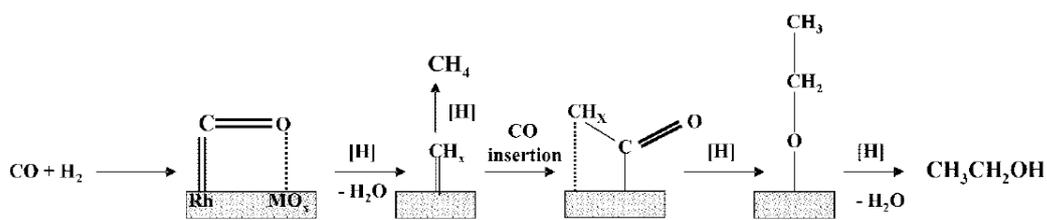


Figura 11 - Mecanismo simplificado da síntese direta de etanol sobre o catalisador a base de Rh

Fonte: Subramani, 2008

De acordo com SUBRAMANI (2008), o mecanismo de formação de etanol sobre catalisadores baseados em Rh envolve a adsorção de CO, que é carbono ligado ao átomo de Rh e ligado ao átomo de oxigênio que por fim está ligado ao promotor. A estreita interação entre Rh e o íon promotor foi avaliada ser importante para alcançar este modo de adsorção. O CO adsorvido é depois hidrogenado para formar uma adsorvida espécie $-CH_x-$ que é então inserida na hidrogenação de um outro CO adsorvido. A hidrogenação destas espécies leva à formação de etanol. A habilidade do catalisador Rh na dissociação e inserção do CO pode ser ajustada variando-se as composições do aditivo e suporte ao qual o catalisador é criado.

É amplamente aceito que a dissociação e a hidrogenação de CO para produzir a espécie CH_x é provavelmente o primeiro passo para a síntese de oxigenados C2 a partir de gás de síntese em catalisadores à base de Rh. A espécie CH_x sofre então três possíveis reações diferentes. Uma é formar oxigenados C2 por inserção de CO, o segundo é produzir CH_4 por hidrogenação, e o terceiro é submeter-se ao crescimento da cadeia com outro CH_x para produzir hidrocarbonetos C2 (GAO, 2010).

2.3.3 Fermentação

A fermentação alcoólica consiste na conversão de glicose em etanol pela ação dos microrganismos. A transformação da glicose acontece com a complexa sequência de reações, que começam com a glicólise para a obtenção de piruvato, que depois vai ser reduzido principalmente em etanol e outros compostos (NUNCIRA, 2013).

A fermentação descrita basicamente pela Equação 2.33 é um processo biológico em ausência de oxigênio ou anaeróbio por atividade metabólica das leveduras, que são as mais utilizadas nos processos fermentativos, pois produzem uma quantidade inferior de toxinas, são mais resistentes a mudanças de pH e propiciam uma separação mais fácil depois da

fermentação. Na prática o rendimento real da fermentação é menor que o valor teórico já que a levedura utiliza entre 5 e 10% da glicose para a produção de novas células e produção de outros produtos da metabolização (DIAS , 2008).



As leveduras são usadas para metabolizar o açúcar em ambiente anaeróbio e gerar energia em forma do composto Adenosina Trifosfato (ATP) usado nos processos fisiológicos e processos de biossíntese. Dentro dos produtos resultantes da excreção etanol e CO₂ não tem nenhuma utilidade metabólica para a célula anaerobiose, entretanto, o glicerol e ácidos orgânicos podem ser oxidados metabolicamente para produzir ATP em condições de aerobiose. O metabolismo permite a formação de outros produtos de excreção como o glicerol, ácidos succínico, ácido acético, ácido pirúvico, alcoóis superiores, acetaldeído, acetoína, butilenoglicol, além de outros compostos (FONSECA, 2014)

O rendimento da fermentação não depende unicamente dos equipamentos e sim da parte microbiológica do processo. A possível contaminação da matéria-prima no campo ou no processamento contribui para a contaminação bacteriana do mosto. Estes fatores devem ser prevenidos no processo de fermentação com a estabilidade na qualidade da matéria prima e melhoras no pré-tratamento do caldo. Os controles nutricionais prévios à fermentação garantem cepas com boa produtividade, estabilidade e resistência às variações de temperatura (DIAS, 2008).

Neste trabalho o processo de fermentação escolhido refere-se ao *MELLE BOINOT* (Figura 12), uma das rotas de fermentação por batelada caracterizada pela adição conjunta de uma fonte de carbono (caldo de cana) e o cultivo de levedura para a obtenção do etanol.

Posteriormente as leveduras são recuperadas e tratadas com ácido sulfúrico para regenerar sua atividade biológica para ser reutilizada como cultivo em um novo ciclo de fermentação. Deste modo o consumo reduzido de substrato incrementa os rendimentos de etanol e permite uma redução na inoculação (kg levedura/kg substrato) otimizando o tempo de fermentação (14-18 horas) (LIMA *et al.*, 2001).

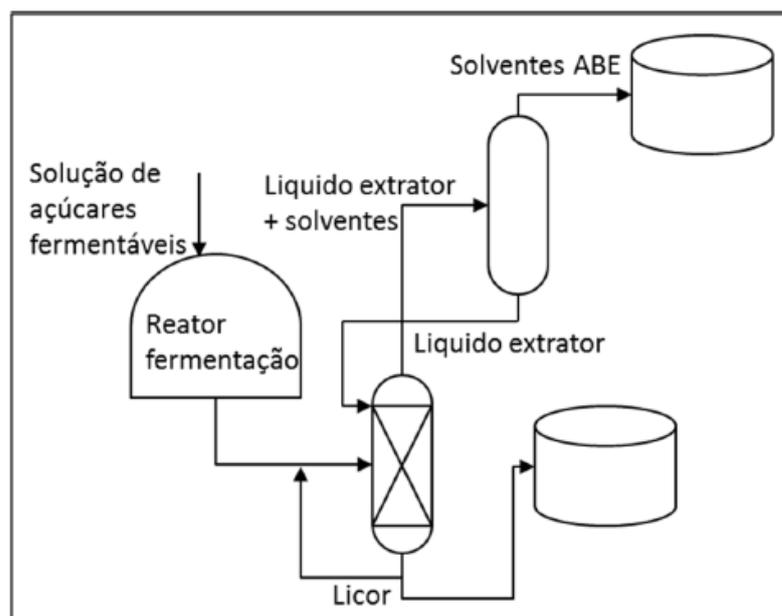


Figura 12 - Processo MELLE BOINOT

Fonte: Nuncira, 2013

Depois de concluída a fermentação o vinho levedurado (leveduras em suspensão) é enviado às centrífugas que separam o vinho em duas frações: a primeira, o vinho delevedurado com teor reduzido de leveduras é enviado a uma dorna volante que alimenta a destilaria, e a segunda corresponde a uma suspensão concentrada de leveduras. A suspensão de leveduras é conhecida como leite de levedo que corresponde de 10 a 20% do volume da dorna e antes de retornar ao processo fermentativo, recebe um tratamento severo, que consiste em diluição com água e adição de ácido sulfúrico até, normalmente, $\text{pH} = 2,5$, ou mais baixo ($\text{pH} = 2$), no caso de haver infecção bacteriana. Esta suspensão de fermento diluído e acidificado, conhecido na prática com o nome pé-de-cuba, permanece em agitação por 1 a 3 horas, antes de retornar á dorna de fermentação (EMPRESA MEZOCHI, 2017).

É na fase de fermentação que os açúcares são transformados em álcool. As reações ocorrem em tanques, denominados dornas de fermentação, onde se misturam o mosto e o pé-de-cuba na proporção de 2 por 1, respectivamente. O mosto é alimentado nas dornas em um tempo entre 4 e 10 horas. Os açúcares (sacarose) são transformados em álcool. Durante a reação, ocorre intensa liberação de gases principalmente gás carbônico, a solução aquece-se e ocorre a formação de alguns produtos secundários como álcoois superiores, glicerol, aldeídos etc (EMPRESA MEZOCHI, 2017).

A coleta dos gases de fermentação é feita para reduzir as perdas de etanol por evaporação o que podem atingir 1,5% da produção total do álcool. Os gases coletados são introduzidos numa torre de absorção para ser lavados em contracorrente com água. A água atua como agente de arraste do etanol separando-lhe do CO₂, conduzindo a solução alcoólica à dorna volante (DIAS, 2008)

O tempo de fermentação varia de 4 a 12 horas. Ao final deste período, praticamente todo o açúcar já foi consumido, com a consequente redução da liberação de gases. Ao terminar a fermentação, o teor médio de álcool nestas dornas é de 7 a 10%, e a mistura recebe o nome de vinho fermentado. Devido à grande quantidade de calor liberado durante o processo e à necessidade da temperatura ser mantida baixa (34°C), é preciso realizar o resfriamento do vinho, circulando água em serpentinas internas às dornas, ou em trocadores de calor, por onde o vinho é bombeado continuamente com água em contracorrente (EMPRESA MEZOCHI, 2017).

2.4 MODELOS MATEMÁTICOS

A necessidade de contenção de despesas tem introduzido na indústria química uma tendência para a realização de processos fortemente integrados, que são caracterizados pela diversidade de ciclos de massa e reaproveitamento de energia. Para estes processos, a validação da integridade do projeto e a sua operabilidade prática requerem a simulação de toda planta com o uso de modelos rigorosos. Naturalmente, existem vários modelos matemáticos para o mesmo processo, cada um ajustado para resolver um problema particular associado, onde o grau de detalhe requerido depende do problema a ser resolvido e da quantidade de dados disponíveis. Quanto mais rigorosa for à descrição de um processo químico, o conjunto de equações resultantes será maior e mais difícil de tratar. Embora elas possam ser resolvidas, é aconselhável ao engenheiro usar de sólidos fundamentos científicos para reduzir as equações para um conjunto menos complexo, que para propósitos práticos resultará em soluções dentro da precisão dos dados proporcionados (SECCHI, 2016).

2.4.1 Equações de Estado – Modelos Termodinâmicos

Uma equação de estado descreve o estado da matéria sob um dado conjunto de condições físicas, em que estabelece uma relação matemática entre duas ou mais funções de estado associadas com a matéria, tais como sua temperatura, pressão, volume, energia interna ou entropia. As equações de estado são úteis em descrever as propriedades de fluidos, misturas de fluidos, sólidos, e até o interior de estrelas (HALLIDAY, 2009).

Peng Robson

A equação de estado peng Robson é uma equação cúbica com dois parâmetros em volume conforme mostra a Tabela 1. As equações cúbicas têm a vantagem de que os três valores de volume podem ser obtidos analiticamente sem a necessidade de um procedimento de solução iterativa. A equação de estado de Peng-Robinson foi elaborada para servir no cálculo das Unidades de Processamento de Gás (UPG) já que deve ser aplicável a todos os cálculos de todas as propriedades fluidas em processos de gás natural (NOBREGA, 2007).

Tabela 1 - Peng Robson

Equação de Estado - Peng Robson	
Conjunto de Equações	$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V(V + b) + b(V - b)} = \frac{RT}{V - b} - \frac{a(T)}{V^2 + 2bV - b^2}$
	$a(T_c) = 0,4572R^2T_c^2 / P_c$ $b(T_c) = 0,07780RT_c / P_c$

Fonte: Nobrega, 2007

NRTL

O modelo NRTL (Non-random two-liquid model) pertence aos chamados modelos de composição local, seu conceito baseia-se na hipótese de Wilson de que a concentração local em torno de uma molécula é diferente da concentração na mistura. Essa diferença deve-se a uma diferença entre a energia de interação da molécula central com as moléculas de seu próprio tipo e que com as moléculas do outro tipo (WILDING *et al.*, 2002). O modelo NRTL

é comumente usado para representar os equilíbrios líquido-líquido (ELL), líquido-vapor (ELV) e líquido-líquido-vapor (ELLV) de soluções químicas e o conjunto de equações que rege o modelo esta representado na Tabela 2.

Tabela 2. NRTL

Equação de Estado - NRTL

Conjunto de Equações

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right]$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right]$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right]$$

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad \tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT}$$

$$G_{12} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad G_{21} = \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})$$

Fonte: Wilding *et al.*, 2002.

2.4.2 Modelagem Reator de Leito Fixo

A modelagem dos reatores é obtida através das leis de conservação de massa e energia, consistindo primeiramente em determinar as variáveis que influenciam o funcionamento dos reatores, como o volume inicial, as vazões de entrada e saída, a equação de taxa, a constante cinética e a densidade, entre outras.

O reator de leito fixo ou como é conhecido em inglês *Packed Bed Reactor* (PBR) demonstrado na Figura 13 é um reator onde normalmente o meio reacional se encontra em uma fase (líquida ou gasosa) e existe um catalisador na fase sólida. Normalmente o catalisador sólido é constituído de inúmeras e pequenas partículas depositadas ao longo do

comprimento de um tubo. O reator assemelha-se ao reator tubular, sendo a diferença o “recheio” de partículas sólidas existentes (ROSA, 2007).

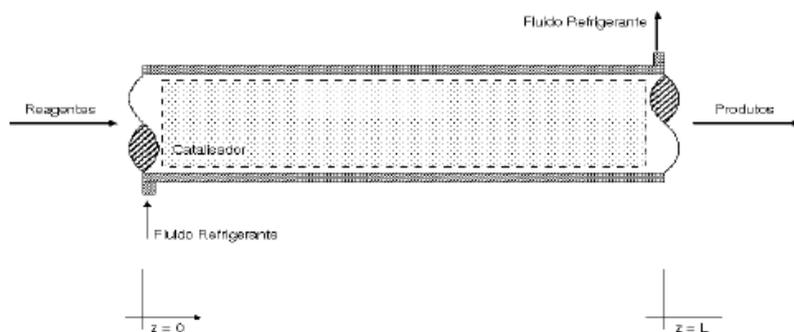


Figura 13 - Reator de Leito fixo

Fonte: Rosa, 2007

Esse reator pode ser considerado como um dos mais importantes equipamentos da indústria química, devido ao número de reatores que são empregados e ao alto valor econômico dos materiais por ele produzidos. As dificuldades encontradas no emprego de reatores de leito fixo referem-se principalmente à transferência de calor, devido que a taxa de geração de energia ao longo do comprimento do reator não é uniforme e a maior parte da reação normalmente ocorre nas proximidades da entrada do reator. Em reações exotérmicas a taxa de reação pode ser relativamente maior na entrada do reator devido a maior concentração de reagentes nesta região, logo a temperatura do reator tende a elevar-se rapidamente a um valor máximo, sendo o ponto do leito onde isto acontece é denominado de ponto quente (“hot spot”). Em reatores não adiabáticos, com reações exotérmicas, a temperatura no eixo do leito pode ser muito diferente daquela próxima a parede, o que tende a aumentar a taxa de reação local e intensificar cada vez mais esta diferença até o esgotamento local dos reagentes (ROSA, 2007).

Para superar estas dificuldades, empregam-se reatores multitubulares conforme mostrado na Figura 14, sendo apenas uma das formas de modificar apropriadamente a configuração do leito.

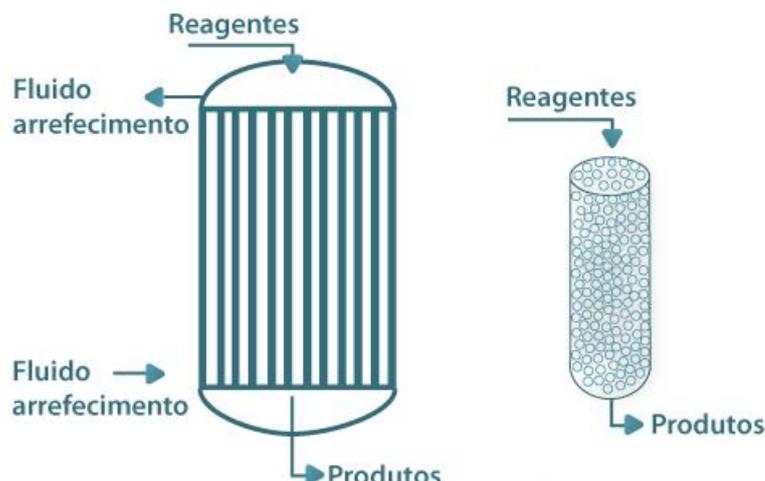


Figura 14 - Reator de Leito Fixo (Multitubular)

Fonte: Portal Laboratórios virtuais de Processos Químicos, 2017

Os reatores de leito fixo multitubulares são utilizados quando o foco é a produção de parafinas lineares. O reator consiste de uma seção de radiação, onde o catalisador se encontra em diversos tubos paralelos, dispostos dentro de um forno aquecido por queimadores, e uma seção de convecção, onde é feita a recuperação de calor dos gases quentes efluentes da seção de radiação. Cerca de 50% do calor transferido ao forno é recuperado dos gases efluentes, sendo usado para a produção de vapor e pré-aquecimento dos gases de alimentação do reformador e do ar de combustão (RAMOS *et al.*, 2011).

Outras formas de suprir as deficiências quanto as questões térmicas que envolvem o reator PBR é o uso de diluentes inertes na alimentação, assim como a diluição do catalisador com material sólido inerte e também o controle da temperatura do refrigerante externo e a divisão do leito em seções independentes que permitem também controlar finamente a temperatura interna do reator (ROSA, 2007).

Balancos de Massa e Energia

Com base nos modelos descritos por FOGLER (2009) algumas considerações podem ser feitas no desenvolvimento do reator PBR em termos de projetos, como por exemplo, o reator de leito fixo utilizado no experimento apresentar comprimento muito maior que o seu diâmetro e devido à limitação da difusão nos poros no catalisador; este modelo considera idênticas as condições das fases sólidas e fluidas, supondo que a etapa controladora da taxa é a reação química, e condições ideais de fluxo. Para estas condições também não há nenhuma

dispersão, somente gradientes de concentração e temperatura são considerados. Nas Equações 2.34 e 2.35 seguem modelos para o reator de PBR.

Balanco de Massa

$$-u_s \frac{dC_i}{dz} = \rho_b \sum r_i \quad 2.34$$

Balanco de Energia

$$\rho_{mol} c_p u_s \frac{dT}{dz} = \frac{U_{overall} A (T_{cool} - T)}{d_R} - \rho_b \sum \Delta_R H_i r_i \quad 2.35$$

2.4.3 Análise termodinâmica por meio da minimização da energia livre de Gibbs

Conforme FREITAS (2012), a minimização de Gibbs envolve uma análise termodinâmica que envolve a determinação de fase e as composições em equilíbrio de um sistema em particular nas condições de operação especificados. A configuração de equilíbrio do sistema é determinado usando a técnica da minimização da energia de Gibbs, que se baseia no fato de que o sistema é termodinamicamente favorável quando a sua energia livre total está no seu valor mínimo e o seu diferencial é zero para uma dada temperatura e pressão como descrito na Equação 2.36:

$$(dG^t)_{T,p} = 0 \quad 2.36$$

No modelo de reação que foca seu desenvolvimento na energia livre de Gibbs, a conversão química e o calor de reação são determinados assumindo condições de equilíbrio de reação química ao longo de um reator minimizando a energia livre de Gibbs. Duas formulações estão à nossa disposição minimizando a energia livre de Gibbs: a formulação estequiométrica ou a formulação não estequiométrica. A abordagem estequiométrica requer

um mecanismo de reação claramente definido que inclua todas as reações químicas independentes envolvidas no processo de reação química. O método não estequiométrico não requer nenhum mecanismo de reação, mas os elementos (átomos) e espécies (moléculas) na matéria-prima devem ser especificados. A formulação estequiométrica é um problema de otimização em que os equilíbrios dos elementos são impostos pelas equações de reação estequiométrica como restrições à minimização da energia livre de Gibbs. A energia livre mínima de Gibbs fornece a máxima conversão química de reações de equilíbrio, portanto, a conversão de equilíbrio químico é frequentemente usada em estudos preliminares de viabilidade de processos químicos industriais (SOLSVIK, 2016).

A energia total de Gibbs do sistema é dada pela soma do potencial químico de todos os componentes (Equação 2.37):

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad 2.37$$

O potencial químico de um componente em uma determinada fase é dada pela Equação 2.38.

$$\mu_i = \Delta G_{fi}^0 + RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \quad 2.38$$

A combinação das equações acima resulta na seguinte expressão para a energia livre de Gibbs total do sistema, que irá ser minimizado na composição de temperatura-pressão da alimentação especificada conforme a Equação 2.39.

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \Delta G_{fi}^0 = \sum_{i=1}^N n_i RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) \quad 2.39$$

A técnica de minimização é usada para calcular composições de produtos no sistema de reação sob as condições de minimização da energia livre de Gibbs, calculando a distribuição dos produtos da reação de cada uma das espécies existentes no sistema de reação.

2.5 OTIMIZAÇÃO

Na última década o processo de otimização tornou-se vital para no desenvolvimento de projetos e de processos de engenharia. O trabalho do engenheiro passou a ser não somente a concepção, mas sim também de eficiência, metas que passam a englobar menores custos, maiores receitas, metas de produção cada vez mais exigentes entre outros.

A busca por uma melhor solução para se atingir um objetivo dentre as várias alternativas disponíveis depende fortemente da grande experiência do engenheiro, mas técnicas matemáticas e procedimentos computacionais permitem o engenheiro a reduzir o tempo de busca e facilitar a resolução do problema em questão (COSTA, 2009).

De acordo com SECCHI (2015), a otimização pode ser efetuada em diferentes níveis dentro de uma empresa, desde uma combinação complexa de plantas e unidades de suprimentos, passando por plantas individuais, combinações de unidades, equipamentos, peças de equipamentos, até entidades menores. Portanto, o escopo de um problema de otimização pode ser toda a empresa, uma planta, um processo, uma equipamento, uma peça de um equipamento, ou qualquer sistema intermediário entre estes. Em uma indústria típica existem três níveis que podem ser otimizados: o nível gerencial, o nível de projeto de processo, a especificação de equipamento e o nível de operação de plantas.

Os tipos de problemas de otimização que surgem em engenharia química são:

- Obtenção de desempenho ótimo para um processo, equipamento ou reação. No caso das duas primeiras com foco em projeto e última representada de forma mais comuns em trabalhos técnicos por conversão.
- Ajuste de parâmetros de modelos fenomenológicos a partir de dados experimentais pelas técnicas de interpolação e ajustamento determinando constantes presentes no modelo bem como suas condições de contorno. (HIMMELBLAU, 2001).
- Otimização econômica onde é preciso obter uma solução de compromisso entre *Custos de Investimento Fixo* e *Custos Operacionais*, visando redução de despesa, aumento de lucro como, por exemplo, uma integração energética no processo global, visando diminuir os gastos de energia do processo (HIMMELBLAU, 2001).

A otimização visa identificar os *trade-offs*, conceito que trata de conflitos de escolhas entre objetivos produtivos e econômicos dentro de uma indústria, e solucioná-lo alterando os fluxos do processo ou alterando equipamentos, visando com base na modernização da tecnologia, encontrar soluções ótimas visando um novo projeto, baixos custos, o mínimo possível de fabricação ou mesmo a confiabilidade máxima do processo.

Os componentes chaves da formulação de um problema de otimização são: tipo de Função-Objetivo (FO), o modelo do processo e as restrições. A função objetivo é a expressão matemática do critério de otimização em termos das variáveis físicas do sistema e pode assumir diversos aspectos como lucro, custo, produção, e etc. O modelo do processo e as restrições descrevem as inter-relações entre estas variáveis (PERLINGEIRO, 2005).

Hoje em dia existem inúmeras ferramentas para estudos relacionados a otimização de processos, os *softwares* são ferramentas essenciais para agilizar as atividades desenvolvidas na execução de projetos e eficiência de processos, alguns deles são: ASPEN HYSYS, CFD, ChemCAD, EMSO, Matlab e inúmeros outros que permitem a implementação dos princípios algoritmos de otimização existentes na literatura matemática (BEQ, 2015).

A técnica de Programação Quadrática Sequencial (SQP) é um método iterativo para otimização não-linear. Os métodos SQP são usados em problemas matemáticos para os quais a função objetivo e as restrições de igualdade e desigualdade são duas vezes diferenciáveis continuamente. Os métodos SQP solucionam uma seqüência de subproblemas de otimização, cada um otimizando um modelo quadrático do objetivo sujeito a uma linearização das restrições, se o problema não for restringido, o método reduz-se ao método de Newton para encontrar um ponto onde o gradiente da função objetivo desaparece. Se o problema tiver apenas restrições de igualdade, o método é equivalente a aplicar o método de Newton às condições de otimização de primeira ordem, ou as condições de *Karush-Kuhn-Tucker*, do problema (SECCHI, 2015).

Considere um problema de programação não-linear da forma descrita na Equação 2.40:

$$\begin{aligned} \min_x \quad & f(x) \\ \text{s.t.} \quad & b(x) \geq 0 \\ & c(x) = 0. \end{aligned} \tag{2.40}$$

Onde $f(x)$ é a função objetivo, $b(x)$ restrições de desigualdade e $c(x)$ as restrições de igualdade, temos que a função de Lagrange para esse problema é descrita na Equação 2.41:

$$\mathcal{L}(x, \lambda, \sigma) = f(x) - \lambda^T b(x) - \sigma^T c(x) \quad 2.41$$

Onde λ e σ são multiplicadores Lagrange. A uma interação x_k , um algoritmo básico de programação quadrática seqüencial define uma direção de busca apropriada (d_k) como uma solução para o subproblema de programação quadrática (Equação 2.42).

$$\min_d f(x_k) + \nabla f(x_k)^T d + \frac{1}{2} d^T \nabla_{xx}^2 \mathcal{L}(x_k, \lambda_k, \sigma_k) d \quad 2.42$$

$$\begin{aligned} b(x_k) + \nabla b(x_k)^T d &\geq 0 \\ c(x_k) + \nabla c(x_k)^T d &= 0. \end{aligned}$$

Observe que o termo $f(x_k)$ na equação 2.42 acima pode ser deixado de fora para o problema de minimização, uma vez que é constante.

Se método de otimização estiver bem implementado, é provável que a solução do problema com restrição seja obtida em um número menor de iterações que o respectivo problema sem restrição. Isto geralmente ocorre porque as restrições podem gerar informações adicionais para a determinação da melhor direção de busca e do tamanho do passo mais apropriado.

2.6 ANÁLISE ECONÔMICA APLICADA À INDÚSTRIA QUÍMICA

A economia é definida como a ciência que estuda o comportamento humano como inter-relação entre fins e meios escassos que tem usos alternativos, pois estuda como as pessoas e a sociedade decidem empregar recursos escassos, que poderiam ter utilizações alternativas, para produzir bens variados. Estes bens variam desde ferramentas a produtos de consumo finais pelas pessoas (O LIVRO DA ECONOMIA, 2014).

Atualmente questões financeiras e ambientais, exigem a necessidade contínua em melhorar as condições de projeto e operação de sistemas de processos industriais, a fim de melhorar a eficiência energética, rentabilidade, segurança e confiabilidade. O desempenho econômico previsto para um processo em fase de projeto e seu desempenho produtivo é avaliado no fim por critérios econômicos por meio de funções do tipo Lucro ou Custo (PERLINGEIRO, 2005).

A reconhecida necessidade de buscar de forma contínua e agressivamente resultados eficazes para a consecução destes objetivos freqüentemente exige o desenvolvimento de novos produtos, construção de outras fábricas, substituição de equipamentos obsoletos, novos métodos de fabricação e comercialização, sistemas mais econômicos para a movimentação de materiais e etc, incorporando de forma definitiva o investimento como um fato da vida econômica da industria. Entretanto, ocorre que a quantidade de recursos disponíveis para a realização destes investimentos é insuficiente para atender a todas as oportunidades existentes. Esta escassez de recursos leva a qualquer fábrica ao desenvolvimento de produtos a encarar problemas econômicos fundamentais, como: o que produzir e em quem quantidade, o processo que será escolhido e que técnicas e matérias primas devem ser combinados, o público consumidor a quem devem ser produzidos e distribuídos os produtos (EHRlich, 2005).

Toda estrutura econômica a que as indústrias se submetem no fim tem haver com a lei da escassez, que afirma que os recurso da natureza são escassos e que não se pode aumentar a produção de um bem sem reduzir a de outro dentro do processo produtivo e dentro do seu gerenciamento em negócios.

Toda a base acima que as indústrias químicas bem como outras empresas são submetidas, força as mesmas a desenvolverem métodos de otimização na concepção de engenharia, envolvendo experimentos científicos com tomadas de decisões que obedeçam critérios econômicos. Isto motiva as indústrias que envolvidas pela competição econômica,

pela preservação da natureza e pela diminuição dos riscos com acidentes provocados por substâncias tóxicas e explosivas os processos industriais estão se tornando cada vez mais integrados energeticamente e massivamente como o uso de trocadores de calor e colunas de destilação (BEQ, 2015).

Atualmente a engenharia química continua com grandes desafios pela frente, pois vem englobando em seus estudos questões como a reciclagem, o meio ambiente, a geração de energia e sua integração com outras disciplinas, desenvolvendo uma nova filosofia de encarar os processos químicos.

Com as inovações tecnológicas a sociedade e as indústrias vêm se desenvolvendo e o advento de melhorias dos produtos e serviços é o resultado do direcionamento de pesquisas voltadas a estudos de riscos das inovações no âmbito econômico, desde a implantação de uma unidade fabril até o consumidor. A engenharia econômica é a ciência usada de apoio a outras engenharias como suporte a estas atividades industriais visando reduzir estes riscos (AJUPOV, 2014).

Nesse contexto, muitas universidades estão estabelecendo parcerias com indústrias visando melhor aproveitamento das matérias-primas e desenvolvendo pesquisas relacionadas às modelagens, melhoria e otimização de processos químicos, utilizando técnicas como fluidodinâmica computacional, intensificação de processos, integração energética, entre outras (BEQ, 2015).

As aplicações são extremamente variadas, pois com auxílio destas ferramentas a engenharia vai se solidificado com aspectos multidisciplinares e buscando considerar com uma visão econômica e de perspectivas futuras não só os efeitos imediatos de um projeto ou pesquisa em uma sociedade ou parte dela, mas também os mais remotos; que é em descobrir as conseqüências em longo prazo (GONÇALVES *et al.*, 2014).

3 MATERIAS E MÉTODOS

A construção da unidade tecnológica da produção de etanol e H_2 via o processamento conjunto do gás natural e biomassa foi realizada com o uso de um computador dual core 4GB e 1TB, com sistema operacional Windows 10. Os métodos incluíram técnicas de simulação de processos utilizando somente o software ASPEN HYSYS como ferramenta de construção e teve como suporte dados obtidos da literatura científica que possibilitou uma prévia avaliação econômica para a escolha e definição dos processos utilizados.

Foram definidos o uso da reforma seca e da reforma a vapor para a geração de gás de síntese via gás natural, já a gaseificação foi definida para o gás de síntese obtido via biomassa. A reforma seca foi definida em função de contribuir na redução do efeito estufa e da razão H_2/CO gerada, já a reforma a vapor foi usada em função da alta razão H_2/CO , importante para a produção de H_2 e por ser uma tecnologia já consolidada. Para a Biomassa, a gaseificação foi definida em função da capacidade de geração de combustíveis líquidos principalmente para usos automotivos e o potencial de gerar eletricidade em larga escala.

Para a geração de etanol e de H_2 a partir do gás natural, a reforma catalítica foi utilizada por ser o método mais estudado para sua produção via gás de síntese, onde este é previamente tratado para se ter uma razão H_2/CO e temperatura adequada à reação de reforma.

Inicialmente foram desenvolvidos quatro processos referentes às unidades de reformas e da gaseificação de forma isolada visando validar seu comportamento junto à literatura com apoio de um total de dezessete experimentos de análises de sensibilidades envolvendo as variáveis críticas do processo. Após as validações das unidades foi desenvolvido uma unidade fabril robusta com o acoplamento das reformas e da gaseificação e este processo passou a ser chamado como **Unidade Industrial 1**. Uma segunda unidade fabril refere-se aos processos fermentativos das usinas de cana - de -açúcar que foi desenvolvido para posterior integração à Unidade Industrial 1.

A unidade dos processos fermentativos foi denominada **Unidade Industrial 2** e seu desenvolvimento deveu-se a necessidade de um fortalecimento e uma diversidade da rota tecnológica desenvolvida, e foi construída com base em dados obtidos da literatura. Esta rota tecnológica que integrou ambas as unidades foi denominada de **Unidade Industrial Petroquímica Integrada (UIPI)**, pois englobou características de unidade de refinaria com uma biorefinaria.

Para avaliar a viabilidade técnica e econômica da UIPI foram feitos estudos de otimizações produtivas e econômicas do processo na Unidade Industrial 1, pois a Unidade industrial 2 por já ser consolidada industrialmente, não sofreu interferência. A ênfase das técnicas de otimização teve como foco o aumento de produção e identificação das condições operacionais que minimizem custos e maximizem lucros.

3.1 ANÁLISE TERMODINÂMICA DOS PROCESSOS

Para iniciar a construção dos processos no software ASPEN HYSYS, a análise termodinâmica da rota desenvolvida foi realizada com o intuito de escolher os modelos termodinâmicos que permitam a construção uma indústria com várias operações unitárias envolvidas. De acordo com a termodinâmica do processo, a equação de estado Peng Robson foi utilizada para tratar da mistura hidrocarbonetos. No ASPEN HSYYS o modelo está descrito como Peng-Robson e este modelo foi utilizado em todo processo que envolve o gás natural e a biomassa, desde a geração do gás de síntese até a geração de etanol e H₂ na **Unidade Industrial 1**, já o processo fermentativo (**Unidade Industrial 2**), foi desenvolvido em outro fluxograma do *software* para posterior integração e no ASPEN HYSYS o pacote termodinâmico utilizado foi o NRTL, definido por ser capaz de representar os equilíbrios líquido-líquido (ELL), líquido-vapor (ELV) e líquido-líquido-vapor (ELLV).

3.2 CONSTRUÇÃO DOS PROCESSOS

3.2.1 Componentes da base de dados do simulador

Para a construção dos processos referentes ao processamento de gás natural com a biomassa no ASPEN HYSYS, foi necessário definir os principais componentes baseados nas condições de alimentação e de formação dos produtos de acordo com os processo físico-químicos envolvidos das reações envolvidas, com base na literatura e na rota tecnológica desenvolvida.

Na Tabela 3 seguem os componentes utilizados e seus respectivamente nomes no ASPEN HYSYS.

Tabela 3- Compostos presentes na base de dados no ASPEN HYSYS

Composto	Nome no simulador
Metano	<i>Methane</i>
CO ₂	<i>CO2</i>
CO	<i>CO</i>
Carbono	<i>Carbon</i>
H ₂	<i>Hydrogen</i>
N ₂	<i>Nitrogen</i>
O ₂	<i>Oxygen</i>
H ₂ O	<i>Water</i>
Etanol	<i>Ethanol</i>
Amônia	<i>Ammonia</i>
H ₂ S	<i>H2S</i>
Enxofre Rômboico	<i>S-Rhombic</i>
Cl ₂	<i>Cl2</i>

3.2.2 Operações unitárias e modelos de reacionais.

As operações unitárias definidas e desenvolvidas no ASPEN HYSYS foram divididas em etapas que envolveram a reforma seca, reforma a vapor, reforma catalítica e gaseificação, na geração de um produto com menores teores de contaminantes e critérios econômicos. O conjunto de operações envolvidas incluem principalmente reatores de equilíbrio, sistemas pra controlar a temperatura como por exemplo: resfriadores (condensadores) e aquecedores, misturadores, separadores, unidades lógicas e unidades de separação e destilação.

O desenvolvimento das reações de reforma e gaseificação no ASPEN HYSYS considerou a estequiometria das reações e das condições termodinâmicas, sendo o equilíbrio químico calculado com o modelo de minimização de Gibbs, mais adequado para um estudo preliminar de viabilidade industrial em que envolva múltiplos equipamentos e reatores tubulares operando dentro de certos limites operacionais (SOLSVIK, 2016).

O modelo de minimização de Gibbs permitiu uma análise termodinâmica que envolveu a determinação de fase e as composições em equilíbrio de um sistema em particular nas condições de operação especificados. A configuração de equilíbrio do sistema foi determinada, para que o sistema fosse termodinamicamente favorável quando a sua energia livre total estivesse no seu valor mínimo e o seu diferencial fosse nulo para uma dada temperatura e pressão. A técnica de minimização no ASPEN HYSYS foi usada para calcular as composições de produtos no sistema de reação sob as condições de minimização da energia livre de Gibbs, calculando a distribuição dos produtos da reação de cada uma das espécies existentes no sistema de reação.

3.2.3 Processo 1 – Reforma Seca

Para avaliar a reforma seca e validar seu comportamento foi utilizado referências da literatura como Ji *et al.* (2003), Kathiraser *et al.* (2015) e Pashchenko (2017).

Inicialmente foi definido um reator de equilíbrio que teve por objetivo simular um reator de leito fixo para produção de larga escala. Na Tabela 4 são apresentadas condições operacionais nas vazões de entrada correntes de CH_4 e CO_2 , escolhidas em termos padrões para validação do modelo reacional. O reator de equilíbrio foi desenvolvido seguindo o modelo termodinâmico de Gibbs, que como descrito anteriormente realiza as simulações, onde os cálculos de equilíbrio termodinâmico do sistema têm como base a minimização da energia livre de Gibbs.

Nesta aplicação as reações foram conduzidas com as reações de reforma seca e de *gas shift* (Equações 2.16 e 2.17 respectivamente). A deposição de carbono foi negligenciada em função temperatura utilizada que reduz a sua formação a uma quantidade insignificante e o reator utilizado apresentou as dimensões de 5m de altura e 1 m de diâmetro, valores estes estimados a uma produção de larga escala.

Tabela 4 - Correntes de entrada –Reforma Seca

<i>Condições Operacionais</i>	<i>Corrente de CO₂</i>	<i>Corrente de CH₄</i>
Vazão (kgmol/h)	1000	1000
Temperatura (°C)	26	26
Pressão (atm)	1	1

As correntes de entrada foram misturadas numa razão CO₂/CH₄ 1:1 e pré-aquecidas até uma temperatura de 100 °C na unidade *Aquecedor*, onde a mistura resultante foi inserida no reator *DRM reator* que simula as características de um tubular contínuo (PBR). A reação de reforma é endotérmica e operou a 650 °C, onde após o término da reação, o gás de síntese (corrente *Produtos*) foi resfriado até uma temperatura de 40 °C na unidade *Resfriador* para uso possível em variados processos. O fluxograma do processo da reforma seca encontra-se na Figura 15.

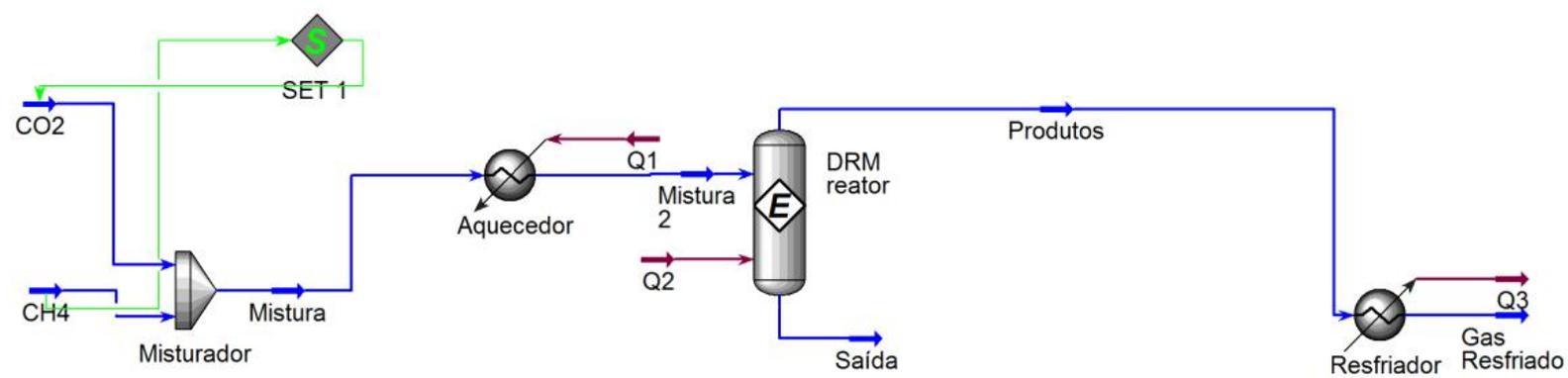


Figura 15 - Processo 1 - Reforma Seca

3.2.4 Processo 2 – Reforma a vapor

Para a reforma a vapor, procedimento similar ao da reforma seca foi feita com base nos trabalhos de Kim *et al.* (2015), Yuan *et al.* (2017) e Fan *et al.* (2015). Na Tabela 5 são apresentadas as condições operacionais das correntes de entrada, CH₄ e H₂O para validação do modelo reacional. O reator de equilíbrio foi desenvolvido novamente com base em um modelo termodinâmico de Gibbs, e as reações foram conduzidas com as reações de reforma a vapor e de *gas shift* (Equações 2.1 e 2.2 respectivamente). A deposição de carbono foi novamente negligenciada em função da temperatura de reação utilizada (650 °C) que reduz a sua formação a uma quantidade insignificante. O reator foi definido como um tubular contínuo (PBR) e com dimensões semelhantes ao da reforma seca (5 m de altura e 1 m de diâmetro)

Tabela 5 - Correntes de entrada – Reforma a Vapor

<i>Condições Operacionais</i>	<i>Corrente de H₂O</i>	<i>Corrente de CH₄</i>
Vazão (kgmol/h)	2500	1000
Temperatura (°C)	26	26
Pressão (atm)	1	1

As correntes de entrada foram misturadas numa razão H₂O/CH₄ igual a 2,5:1 no *Misturador* e pré-aquecidas até uma temperatura de 100 °C, sendo posteriormente inseridas no reator. O processo reacional foi endotérmica a uma temperatura de operação de 650 °C, onde após o término da reação, o gás de síntese (*Produtos*) foi resfriado a 40 °C para para uso em variados processos. O fluxograma do processo da refroma a vapor encontra-se na Figura 16.

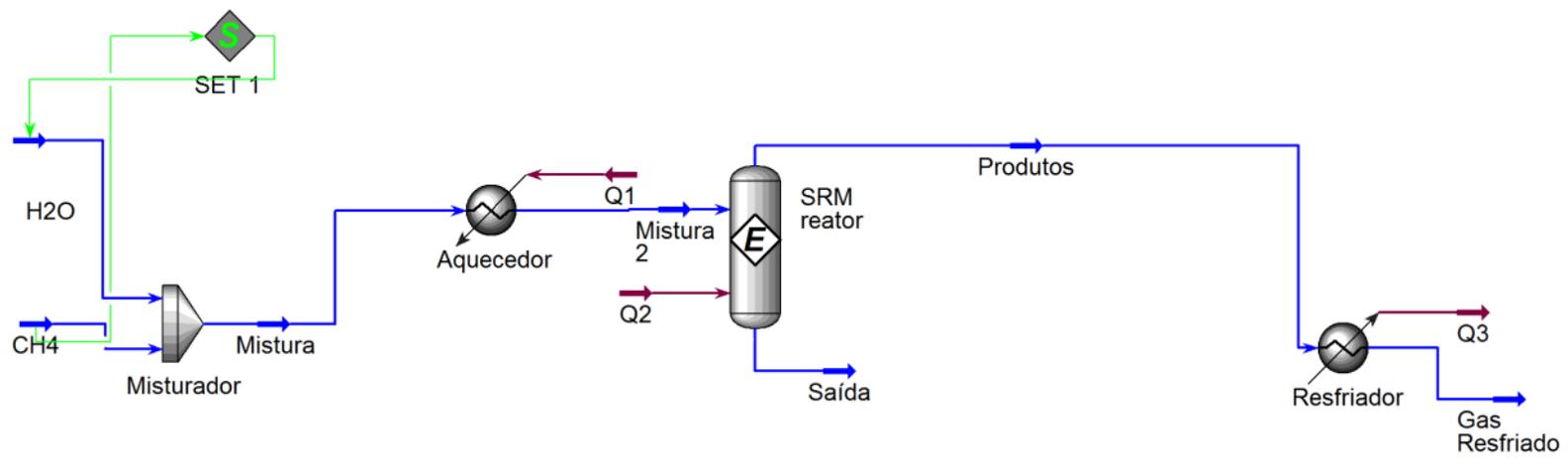


Figura 16 - Processo 2 - Reforma a Vapor

3.2.5 Processo 3 – Reforma Catalítica

A simulação do processo de reforma catalítica do gás de síntese para produção de etanol foi realizada por via de síntese direta, no software ASPEN HYSYS, com base nos trabalhos de Calais (2011), Gao (2010), Gong *et al.* (2012) e principalmente de Spivey *et al* (2007). No desenvolvimento da simulação foi utilizada a aplicação das reações de reforma com ênfase na minimização da energia de Gibbs em um reator de equilíbrio de dimensões de 5m de altura e 1 m de diâmetro (reator de leito fixo em larga escala). As condições de alimentação (gás de síntese) foi feita por meio de uma mistura de CO e H₂ numa razão H₂/CO de 2, tida como ideal para o processo, escolhidas em termos padrões para validação dos modelos reacionais. As condições operacionais são descritas na Tabela 6.

Tabela 6 - Condições operacionais das correntes de entrada

<i>Condições Operacionais</i>	<i>Corrente de CO</i>	<i>Corrente de H₂</i>
Vazão (kgmol/h)	500	1000
Temperatura (°C)	100	100
Pressão (bar)	26	26

O gás de síntese foi obtido pela mistura dos reagentes CO e H₂, e inserido no reator de equilíbrio (*Reforma Catalítica*) que operou a 250 °C, onde foi avaliada a influência da reação de metanação (Equação 2.31) e *gas shift* (Equação 2.32) na produção de etanol em três experimentos computacionais. Após a reação, o produto resultante (*Produtos*), foi resfriado a 25 °C e transportado para um vaso de destilação (*Destilador*) para a obtenção de uma solução alcoólica e a recuperação em um *Separador* do metano que veio a ser produzido pela reação de metanação. O fluxograma da reforma catalítica está descrito na Figura 17.

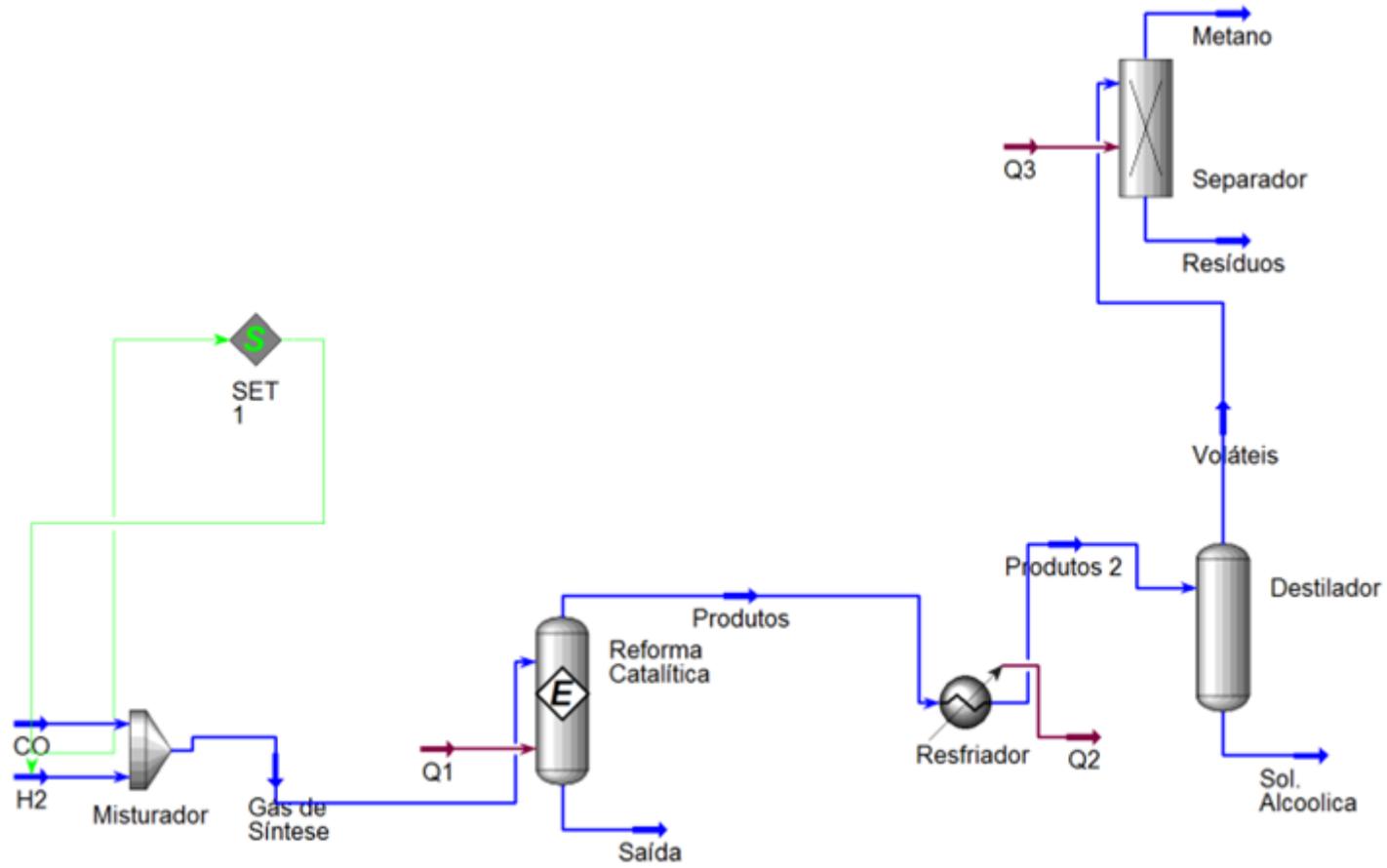


Figura 17 - Processo 3 – Reforma Catalítica

3.2.6 Processo 4 – Gaseificação da Biomassa

A unidade de gaseificação da biomassa foi construída com a aplicação das reações de reforma com ênfase na minimização da energia de Gibbs em um reator de Gibbs, de dimensões de 5 m de altura e 1 m de diâmetro. As condições de alimentação envolveram o uso do bagaço da cana - de -açúcar, o ar e vapor de água. As correntes criadas no ASPEN HYSYS apresentaram as condições descritas nas Tabelas 7 e 8, dados estes obtidos de Castro (2009) e atualizados com base no trabalho de Edreis (2016).

Tabela 7 - Composição do bagaço da cana de açúcar

<i>Componente</i>	<i>Composição massica %</i>
Carbono	52,55
Nitrogênio	0,20
Hidrogênio	5,40
Enxofre Rômbico	0,020
Cl ₂	0,03
O ₂	41,80

Tabela 8. Condições operacionais das correntes de entrada

<i>Condições Operacionais</i>	<i>Bagaço</i>	<i>Ar</i>	<i>H₂O</i>
Vazão (kmol/h)	4.351	1.793	0.9548
Temperatura (°C)	25	25	345
Pressão (Kpa)	93.33	93.33	93.33

Os reagentes foram inseridos no reator de Gibbs, a uma temperatura de 650 °C e resfriados em um condensador (*Resfriador*) a uma temperatura de 50 °C para posterior separação de contaminantes (*Resíduos*) em um Separador, gerando uma corrente de gás de síntese mais limpa. O fluxograma da gaseificação está descrito na Figura 18.

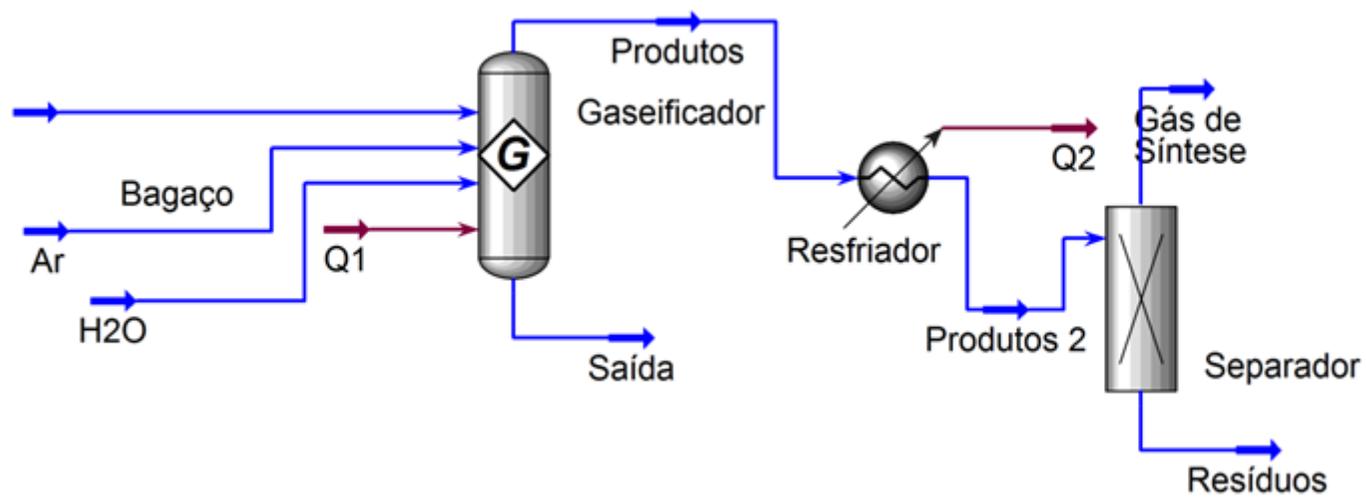


Figura 18 - Processo 4 - Gaseificação da biomassa

3.2.7 Análise de sensibilidade

A análise de sensibilidade foi realizada através de um total de dezessete experimentos computacionais com base nos quatro processos realizados em decorrência de serem processos facilmente controlados.

Os resultados dos experimentos correspondentes a cada processo foram demonstrados por meio de tabelas que agrupam os perfis gráficos resultantes de cada estudo dos processos envolvidos, facilitando a discussão dos resultados.

Para avaliar como alguns parâmetros físicos influenciavam no comportamento da temperatura e na conversão nos reatores de reforma, foi feita uma análise de sensibilidade nos processos individuais com o intuito de validar seus comportamentos para a construção das unidades fabris e para etapa de otimização do processo. A validação teve como apoio comparação com a literatura científica atual e com alguns modelos de indústrias com ênfase na indústria petroquímica.

Os parâmetros estudados foram: a influência da temperatura de operação, pressão de operação e as razões CO_2/CH_4 e $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ na conversão de metano, conversão do CO_2 , gasto energético exigido e a razão H_2/CO gerada no gás de síntese referentes aos processos da reforma seca e da reforma a vapor. Para a biomassa foi feito estudos da influência da temperatura e pressão na composição do gás de síntese gerado. Para a reforma catalítica, os parâmetros estudados foram à influência da razão H_2/CO , pressão de operação, temperatura de operação e interferência da reação de metanação no processo. A finalidade foi observar como se comporta a conversão de CO , o gasto energético exigido e a vazão de etanol produzida para os parâmetros estudados.

3.3 UNIDADE INDUSTRIAL 1

3.3.1 Componentes da base de dados do simulador

Para a construção do processo referente ao processamento de gás natural com a biomassa no ASPEN HYSYS foi necessário definir todos os componentes que foram utilizados durante todo o processo, desde as unidades isoladas até seu acoplamento para a construção das unidades fabris referente às condições de alimentação e dos produtos formados de acordo com os processos físico-químicos e das reações envolvidas. Toda a

concepção da Unidade Industrial 1 foi definida com base na literatura e na rota tecnológica a ser construída em vias de obter uma unidade viável produtiva e economicamente.

Na Tabela 9 segue os componentes utilizados e sua respectiva nomenclatura no ASPEN HYSYS.

Tabela 9 - Compostos presentes na base de dados do ASPEN HYSYS

Composto	Nome no simulador
Metano	<i>Methane</i>
CO ₂	<i>CO2</i>
CO	<i>CO</i>
Carbono	<i>Carbon</i>
H ₂	<i>Hydrogen</i>
Etano	<i>Ethane</i>
Propano	<i>Propane</i>
N ₂	<i>Nitrogen</i>
n-butano	<i>n-butane</i>
i-butano	<i>i-butane</i>
i-pentano	<i>i-pentane</i>
n-pentano	<i>n-pentane</i>
n-hexano	<i>n-Hexane</i>
n-heptano	<i>n-heptane</i>
O ₂	<i>Oxygen</i>
H ₂ O	<i>Water</i>
Etanol	<i>Ethanol</i>
Amônia	<i>Ammonia</i>
H ₂ S	<i>H2S</i>
Enxofre Rômbico	<i>S-Rhombic</i>
Cl ₂	<i>Cl2</i>

3.3.2 Operações unitárias e Modelos de Reação

Na construção da Unidade Industrial 1, as operações unitárias definidas e desenvolvidas no ASPEN HYSYS incluíram reatores de equilíbrio, sistemas pra controlar a temperatura como resfriadores (condensadores) e aquecedores, misturadores, separadores, unidades lógicas, os separadores e destiladores.

Para o desenvolvimento das reações de reforma e gaseificação manteve-se o modelo de minimização de Gibbs, adequado para a avaliação preliminar de uma industria que opera com múltiplos equipamentos e que garantiu a a configuração de equilíbrio do sistema, considerando as premissas definidas na construção da Unidade Industrial 1 (SOLSVIK, 2016).

A técnica de minimização no ASPEN HYSYS foi usada para calcular as composições de produtos no sistema de reação sob as condições de minimização da energia livre de Gibbs, calculando a distribuição dos produtos da reação de cada uma das espécies existentes no sistema de reação.

3.3.3. Construindo a Unidade Fabril

Para o desenvolvimento da Unidade Industrial 1, inicia-se a construção de duas correntes de alimentação principais; o Gás Natural (*NG*) e o Bagaço da cana de Açúcar (*Bagaço*). Ambas correntes passaram por um conjunto de reações que levam a formação de gás de síntese de forma integrada.

A corrente *GN* foi definida de acordo com os dados distribuidora de gás natural Comgas (2015) e descrita na Tabela 10, enquanto que a corrente *Bagaço* foi definida de acordo Castro *et al.* (2009) e Fonseca (2014) com os dados descritos na Tabela 11.

Tabela 10 - Composição do Gás natural

<i>Componentes</i>	<i>Composição molar (%)</i>
O ₂	0,000
N ₂	0,594
CO ₂	1,616
Metano	88,683
Etano	5,844
Propano	2,339
Iso Butano	0,328
n- Butano	0,443
Iso Pentano	0,076
n-Pentano	0,052
Hexano e superiores	0,025

Fonte: Comgás, 2015

Tabela 11 - Composição do Bagaço da cana

<i>Componentes</i>	<i>Composição mássica (%)</i>
Carbono	52,55
H ₂	5,40
O ₂	41,80
N ₂	0,20
Enxofre	0,02
Cloro	0,03

Fonte: Castro *et al*, 2009 ; Fonseca, 2016

Após a definição das composições das correntes de entrada (GN e Bagaço), foram definidas as condições operacionais descritas na Tabela 12. Logo após iniciou-se a integração destas correntes no desenvolvimento da unidade fabril em duas fases. A primeira fase (Fase 1) correspondeu a geração de gás de síntese via gás natural pela reforma seca e a reforma a vapor, já a segunda fase (Fase 2) correspondeu a geração de gás de síntese pela gaseificação do bagaço da cana de açúcar. As fases 1 e 2 estão descritas a seguir:

Tabela 12 - Condições Operacionais das correntes de entrada - Unidade fabril 1

Condições Operacionais	GN	Bagaço
Temperatura (°C)	26	25
Pressão (kPa)	2600	93,33
Vazão (kmol/h)	2000	5

FASE 1.

Esta fase envolveu o gás natural que foi separado em duas partes iguais em uma unidade *Divisor 1* em duas correntes (*GN1* e *GN2*) que foram direcionadas respectivamente a reação de reforma seca e reforma a vapor.

A corrente *GN1* foi aquecida a 100 °C e misturada a uma corrente de CO_2 (100 °C e 20,26 bar) em uma razão de 1:1, utilizando a unidade lógica *SET-1*. Ambas correntes foram misturadas no *Misturador 1* e inseridas no reator de reforma seca (*DRM*) que operou a temperatura de 750 °C gerando uma corrente de gás de síntese *GS1*.

A corrente *GN2* também foi aquecida a 100 °C e misturada a uma corrente de água (*H2O-1*) em uma razão de vazão molar *H2O-1/GN2* de 2,5 determinada pela unidade lógica *SET-2*. A mistura foi iniciada com a corrente *H2O-1* aquecida a 100°C na unidade *Aquecedor 3* (*H2O-1-2*) e misturada no *Misturador 2* junto com a corrente *GN2*, logo em seguida a mistura foi inserida no reator de reforma a vapor (*SRM*) que operou a temperatura de 900 °C gerando um gás de síntese descrito como *GS2*.

FASE 2.

A fase 2 envolveu a gaseificação do bagaço que foi inserido no reator de Gibbs (*Gaseificação*) junto com as correntes de ar (*Ar*) e de água (*H2O-2*). A corrente de ar (79% N_2 e 21% O_2), foi definida operando a 25 °C e 93,33 kPa com vazão de 52 kg/h e a corrente *H2O-2* foi a corrente de água separada da corrente principal (*H2O*) pela unidade *Divisor2* e que foi definida a uma vazão de 1 kmol/m^3 , temperatura de 26 °C e pressão de 20,26 bar, procedimento que é similar ao trabalho de Castro (2009) e atualizado por Edreis (2016).

A corrente *H2O-2* foi aquecida no *Aquecedor 4* a 345 °C (*H2O-2-2*) e misturada junto com o Bagaço e o Ar no reator *Gaseificação* que operou a 650 °C. O produto resultante

(*Produtos*) foi resfriado a 50 °C (*Resfriador 1*) e os contaminantes gerados separados na unidade *Separador 1*, onde o gás de síntese resultante (*Gs3 tratado*) foi aquecido novamente a 400 °C (*GS3*).

As correntes de gás de síntese (*Gs1*, *Gs2* e *GS3*) que foram geradas para cada reator de reforma trabalhado (*DRM*, *SRM* e *Gaseificação*), foram misturados na unidade *Misturador 3* (*Gs Total*) e resfriados em um *Resfriador 2* a uma temperatura de 50 °C para produção de H₂ e para a produção de etanol em um reator de reforma catalítica. O fluxograma do processo de geração de gás de síntese via integração do gás natural e biomassa está descrito na Figura 19.

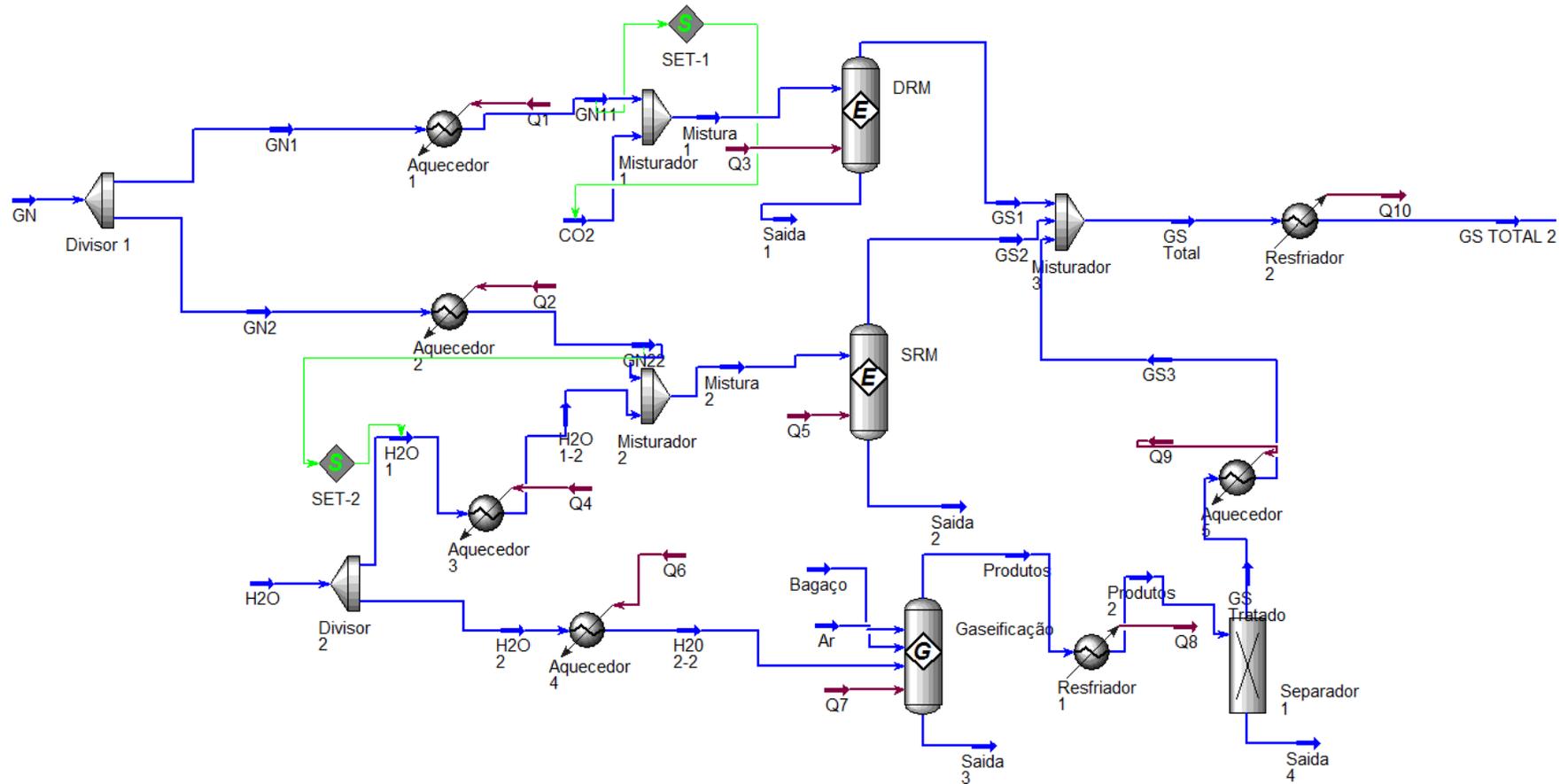


Figura 19 - Produção de gás de síntese

Para a produção de H₂ industrial e geração de etanol via reforma catalítica desenvolvida no ASPEN HYSYS (Figura 20), a primeira etapa consistiu no tratamento do gás de síntese (*Gs Total 2*).

O gás foi inserido em um *Separador 2* que separa e retém uma grande quantidade de H₂ para uso industrial (*H2-1*) e ao mesmo tempo estabeleceu a razão de H₂/CO em uma faixa adequada para uso no reator de reforma catalítica. Após a razão ser definida o gás de síntese foi aquecido a temperatura de 100°C (*Aquecedor 6*) e inserido no reator (*Síntese de Etanol*) que operou a temperatura de 250 °C e onde se presumiu a mínima interferência da reação de metanação, considerando como premissa o uso de catalisador a base de Rh. O produto resultante (*Síntese*) foi resfriado a temperatura de 25 °C (*Resfriador 3*) e foi inserido em uma unidade de separação (*Separador 3*) para recuperar mais H₂ (*H2-2*) que foi misturado com a corrente H2-1 (*Misturador 4*) e produziu uma quantidade satisfatória de H₂ industrial (*H2 Industrial*).

Já a corrente *Corrente de Fundo* resultante do *Separador 3* foi tratado novamente para a recuperação do metano (*Metano*) e para a geração da solução alcoólica (*Sol. Alcoólica 1*) que foi aquecida no final para 94 °C, resultando na solução alcoólica final *Sol. Alcoólica 2*. A junção dos fluxogramas 19 e 20 resultou na Unidade Industrial 1 que está descrita na Figura 21.

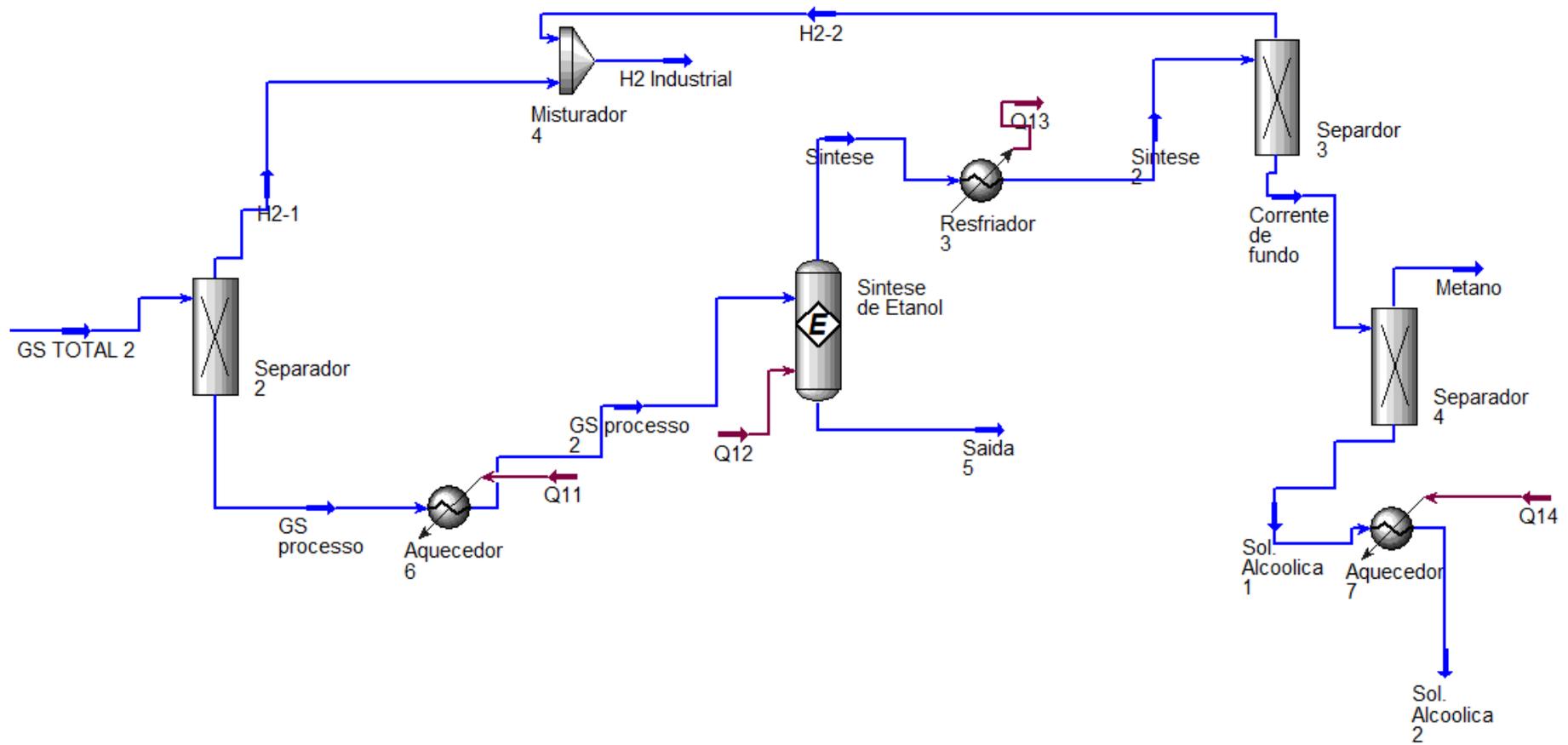


Figura 20 - Produção de etanol e H₂

3.4 UNIDADE INDUSTRIAL 2

3.4.1 Componentes da base de dados do simulador

Para o desenvolvimento da Unidade Industrial 2, o processo fermentativo foi construído no ASPEN HYSYS e baseado em dados da literatura e também de experiências reais de operação de uma usina. Por ser um experimento separado devido ao uso de um pacote termodinâmico diferente para a construção da simulação envolvida, foi necessário definir os componentes presentes no processo.

O processo fermentativo foi simulado no ASPEN HYSYS com o pacote termodinâmico NRTL e devido a limitação do *software* e a características peculiares das usinas de cana - de - açúcar foi necessária a criação de diversos pseudocomponentes com base nas características gerais do mosto da cana. Estes pseudocomponentes não estão presentes na base de dados do simulador, sendo designados no simulador por um asterisco (“*”).

Na Tabela 13 foi apresentada a composição média da cana - de - açúcar considerada na simulação, que definiu a composição do mosto utilizado bem como as reações de fermentação. Os dados obtidos foram baseados em estudos de Fonseca (2014), Reynaldo (2011) e o site Nova cana. O conjunto de operações unitárias envolvidas na fermentação foi baseado nos trabalhos de Dias (2008), Nuncira (2013) e da Empresa Mezochi (2017) por utilizarem o processo *MELLE BOINOT*.

Tabela 13 - Composição média da cana-de-açúcar

<i>Componente</i>	<i>Teor em massa (%)</i>
Sacarose	13,40
Fibras (Base seca)	12,00
Açúcares redutores	0,60
Minerais	0,20
Impurezas	1,80
Água	72,00

Fonte: Dias, 2008

Na Tabela 14 é apresentada a composição média das impurezas do caldo dentre os sólidos solúveis.

Tabela 14 - Teor médio de impurezas no caldo.

<i>Componente</i>	<i>Teor em massa de sólidos solúveis não açúcar no caldo (%)</i>
Sais	23,00
Ácidos inorgânicos	19,00
Ácidos carboxílicos	13,00
Aminoácidos	10,00
Proteínas	4,00
Amido	0,00
Gomas	3,00
Ceras e Graxas	1,00
Corantes e Outros	26,00

Fonte: Dias, 2008

A metodologia de construção da unidade de fermentação segue uma seqüência simplificada com base na dissertação de Dias (2008), mas atualizado com a metodologia de Nuncira (2013) e da Empresa Mezochi (2017).

Para a construção do processo, levando conta as limitações do *software* bem como as bases gerais das usinas na cana, foram feitas algumas considerações para inserção de dados no ASPEN HYSYS como a consideração de que as impurezas na cana - de -açúcar são constituídas somente de sais e ácidos.

A inserção dos pseudocomponentes no ASPEN HYSYS foi feita dividindo-se os pseudocomponentes nos grupos e categorias indicados na Tabela 15, a partir das quais o simulador realizou a estimativa das propriedades dos compostos.

Tabela 15 - Grupos e categorias dos pseudocomponentes.

<i>Grupo</i>	<i>Categoria</i>	<i>Compostos</i>	<i>Estado físico</i>
Bagaço	Aldeído	Celulose*	Sólido
		Hemicelulose*	Sólido
		Lignina*	Sólido
Terra	Inorgânico	Terra*	Sólido
Sais	Sais Inorgânicos	Sais-potássio*	Solução
		Minerais	Solução
		Fosfato-cálcio*	Sólido
Insumos	Inorgânico	Ca(OH) ₂ *	Solução
		Sol. H ₃ PO ₄ 85*	Solução
Impurezas	Ácido Carboxílico	Ácido aconítico*	Líquido
Levedura	Amina	Levedura*	Sólido

Dentre os compostos criados e reconhecidos no processo real das usinas, inicialmente temos o pseudocomponente Sais-potássio*, constituindo cerca de 60 % do total presente nas cinzas e suas propriedades foram baseadas no sal cloreto de potássio. Depois foi incluído o Ácido Aconítico* para representar os ácidos orgânicos, sendo este o que está em maior quantidade dentre os ácidos.

Foi criado pseudocomponente K₂O (chamado no ASPEN HYSYS de Minerais*) sendo o K₂O o em maior quantidade dentre os minerais, já para representar a terra, foi criado o pseudocomponente Terra*, com propriedades do composto SiO₂. Já representando os insumos principais que surgem no tratamento do caldo resultando no mosto foram criados os compostos Sol. H₃PO₄ 85* (ácido fosfórico 85 %), Ca(OH)₂* e Fosfato-calcio, representando o ácido fosfórico, H₃PO₄, e cal, Ca(OH)₂.

No desenvolvimento de fibras, considerou-se que as fibras presentes na cana e que estarão no mosto utilizado tiveram composições iguais a do bagaço em forma seca, que de acordo com o encontrado na literatura sugerem a seguinte composição média do bagaço: 40 % celulose, 38 % hemicelulose e 20 % lignina, sendo os 2 % restantes constituídos por cinzas e outros compostos. No entanto, a simulação foi desprezou a fração correspondente as cinzas e

outros compostos e assumiu-se que a fração de lignina fosse igual a 22 % (FONSECA, 2014; NUNCIRA, 2013).

Na etapa de fermentação, a levedura também foi criada como um pseudocomponente (“Levedura*”) e foi utilizada como catalisador sendo a fórmula molecular definida como $CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145}$.

Na Tabela 16 são apresentadas as propriedades fornecidas ao ASPEN HYSYS para a definição dos pseudocomponentes, bem como as propriedades estimadas pelo simulador a partir dos dados fornecidos.

Tabela 16 - Propriedades dos pseudocomponentes

<i>Componente</i>	<i>PE °C</i>	<i>MM g/mol</i>	<i>ρ kg/m³</i>	<i>Tc °C</i>	<i>Pc kPa</i>	<i>Vc</i>	<i>ω</i>	<i>Fórmula molecular</i>
Celulose*	-	162,14	1530	-	-	-	-	$C_6H_{10}O_5$
Hemicelulose*	-	132,12	1530	-	-	-	-	$C_5H_8O_4$
Lignina*	-	122,49	1500	-	-	-	-	$C_{7,3}H_{13,9}O_{1,3}$
Terra*	-	60,06	2300	-	-	-	-	-
Fosfato-cálcio*	-	310,17	2820	-	-	-	-	-
Sais-potássio	1550	116	2250	2069	911	4,53	1,022	-
Minerais	350	94,2	2320	1044	9469	0,36	- 0,186	-
Ca(OH) ₂ *	580	74,1	2211	1252	6303	0,59	- 0,018	-
Sol.H ₃ PO ₄ 85	580	74,1	1834	703	9332	0,268	- 0,131	-
Ácido acotínico	192	174,1	1130	326	4627	0,42	1,465	$C_6H_6O_6$
Levedura	-	30,23	1000	-	-	-	-	-

Para criar os pseudocomponentes sólidos no simulador foi necessário fornecer apenas a massa molecular (MM) e densidade (ρ). Para o caso de pseudocomponentes não-sólidos puros (líquidos ou sólidos em solução) foi necessário fornecer também o ponto de ebulição (PE). Em ambos os casos foi possível fornecer também a fórmula molecular, o que leva a uma maior precisão na estimativa das propriedades críticas como a temperatura (Tc), pressão (Pc) e volume (Vc) e do fator acêntrico (ω) pelo simulador. As propriedades dos

pseudocomponentes criados para representar terra e impurezas foram obtidos em Perry e Green (2008) e inseridos no HYSYS.

Além dos pseudocomponentes, outros compostos estão presentes ao longo do processo de produção de etanol. Na Tabela 17 são apresentados esses compostos e a nomenclatura pelos quais estão representados no simulador.

Tabela 17 - Compostos presentes na base de dados do ASPEN HYSYS

<i>Composto</i>	<i>Nome no simulador</i>
Glicose	<i>Dextrose</i>
Sacarose	<i>Sucrose</i>
Água	<i>H2O</i>
Etanol	<i>Ethanol</i>
Dióxido de carbono	<i>CO2</i>
Glicerol	<i>Glycerol</i>
Hidrogênio	<i>Hydrogen</i>
Ácido succínico	<i>SuccinicAcid</i>
Ácido acético	<i>AceticAcid</i>
Álcool iso-amílico	<i>3-M-1C4ol</i>
Amônia	<i>Ammonia</i>
Ácido sulfúrico	<i>H2SO4</i>

Todos os açúcares redutores foram considerados como a componente *Dextrose* (d-glicose) e o componente hidrogênio somente como parte das reações secundárias da fermentação, que ocorrem na presença de íons H⁺.

Uma simplificação foi feita para tornar a simulação mais fluida, que foi a definição da amônia como um nutriente para a levedura, sendo que na prática os nutrientes (fonte de nitrogênio) da levedura estão presentes nas impurezas do caldo Além desta definição, não foram consideradas impurezas com nitrogênio no ASPEN HYSYS, já que foi feita a adição de pequena quantidade de amônia na etapa de tratamento de fermento para permitir o crescimento da levedura.

3.4.2 Construindo a unidade fabril da Unidade Industrial 2

Na construção da Unidade Industrial 2, inicialmente foi definida a composição do mosto, apresentadas nas Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Composição do mosto

<i>Componentes</i>	<i>Composição molar %</i>
Dextrose	0,16
Sucrose	1,81
H ₂ O	90,60
NH ₃ (Amônia)	0,34
Ca(OH) ₂ *	7,09

Fonte: Dias, 2008

Tabela 19 - Condições operacionais do mosto

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valores</i>
Vazão Molar (kmol/h)	10240,00
Temperatura (°C)	32,01
Pressão (kPa)	101,30

Fonte: Dias, 2008

O mosto foi alimentado no fermentador, que foi considerado inicialmente como um reator de conversão (*Fermentador*), onde os valores de conversão inseridas no simulador foram determinados com base nos trabalhos disponíveis na literatura, com formação de etanol, levedura e outros subprodutos como descrito na Tabela 20.

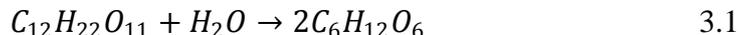
Tabela 20 - Conversão estabelecida para as reações no processo de fermentação.

<i>Produto</i>	<i>Conversão (%)</i>
Etanol	90,48
Glicerol	2,67
Ácido Succínico	0,29
Ácido Acético	1,19
Álcool iso-Amílico	$3,10 \cdot 10^{-4}$
Leveduras	1,37

FONTE: Dias, 2008; Nuncira, 2013

Para melhor compreensão da Unidade Fabril 2 no simulador, a seguir estão descritas a sequência de reações envolvidas.

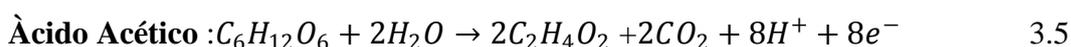
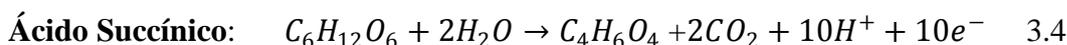
Inicialmente a sacarose presente no caldo foi invertida a glicose e frutose como mostra a Equação 3.1:

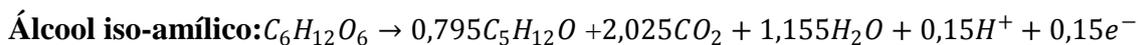


Na produção de etanol foi considerada a conversão de 100 % de sacarose, a partir da conversão de hexoses, de acordo com a Equação 3.2:



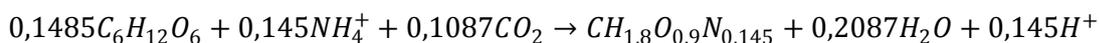
Durante a fermentação foram produzidos diversos subprodutos, sendo os principais apresentados de acordo com as Equações 3.3, 3.4, 3.5 e 3.6.





3.6

A composição da levedura pode ser representada como $CH_{1,8}O_{0,9}N_{0,145}$, e a seguinte representação para o crescimento celular da levedura pode ser obtida conforme a Equação 3.7:



3.7

Como não foi possível utilizar íons nas reações do ASPEN HYSYS, foram feitas simplificações nas reações de conversão nas quais os íons H^+ estão presentes na forma de hidrogênio (H_2) e o íon amônio na forma de amônia (NH_3). A conversão de sub-produtos considerada no reator foi calculada com base no consumo da glicose de acordo com dados médios da literatura.

A construção do processo no simulador teve como principal objetivo calcular a conversão de etanol de modo a atingir teor alcoólico no vinho de 10 % em massa, já que a baixa temperatura de fermentação (28 °C) permite a obtenção de maiores teores alcoólico do vinho, e a temperatura média praticada nas destilarias atualmente é de 34 °C.

Considerou-se a adição de levedura (Corrente *Pé-de-cuba*) no reator até completar cerca de 25 % do volume do meio reacional. As dornas de fermentação foram fechadas e os gases liberados foram recuperados e encaminhados a uma coluna para lavagem e recuperação do etanol arrastado (*Lavagem de Gases*). Considerou-se a condução da fermentação a 28 °C, já que de acordo com a literatura, a essa temperatura o rendimento fermentativo tende a ser maior.

Na Figura 22 é apresentada a etapa de fermentação no ASPEN HYSYS. As centrifugas foram implantadas como separadores de sólidos comuns, pois no simulador não existe a operação unitária correspondente. A separação nos equipamentos foi determinada especificando-se a fração de sólidos no vapor (não se considerou produto na fase vapor), sólidos no líquido (considerou-se que o *Vinho delevedurado* possui concentração de células

igual a zero, apesar de ocorrer perdas de células nas centrífugas) e líquidos no fundo. No caso da primeira centrífuga (*Centrifuga 1*) o levedo é obtido com 35 % de células em volume; conseqüentemente, a fração volumétrica de líquido no fundo deve ser igual a 65 %. No caso da segunda centrífuga (*Centrifuga 2*), a concentração de células no fermento deve ser igual a 70 % em volume, portanto a fração volumétrica de líquido no fundo foi definida como 30 %.

Na unidade de fermentação foi utilizada a ferramenta *SET* do simulador para ajustar à vazão de água de lavagem da segunda centrífuga a vazão do creme de levedura obtido na primeira centrífuga, já que a vazão de água de lavagem deve ser igual à vazão do creme de levedura da primeira centrífuga (corrente *Levedo 1* na Figura 22).

Na seção de tratamento de fermento considerou-se a adição de pequena quantidade de amônia para permitir a formação de levedura, já que na composição básica da cana não foi considerada a presença de elementos nitrogenados nas impurezas. Neste processo foi adicionada solução de ácido sulfúrico (*Acido Diluído*) na proporção de 5 g/TC, de modo a atingir concentração no “pé-de-cuba” igual a 28 % de células em volume.

Após a produção do vinho, para a posterior integração ao processo conjunto do gás natural com a biomassa, o vinho passou por um tratamento em um Separador (*Tratamento*), visando à eliminação de contaminantes que possam danificar equipamentos gerando uma corrente de vinho de maior qualidade e concentração de etanol definida como *Vinho 2*.

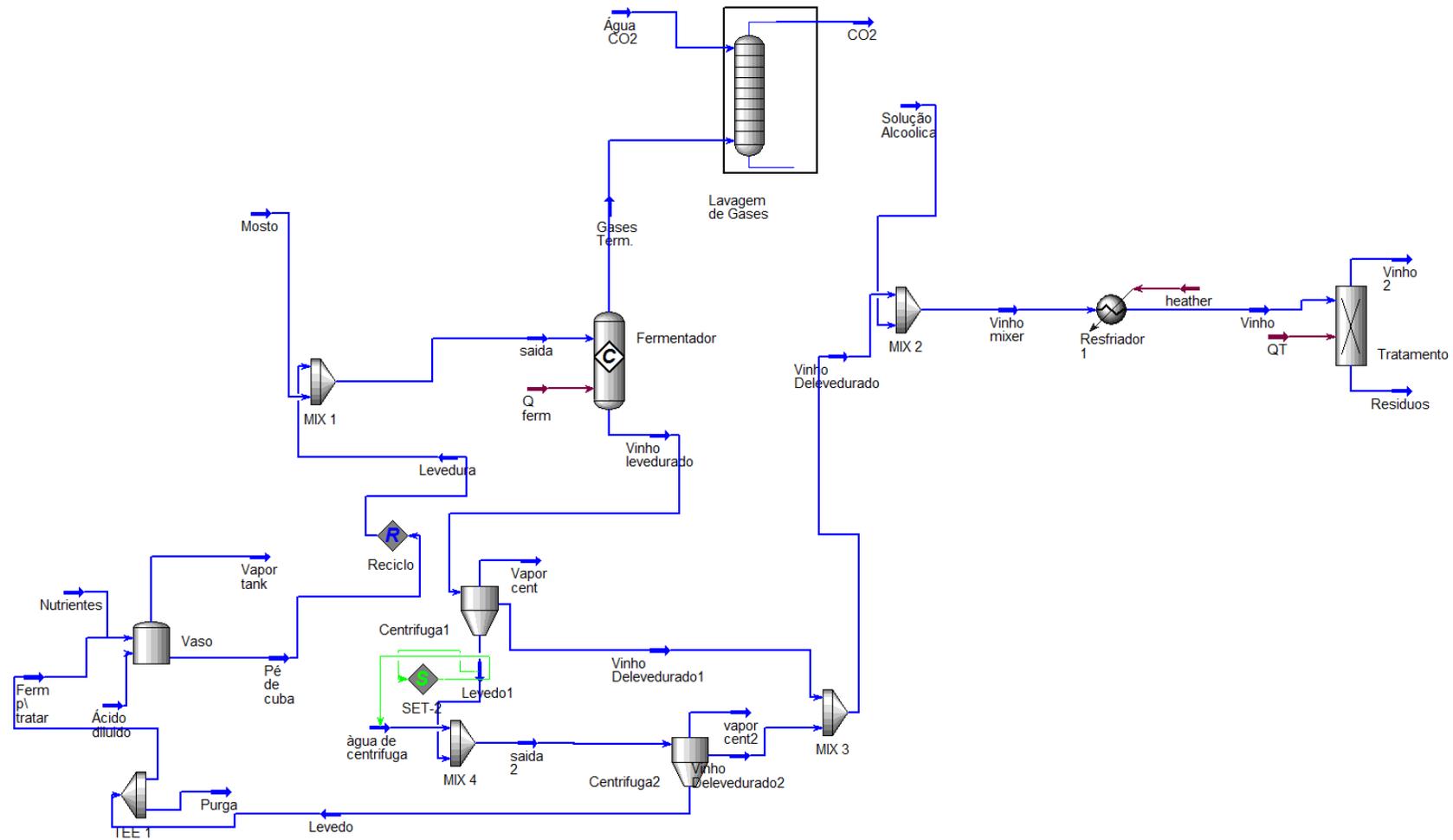


Figura 22 - Unidade industrial 2

3.5 MÉTODO DE OTIMIZAÇÃO

A otimização do processo global (UIPI) foi feita visando dois objetivos, o primeiro a otimização produtiva com ênfase no aumento da produção de etanol e H_2 , e o segundo objetivo a otimização econômica, com objetivo de diminuir custos e aumentar o lucro do projeto. Ambos objetivos foram realizados considerando a demanda (vazões) constante das fontes primárias de produção (Gás Natural e Bagaço).

Para o desenvolvimento da otimização de processo foi feita a integração da Unidade Industrial 1 com a Unidade Industrial 2, visando um processo mais diversificado e rico na produção dos produtos H_2 e etanol. Para realizar o procedimento de integração descrito na Figura 23 a corrente de *vinho2* foi misturada a solução alcoólica da Unidade Industrial 1 (*Sol. Alcoólica 2* na unidade *Misturador 5*) gerando uma nova solução definida como *Sol. Alcoólica Total*, que pode ser usadas nas destilarias das usinas.

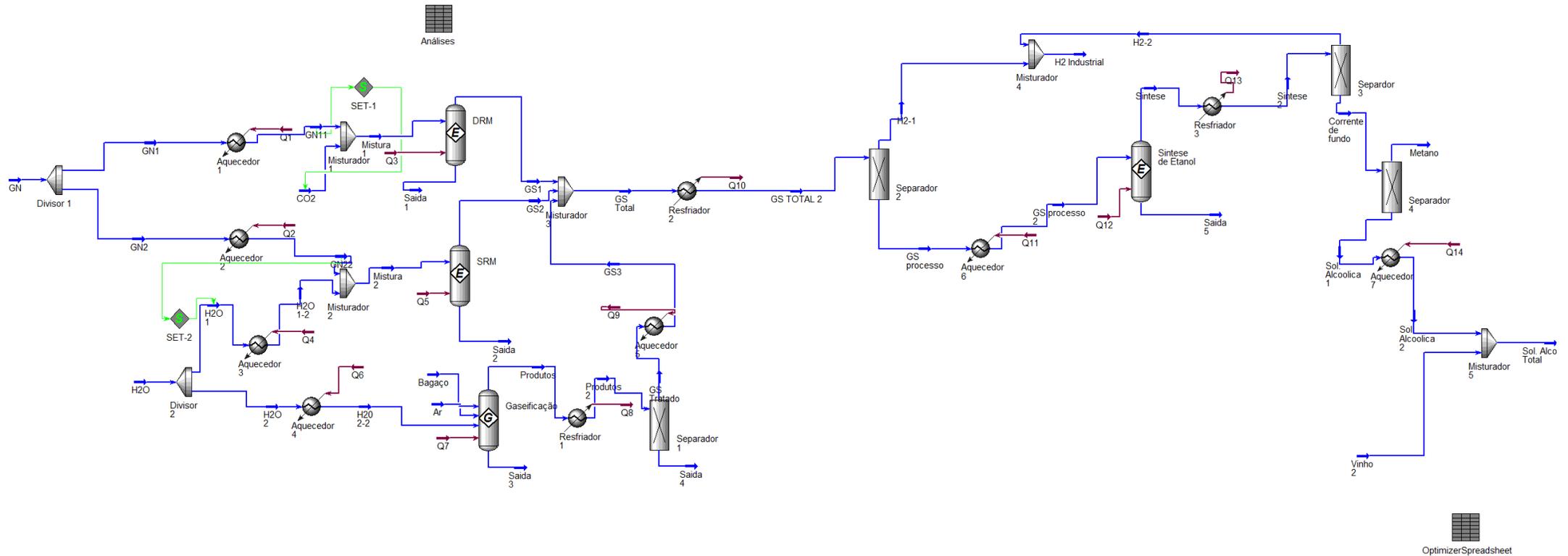


Figura 23 - Unidade industrial petroquímica integrada (UIPI)

O processo de otimização produtiva e econômica foi feita utilizando a técnica SQP (*Sequential Quadratic Programming*), considerada com um dos melhores métodos de minimização e que trabalha com restrições de igualdade e de desigualdade.

A otimização produtiva foi feita com base nas identificações das variáveis críticas estudadas e identificadas na análise de sensibilidade visando aumento da produção de etanol e H₂.

Já o desempenho econômico préliminar previsto para o processo em fase de projeto foi avaliado através de critérios expressos por funções do tipo Lucro e Custo de acordo com Perlingeiro (2005), utilizando as correlações do ISBL (Custo de Investimento dos Equipamentos) descritos na obra do autor junto com o índice de Marshall & Swift com base no critério do Lucro do Empreendimento. A base monetária trabalhada foi o Dólar (US\$) por ser a moeda base internacional.

As técnicas de otimização econômica pode ser resumida na aplicação da Equação 3.8, que mostra o calculo do lucro de empreendimento que será obtido no processo durante um ano (300 dias e 24h/d)

$$LE = 0,48 R - 0,68 (C_{matprim} + C_{util}) - 0,54 ISBL \$/a \quad 3.8$$

Onde:

$C_{matprim}$:Custo para Matérias Prima

C_{util} :Custo de Utilidades

ISBL: Custo de Investimento dos Equipamentos

LE: Lucro do Empreendimento

A Equação 3.8 resume um conjunto de estimativas econômicas quanto, a Receita, Depreciação dos equipamentos, o retorno sobre o investimento alternativo, compensação pelo risco e os tributos envolvidos e foi considerado uma estimativa de 50 % para imposto de renda em 15% para taxa de retorno com risco

O cálculo dos investimentos (ISBL) foram feitos segundo a proposta de Douglas (1988), onde nas correlações do ISBL dos equipamentos aparece o índice de Marshall & Swift de Custo de Construção (M&S), que está relacionado à inflação. O valor utilizado nesse trabalho foi de 1536,7, correspondente ao ano de 2015 (Cheresources, 2016).

As expressões ISBL seguem abaixo nas Equações 3.9 e 3.10 para os equipamentos descritos no trabalho e entre parênteses os valores médios utilizados, obtidos de Perlingeiro (2005) e Douglas (1988).

Reatores, Vasos de Pressões, Colunas

$$\text{Custo (US\$)} = \left(\frac{M\&S}{280} \right) \cdot 101,9 \cdot D^{1,066} H^{0,802} (2,18 + F_c) \quad 3.9$$

$$F_c = F_p F_m$$

Onde:

D=Diâmetro (ft) – (1m/ 3.28ft)

H=Altura (ft) – (5m/ 16,40ft)

F_p= Fator de correção para a pressão do projeto – (1)

F_m=Fator de correção para o material do equipamento (Aço inoxidável) – (2,25)

F_c= fator global de correção – (2,25)

Condensadores e Aquecedores

$$\text{Custo (US\$)} = \left(\frac{M\&S}{280}\right) \cdot 101,3 \cdot A^{0,65} (2,29 + F_c) \quad 3.10$$

$$F_c = (F_d + F_p)F_m$$

A=Área (ft²) - (200 ft²)

F_d= fator de correção para o tipo de trocador, condensador, aquecedor – (0,85)

F_p= Fator de correção para a pressão do projeto – (0,1)

F_m=Fator de correção para o material do equipamento (Aço carbono) – (1)

F_c= fator global de correção – (0,95)

Quanto aos custos das matérias primas e utilidades, os valores utilizados são apresentados na Tabela 21 com suas respectivas referências.

Tabela 21 - Custos das matérias primas e utilidades

<i>Matéria prima/utilidade</i>	<i>Valor venda/custo</i>	<i>Referência</i>
Gás Natural	1,42 R\$/m ³	Infragás (2016)
Bagaço	150 R\$/ton	UDOP (2016)
Água	10,94 R\$/m ³	Caesb (2016)
Etanol	1,8832 R\$/litro	Nova Cana (2017)
H ₂	0,796 US\$/Kg	Aquino (2008)
Credito Carbono	130/tonCO ₂	Observatório do Clima (2017)
Energia Elétrica	US\$ 151/MWh	Valor.com (2017)

4 RESULTADOS

Inicialmente, são descritos os resultados e a validação das simulações dos processos referentes a reforma seca, reforma a vapor, reforma catalítica e gaseificação por meio da literatura. Posteriormente são demonstrados os resultados referentes à unidade UIPI, obtidos quanto a condições operacionais de funcionamento e a implementação da otimização produtiva e econômica na unidade, esta última focando em operações de lucro e custo, com o objetivo de obter de forma preliminar as melhores condições de operação industrial em um ambiente de mercado.

4.1 PROCESSO 1 - REFORMA SECA

As características do gás de síntese obtidas na reforma seca são demonstradas nas Tabelas 22 e 23.

Tabela 22 - Condições operacionais do gás de síntese

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (°C)	40
Pressão (kPa)	101,3
Vazão molar (kmol/h)	3140

Tabela 23- Composição molar do gás de síntese

<i>Composição molar do gás de síntese</i>	<i>Valor (%)</i>
Metano	13,69
CO ₂	9,86
O ₂	0,00
H ₂ O	3,83
Etano	0,00
Propano	0,00
CO	40,14
H ₂	32,49
N ₂	0,00
Etanol	0,00
Carbono	0,00

No primeiro experimento realizado da reforma seca os resultados obtidos incluem uma conversão de 57,02% de CH₄ e uma conversão de 69,04% de CO₂. Um gasto energético de $2,761.10^8$ kJ/h e a razão de H₂/CO do gás de síntese foi de 0,81, bem próxima do ideal para uma vasta gama de processos, conforme a literatura científica como por exemplo os trabalhos descritos por Ji *et al.* (2003), Kathiraser *et al.* (2015) e Pashchenko (2017).

A análise de sensibilidade é descrita nas Figuras 24, 25 e 26, como resultado dos experimentos computacionais realizados, onde estão demonstrados por perfis gráficos que apresentam respectivamente a influência da razão de CO₂/CH₄, temperatura e pressão nas características operacionais do processo, como a conversão do CO₂, CH₄, gasto energético e razão H₂/CO no gás de síntese gerado.

REFORMA SECA- EXPERIMENTO 1 - Influência da razão CO_2/CH_4 no Processo

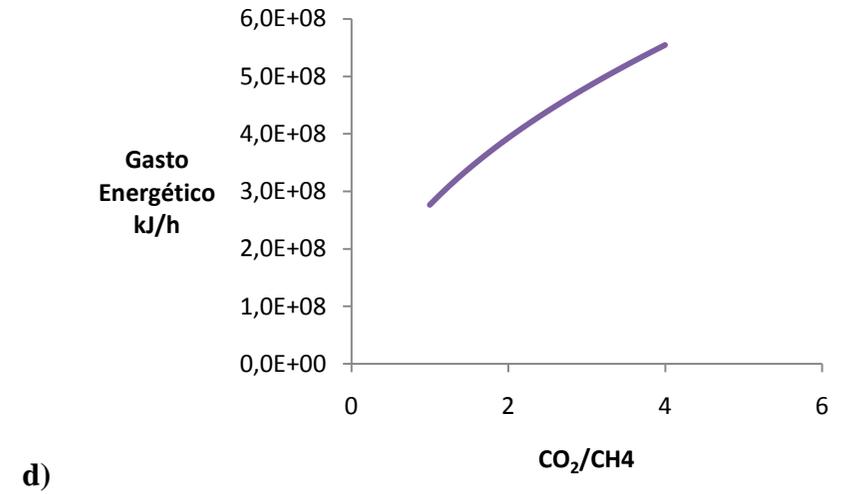
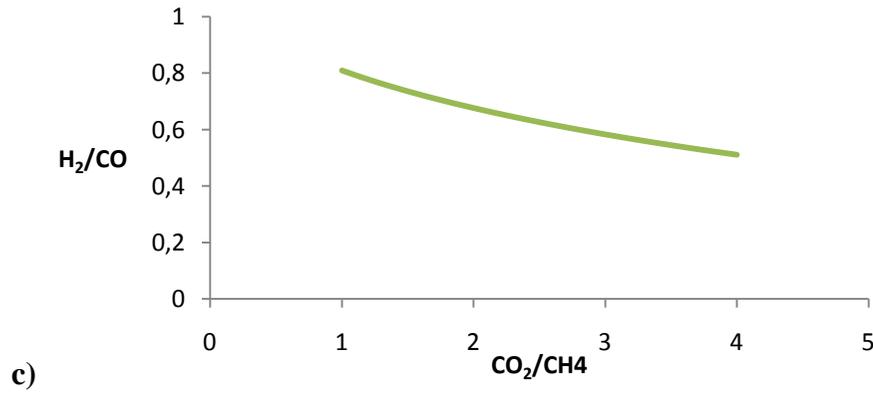
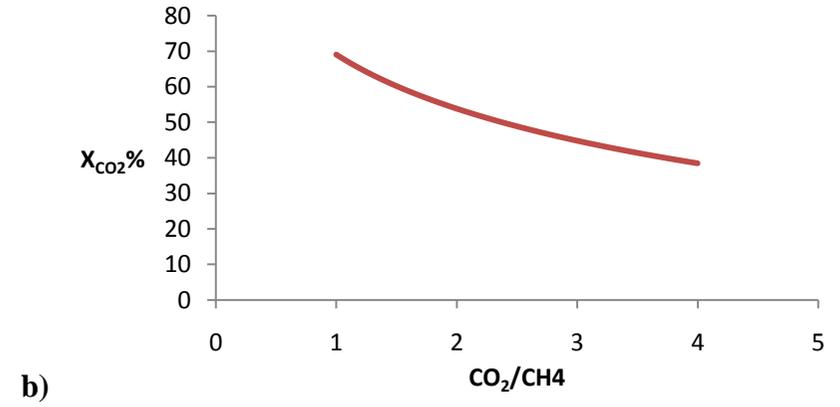
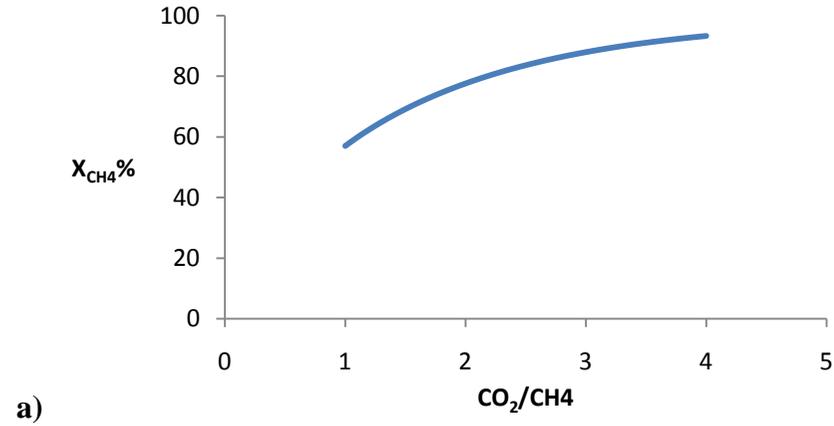


Figura 24- Reforma Seca (Experimento 1)

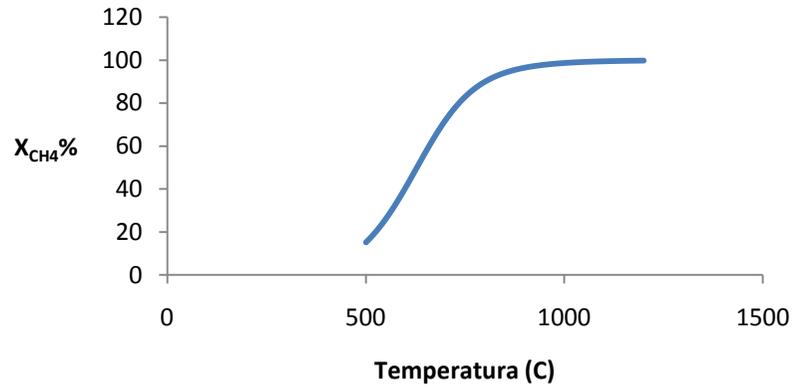
A análise de sensibilidade procura determinar o efeito de uma variação de um determinado item no seu valor total e é um instrumento útil na engenharia química para estudos de vários processos em determinar a importância de uma variável sobre o resultado final de outra. Com este recurso, obtêm-se a possibilidade de tomar medidas de contingência para diferentes situações futuras que um processo pode enfrentar.

A construção de cenários é de grande importância no cotidiano de qualquer projeto. No estudo da reforma seca descrito é observado que a conversão de CH_4 aumenta com o aumento da razão CO_2/CH_4 que varia de 1 a 4, uma vez que o CH_4 passa a ser o reagente limitante e a reação se desloca-se para um maior consumo dos reagentes conforme a Figura 24(a). Por outro lado na Figura 24(b), a conversão de CO_2 diminui, devido a uma maior quantidade do mesmo no processo, o colocando em excesso.

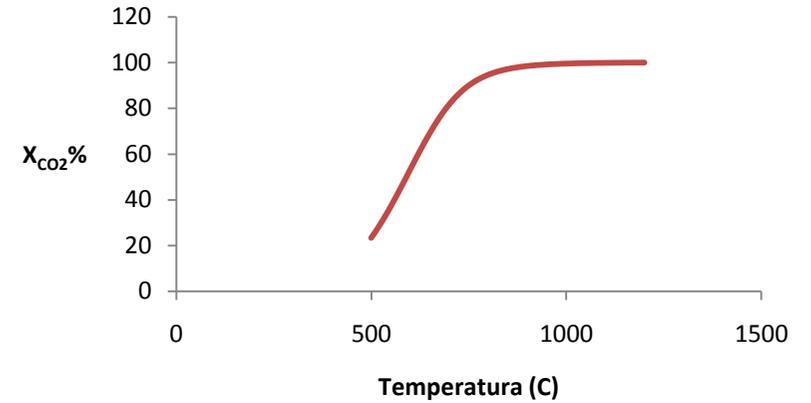
Para a avaliação da razão H_2/CO e do gasto energético, o aumento da quantidade de CO_2 , devido a reação de *gas shift*, aumenta o consumo de H_2 e aumenta-se a produção de CO o que reduz a razão resultante da reação (Figura 24(c)). Ao mesmo tempo devido ao excesso de CO_2 mais energia é necessária para a operação da reforma conforme a Equação 2.17 devido à endotermicidade da reação (Figura 24 (d)).

Conclui-se que com base no objetivo proposto, a influência da razão CO_2/CH_4 no experimento da reforma seca está de acordo com o esperado pela literatura científica e próximo do que ocorre industrialmente, considerando as condições operacionais propostas no momento da construção do experimento e também na forma de tratamento das reações químicas realizadas no ASPEN HYSYS por meio da minimização de energia de gibbs.

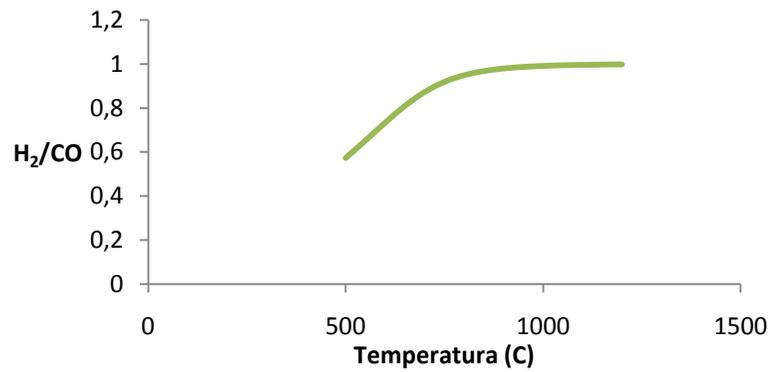
REFORMA SECA- EXPERIMENTO 2 - Influência da Temperatura no Processo



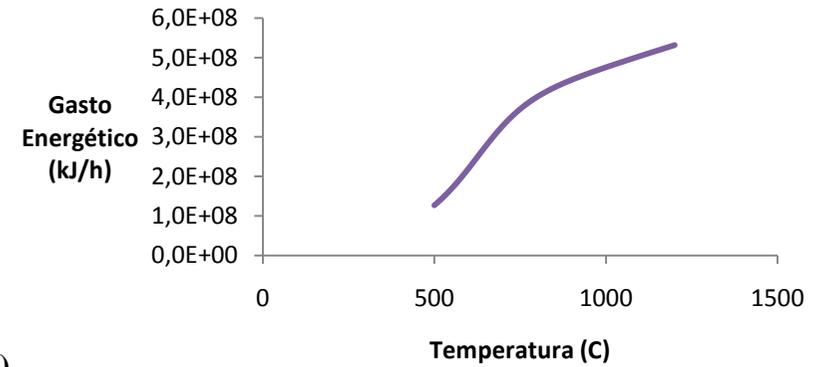
a)



b)



c)



d)

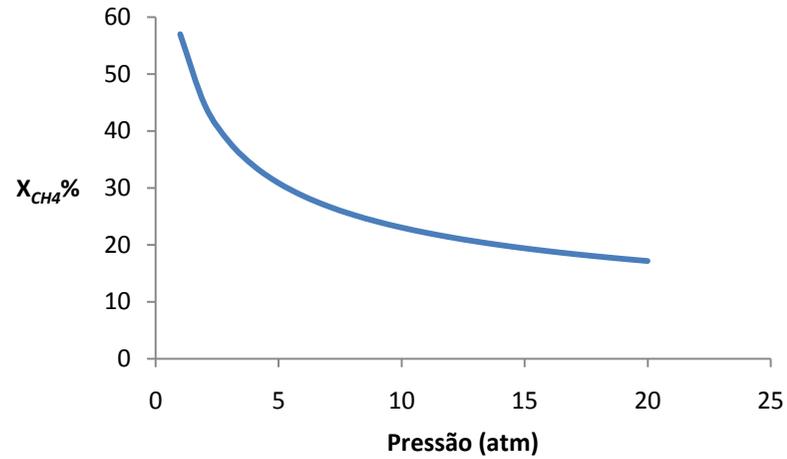
Figura 25- Reforma Seca (Experimento 2)

De acordo com a Figura 25 (a) e a Figura 25(b) na análise de sensibilidade da influência da temperatura, aumentando a temperatura de operação numa faixa de 500 a 1200 °C as conversões de CO₂ e CH₄ aumentam decorrente do aumento da temperatura da reação que ao receber mais energia desloca a reação para um maior consumo dos reagentes de acordo com o descrito na Equação 2.16.

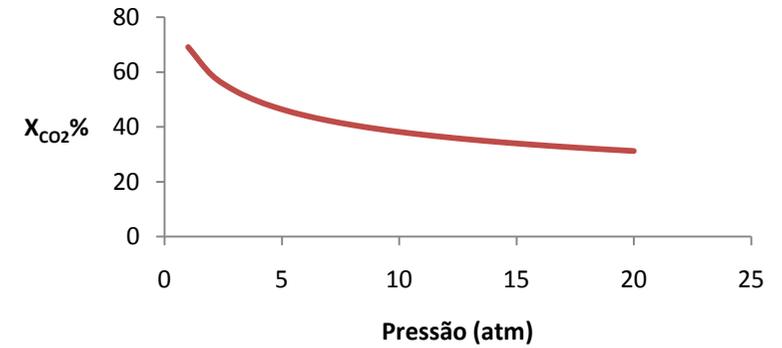
O aumento da temperatura (Figura 25(c)), também diminui a participação direta da reação de *gas shift* na reforma seca (Equação 2.17), pois o processo se desloca para uma maior produção de H₂, onde o aumento tende a estacionar ao valor de 1, pois ocorre a formação de CO que equilibra o processo de reforma.

Já o consumo energético descrito na Figura 25 (d) aumenta devido ao aumento de temperatura que exige mais dos equipamentos de geração de energia bem como, gastos energéticos necessários para manter a temperatura dentro dos limites técnicos operacionais.

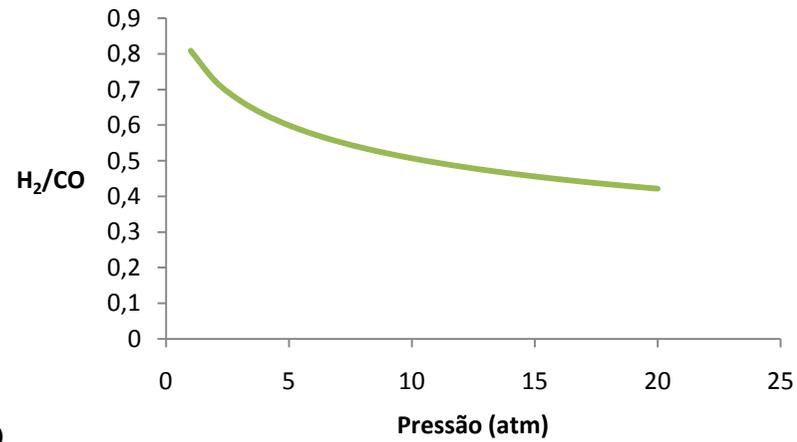
Com base no objetivo proposto, a influência da temperatura no experimento da reforma seca, considerando as reações conduzidas pela minimização da energia de gibbs, apresentou resultados dentro dos limites teóricos discutidos na seção 2.3.1.5 e está de acordo com o esperado pela literatura científica feitas as considerações realizadas no ASPEN HYSYS.

REFORMA SECA- EXPERIMENTO 3 - Influência da Pressão no Processo

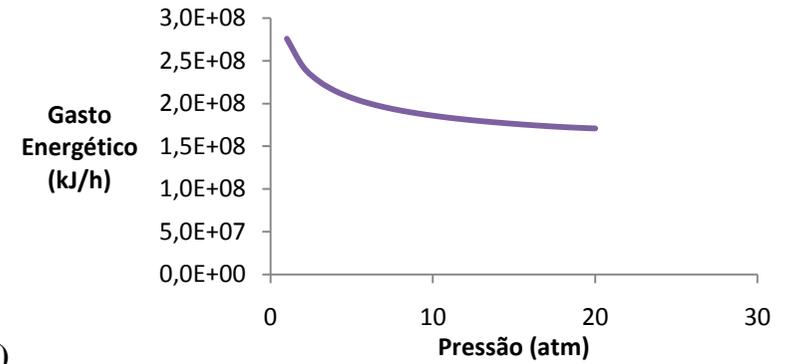
a)



b)



c)



d)

Figura 26 - Reforma Seca (Experimento 3)

A pressão é uma propriedade intrínseca aos processos químicos que envolvem fluidos e sua influência na termodinâmica de qualquer sistema, pode ser favorável ou desfavorável aos resultados que se esperam. De acordo com a Figura 26(a) e a Figura 26 (b), conforme os estudos descritos na seção 2.3.1.5 a pressão influencia na operação de conversão do CO_2 e CH_4 , pois conforme os gráficos variando a pressão de 1 a 20 atm observa-se que o aumento tende a uma queda das conversões em decorrência do deslocamento químico para os reagentes como é descrito na literatura e pelas Equações 2.16 até a 2.19.

Já conforme a Figura 26(c), a razão H_2/CO , sofre uma queda em decorrência do deslocamento da reação de reforma para a formação dos reagentes onde diminui-se a produção de H_2 (Equação 2.16) mas aumenta-se levemente a produção de CO (Equação 2.17).

Já o gasto energético diminui, pois o aumento da pressão desloca a reação para a não formação dos produtos, diminuindo o rendimento da reação e com isso o processo sofre restrições de aumento de produção ao operar em pressões superiores. (Figura 26(d)).

Para a avaliação da influência da pressão na reforma seca é concluído, que a altas pressões, ela influencia bastante a reforma seca, inclusive nas considerações operacionais impostas no experimento, como o método de resolução das reações presentes e na definição das correntes de entrada, pois tende a reduzir a capacidade de produção da unidade, conforme descrito por Pashchenko (2017).

4.2 PROCESSO 2 - REFORMA A VAPOR

As características do gás de síntese produzidas via reforma a vapor são demonstradas nas Tabelas 24 e 25:

Tabela 24 - Condições operacionais do gás de síntese

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (°C)	40
Pressão (kPa)	101,3
Vazão Molar (kgmol/h)	5500

Tabela 25 - Composição molar do gás de síntese

<i>Composição molar do gás de síntese</i>	<i>Valor (%)</i>
Metano	2,65
CO ₂	7,65
O ₂	0,00
H ₂ O	23,71
Etano	0,00
Propano	0,00
CO	8,84
H ₂	57,14
N ₂	0,00
Etanol	0,00
Carbono	0,00

No processo 2 referente a reforma a vapor, os resultados obtidos incluem uma conversão de 86,17% de CH₄ e o consumo energético de $5,26 \cdot 10^8$ kJ/h. A razão de H₂/CO do gás de síntese foi de 6,461, maior que 4 conforme a literatura, como por exemplo os trabalhos de Kim *et al.* (2015), Yuan *et al.* (2017) e Fan *et al.* (2015).

A análise de sensibilidade é descrita nas Figuras 27, 28 e 29 onde os resultados obtidos pelos experimentos realizados sobre a reforma a vapor estão demonstrados por perfis gráficos que apresentam respectivamente a influência da razão de H₂O/CH₄, temperatura e

pressão nas características operacionais do processo, como a conversão de CH_4 , vazão de H_2 gerada a partir da reforma a vapor, gasto energético e razão H_2/CO no gás de síntese gerado.

REFORMA A VAPOR- EXPERIMENTO 4 - Influência da razão H_2O/CH_4 no Processo

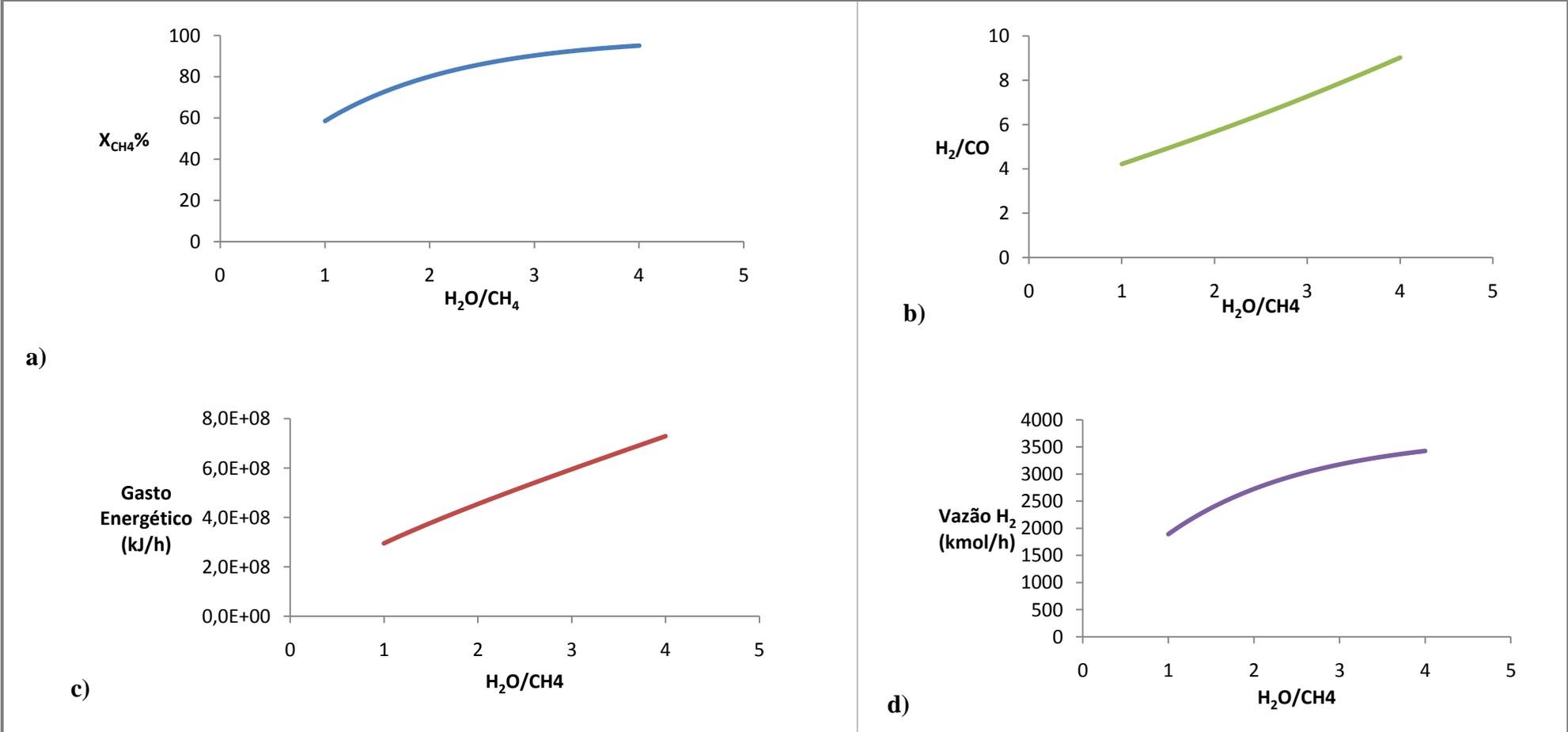


Figura 27 - Reforma a Vapor (Experimento 4)

De acordo com a metodologia aplicada e os resultados obtidos na Figura 27, a influência da razão H_2O/CH_4 gera um grande impacto no processo da reforma a vapor, demonstrando que essa variável é tida como crítica na operação, como descrito na literatura e de acordo com a Equação 2.1 de reforma.

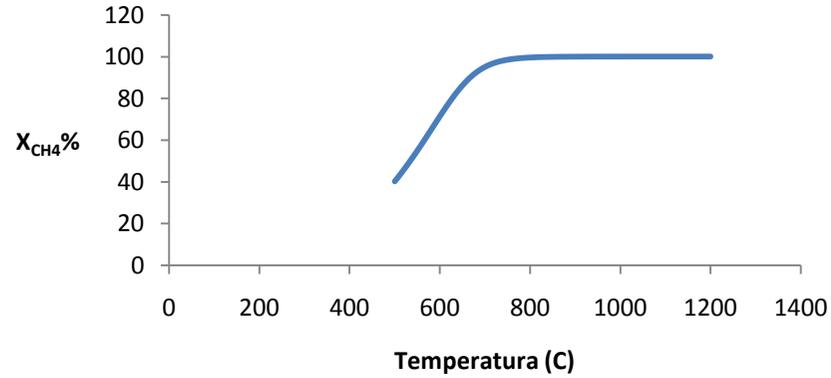
Conforme a Figura 27 (a), aumentando a razão H_2O/CH_4 de 1 a 4, a conversão de CH_4 aumenta e na Figura 27 (b), a razão H_2/CO também aumenta devido a um deslocamento químico em função da maior formação de produtos, conforme esperado pelas Equações 2.1 e 2.2 confirmando a literatura científica.

Já aumentando a razão H_2O/CH_4 de 1 a 4 (Figura 27(c)), ocorre um maior gasto de energia e produção de H_2 conforme as Equações 2.1 e 2.2, principalmente a 2.2 que é a reação de *gas shift* deslocando a reação para a produção de mais H_2 , resultando em maior consumo de energia.

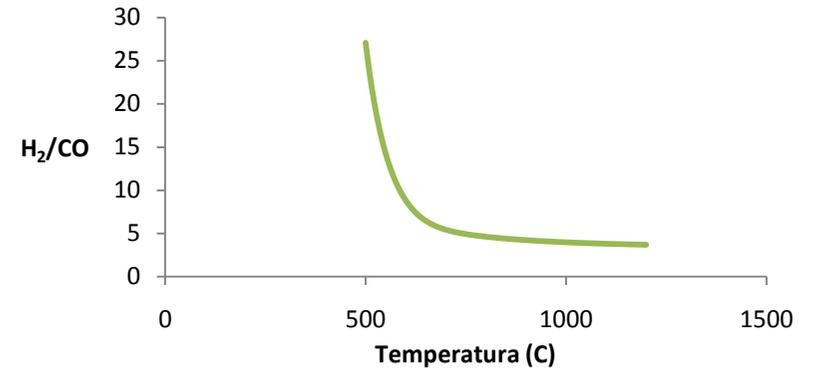
A reforma a vapor conforme descrito nos resultados obtidos é provavelmente o método mais comum de produção de H_2 em indústrias químicas, podendo fornecer produtos com altas concentrações de H_2 (Figura 27(d)).

Conclui-se desta etapa que, a influência da razão H_2O/CH_4 no experimento da reforma a vapor é uma variável fundamental de análise de operacional, e que contribui com aumentos de produção significativa, quando manipulada para a produção de H_2 industrial e para a geração de um gás de síntese rico e diverso em suas aplicações, considerando as condições operacionais propostas no momento da construção do experimento e também na forma de tratamento das reações químicas realizadas no ASPEN HYSYS por meio da minimização de energia de gibbs.

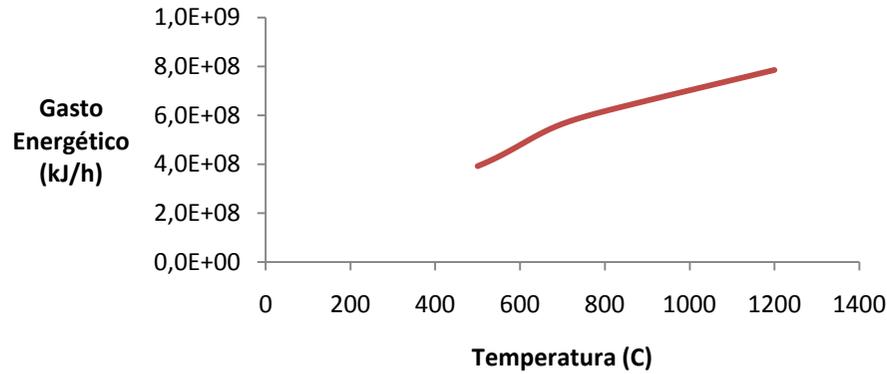
REFORMA A VAPOR- EXPERIMENTO 5 - Influência da Temperatura no Processo



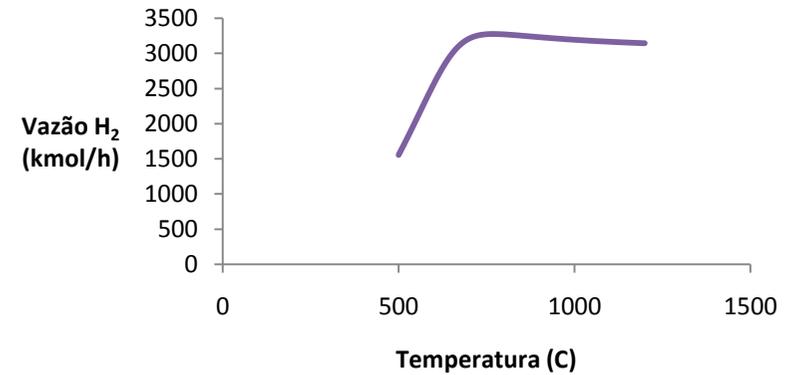
a)



b)



c)



d)

Figura 28 - Reforma a Vapor (Experimento 5)

Nos projetos de reformadores para uso na reforma a vapor, a importância das taxas de transmissão de calor, da cinética de reação e da fluidodinâmica são grandes, já que segundo Césario (2013), as reações de reforma são muito endotérmicas, com temperaturas e pressões reduzidas e o uso de grandes quantidades de reagentes e catalisadores. Sendo a temperatura uma variável crítica, conforme a Figura 28(a) acima, aumentando a temperatura de operação numa faixa de 500 a 1200°C, há uma conversão de CH₄ que aumenta até se estacionar na faixa de 750 °C, da mesma forma que ocorre para uma ampla faixa de reformadores de acordo com a literatura.

Já a razão H₂/CO (Figura 28(b)) diminui, pois devido a reação inversa de *gas shift* (Equação 2.2) há consumo de H₂ o que diminuiu substancialmente a razão estudada. O aumento da temperatura de operação também aumenta o consumo energético, para manter o processo operando de acordo com as características de equilíbrio químico empregado no reator (Figura 28(c)).

A vazão molar de H₂ aumenta até um máximo de 3500 kmol/h para então diminuir em decorrência da reação de *gas de shift*, o que está de acordo com o princípio de equilíbrio de Le Chatelier para a formação de produtos (Figura 28(d)).

Em reformadores que atuam em temperaturas mais altas, a alta temperatura de operação no próprio reformador ajuda no processo de reforma do combustível, ativando mais facilmente as reações.

Considerando o objetivo proposto, a influência da temperatura no experimento da reforma a vapor, considerando as correntes de entrada e as reações conduzidas pela minimização da energia de Gibbs, apresentou resultados dentro dos limites teóricos está de acordo com o esperado pela literatura científica, demonstrando que temperatura é uma variável crítica referente a complexidade dos reatores envolvidos no desenvolvimento da reforma a vapor e que seu estudo contribui inicialmente a produção de H₂ em grandes quantidades.

REFORMA A VAPOR- EXPERIMENTO 6 - Influência da Pressão no Processo

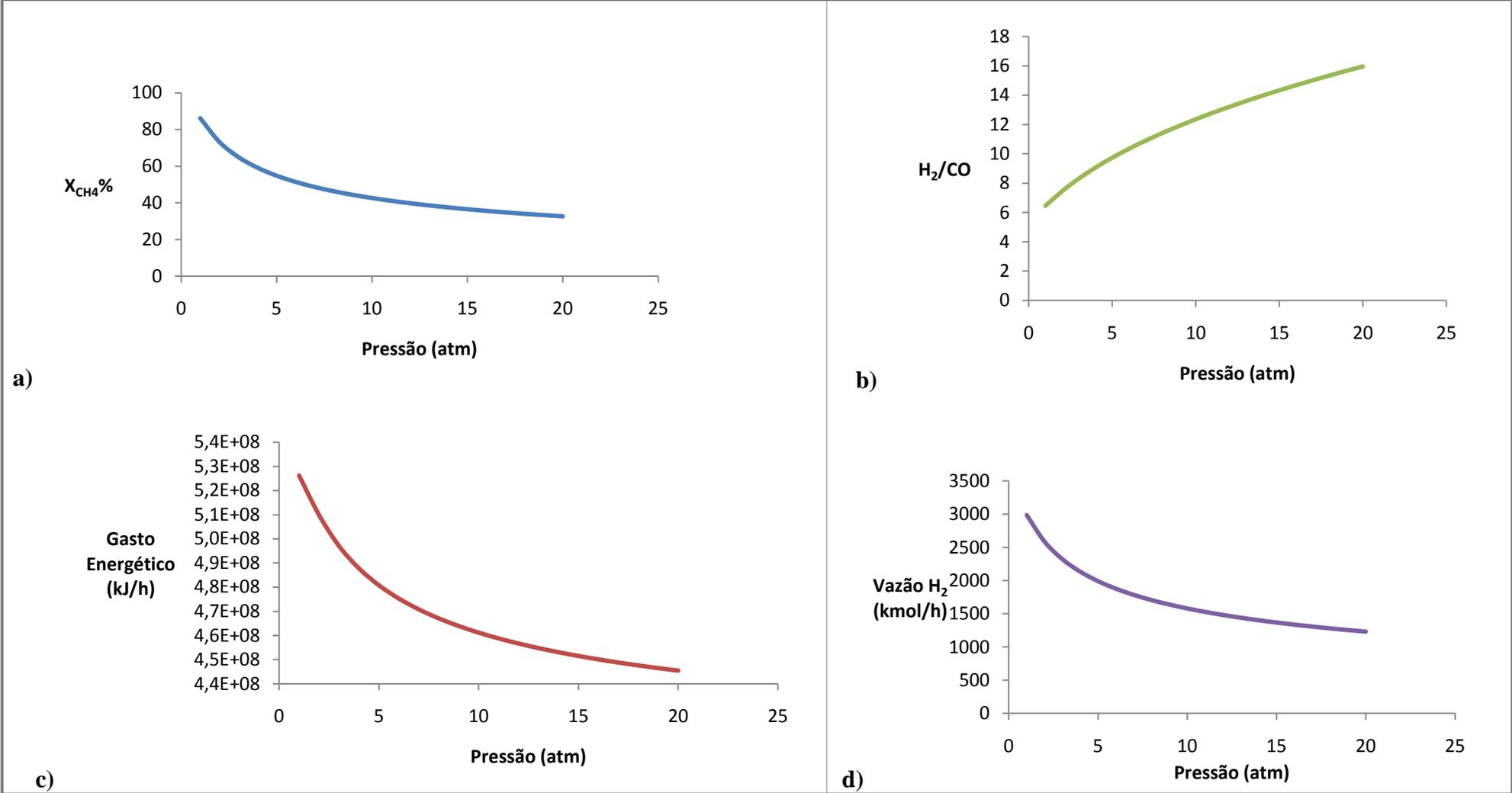


Figura 29 - Reforma a Vapor (Experimento 6)

De acordo com a literatura descrita para a reforma a vapor, a pressão influencia na operação de conversão do CH_4 , pois de acordo com a Figura 29(a), variando a pressão de 1 a 20 atm observa-se que o aumento tende a uma queda da conversão em decorrência do deslocamento químico para os reagentes. Com isso aumenta-se o teor de água que ao reagir com CO (reação de *gas shift* descrita na Equação 2.2) aumenta levemente a produção de H_2 , conseqüentemente aumenta a razão H_2/CO e desloca a reação para uma diminuição da produção de CO (Figura 29(b)).

Conforme a literatura, a pressão é uma variável crítica, variando a pressão de 1 a 20 atm observa-se que o aumento reduz levemente o gasto energético de operação, devido que o aumento da pressão reduz a capacidade de produção do gás de síntese e devido a esta restrição, diminui a quantidade de H_2 que é gerado (Figura 29(c) e Figura 29(d)).

Os resultados apresentam também conforme o discutido por Cesário (2013) e Yuan *et al* (2017), que somente pressões reduzidas podem favorecer as reações de reforma e que de acordo com o experimento desenvolvido inclusive nas considerações operacionais impostas no experimento (o método de resolução das reações e condições operacionais) é fundamental diferenciar no desenvolvimento de um processo global a forma de se conduzir reforma a vapor, para não impactar no desenvolvimento das reações de reforma.

4.3 PROCESSO 3 - REFORMA CATALÍTICA

Na construção da reforma catalítica (Processo 3) foi avaliada a influência das reações colaterais de *gas shift* e da metanação na produção de etanol, para isso três resultados foram gerados; o primeiro resultado referente a influência da reação de *gas shift* (R1), o segundo a influência da reação de *gas shift* e metanação na síntese de etanol (R2) e o terceiro resultado contendo somente a presença da síntese de etanol (R3). Os resultados estão presentes nas seções 4.3.1, 4.3.2 e 4.3.3.

4.3.1 Processo 3- Resultados 1 (R1)

Os primeiros resultados tiveram como objetivo avaliar a influência da reação de *gas shift* na síntese de etanol e foram retratados como R1 (Resultados 1). Na Tabela 26 e 27 temos os resultados obtidos para a corrente *Produtos* e nas Tabelas 28 e 29 as características operacionais da solução alcoólica propriamente dita após passagem em um vaso destilador.

Tabela 26 - Condições operacionais da corrente *Produtos* -R1

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura °C	250
Pressão (bar)	26
Vazão Molar (kmol/h)	605,2
Vazão molar de Etanol (kmol/h)	223,70

Tabela 27- Composição molar da corrente *Produtos* -R1

<i>Composição molar dos Produtos</i>	<i>Valor (%)</i>
Metano	0,00
CO ₂	8,60
O ₂	0,00
H ₂ O	28,36
Etano	0,00
Propano	0,00
CO	0,09
H ₂	25,98
N ₂	0,00
Etanol	36,96

Como descrito pelas Tabelas 26 e 27, a reação de *gas shift* diminui a produção de etanol em virtude de parte do CO sofrer reação com a água para produzir H₂ e CO₂ diminuindo a seletividade com a geração de etanol.

Tabela 28 - Condições operacionais da *Solução alcoólica* –R1

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura °C	25
Pressão (bar)	26
Vazão Molar (kmol/h)	412,9
Vazão Molar de Etanol (kmol/h)	223,12

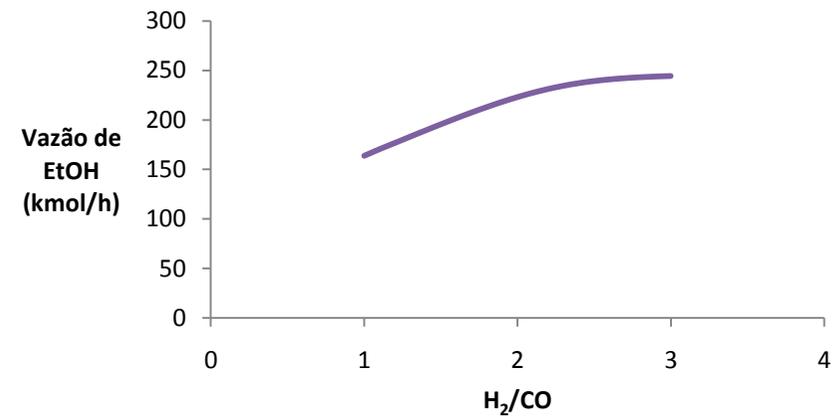
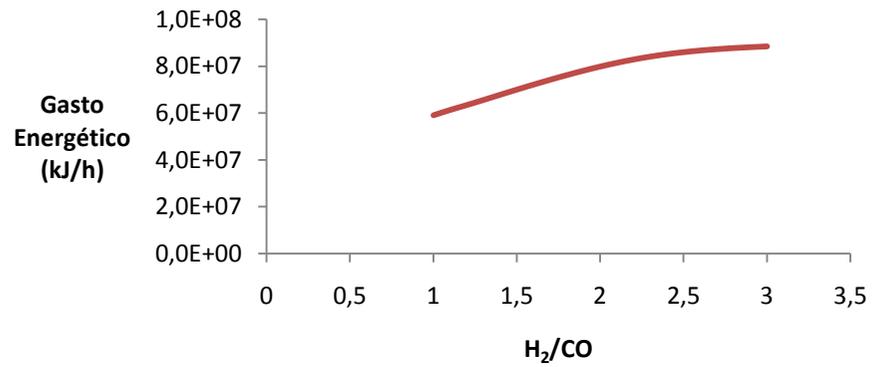
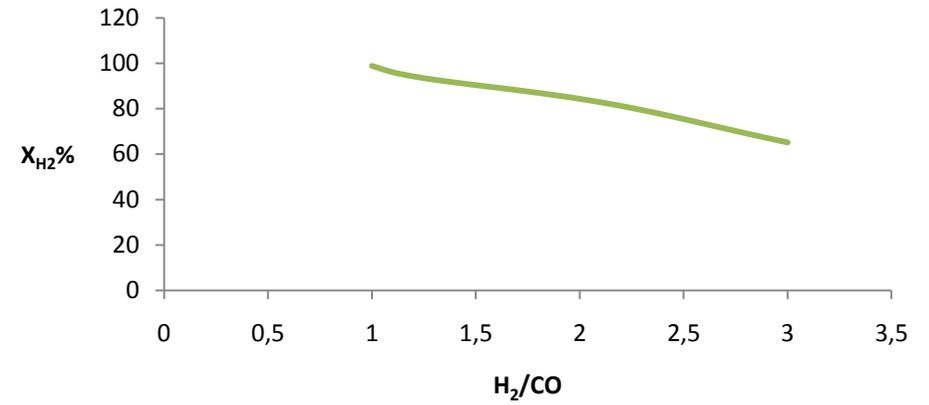
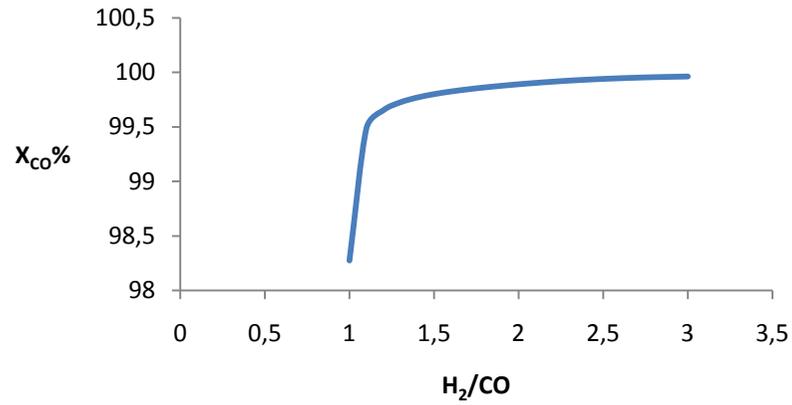
Tabela 29 - Composição molar da *Solução alcoólica* –R1

<i>Composição molar da Solução Alcoólica</i>	<i>Valor (%)</i>
Metano	0,00
CO ₂	4,26
O ₂	0,00
H ₂ O	41,51
Etano	0,00
Propano	0,00
CO	0,00
H ₂	0,19
N ₂	0,00
Etanol	54,04

Com base nesta primeira avaliação os resultados obtidos refere-se a uma conversão global de CO (reagente limitante) de 99,89% e a de H₂ de 84,28%. Para a reação de hidrogenação a conversão de CO foi de 89,48% e o de *gas shift* foi de 10,41%.

Com o intuito de aumentar a concentração do etanol na solução, resíduos foram separados em um vaso de destilação (*Destilador*) aumentando a porcentagem de etanol de 36,96 % para 54,04% (Tabelas 28 e 29) Os resultados mostram-se condizentes com o esperado pelo estudos desenvolvidos na literatura citada como referência e explicado por Spivey *et al* (2007) e Calais (2011).

A análise de sensibilidade é descrita nas Figuras 30, 31 e 32 onde os resultados obtidos pelos experimentos realizados sobre a reforma catalítica estão demonstrados por perfis gráficos que apresentam respectivamente a influência da razão de H_2/CO , temperatura e pressão nas características operacionais do processo, como a conversão de CO , conversão de H_2 , gasto energético e vazão de etanol gerada na solução alcoólica obtida com o desenvolvimento da reforma catalítica.

REFORMA CATALÍTICA - EXPERIMENTO 7 - Influência da razão H_2/CO no Processo**Figura 30 - Reforma Catalítica (Experimento 7)**

A influência das reações de síntese de etanol e a reação de *gas shift*, de acordo com a Figura 30 (a), implicam que um aumento na razão H_2/CO permite um aumento na conversão de CO, pois ele é o reagente limitante e confirma aspectos da literatura como os descritos em revisões por Gao (2010) e Spivey *et al.* (2007).

Entretanto com o aumento de H_2 , sua conversão tende a diminuir devido a sua maior quantidade na reação e devido à presença da reação de *gas shift* que incentiva sua formação (Figura 30(b)).

No caso do aumento da razão H_2/CO , conforme a Figura 30(c) aumenta o gasto energético, já que mais energia será despendida para controlar as reações exotérmicas envolvidas e de acordo com a Figura 30(d) quanto ao aumento da vazão de etanol, seu aumento corresponde que quanto maior a razão ocorre uma maior produção de etanol.

Entretanto a quantidade de etanol gerada tende se estabilizar até mesmo a sofrer uma suave queda devido à reação de *gas shift* (Equação 2.32) onde parte do H_2 reage visando gerar CO e H_2O .

Conclui-se nesta etapa que a razão H_2/CO tem uma influência significativa e contribui de forma diferente na produção de etanol e de H_2 , este último resultante da reação de *gas shift*. Considerando as condições operacionais propostas no momento da construção do experimento e também na forma de tratamento das reações químicas realizadas no ASPEN HYSYS por meio da minimização de energia de gibbs, o experimento está dentro dos limites teóricos, desconsiderando a influência da metanação.

REFORMA CATALÍTICA - EXPERIMENTO 8 - Influência da Temperatura no Processo

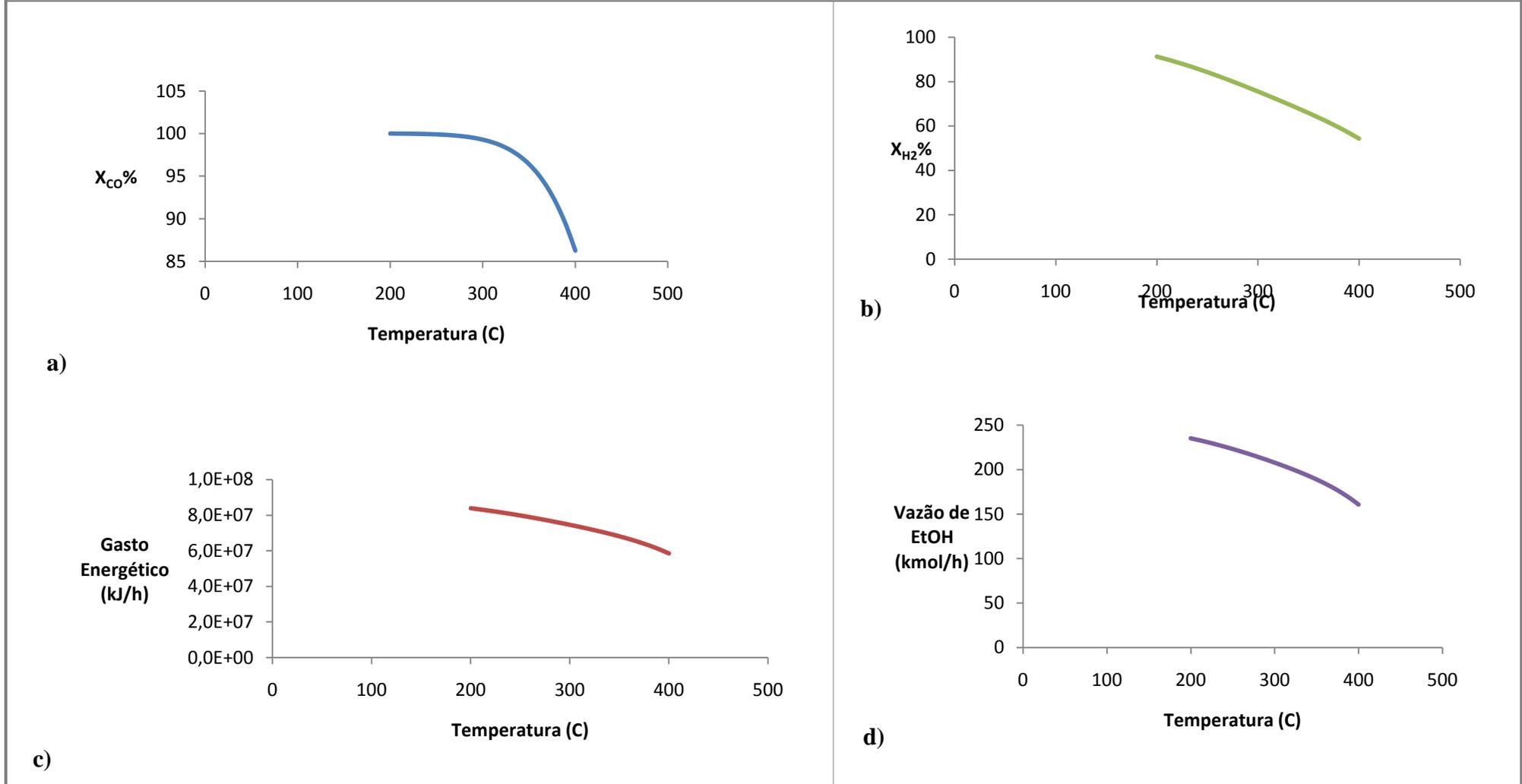
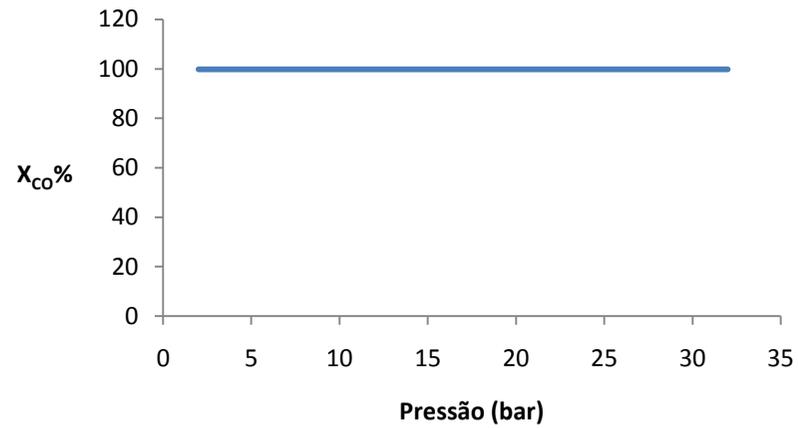


Figura 31- Reforma Catalítica (Experimento 8)

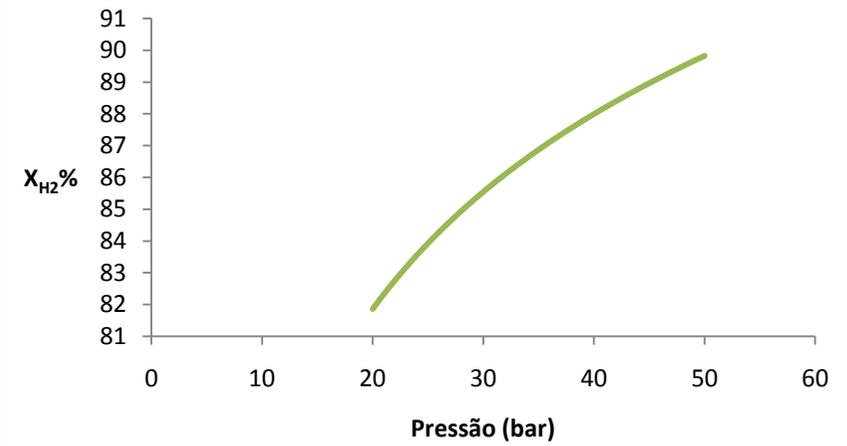
Na Figura 31 a influência da temperatura na conversão de CO e H₂ demonstram que como as reações envolvidas no processo são exotérmicas quanto maior a temperatura menor a conversão e que a faixa ideal de temperatura fica entre 200 e 300°C, pois permitem as maiores conversões que possam viabilizar a operação industrialmente (Figura 31(a) e Figura 31(b)).

Conforme a revisão feita por Gao (2010) e Gong *et al.* (2012) quanto ao gasto energético, observa-se que aumentando a temperatura, o gasto energético tende a reduzir diminuindo a eficácia das reações em acontecer, o que diminui os gastos energéticos necessários a manter a temperatura sobre controle (Figura 31(c)). Já conforme a Figura 31 (d) referente a diminuição da vazão molar de etanol, fica claro que no decorrer do aumento da temperatura, a reação de síntese de etanol tende a deslocar a reação para diminuição da formação de produtos (etanol e água) reduzindo sua eficácia.

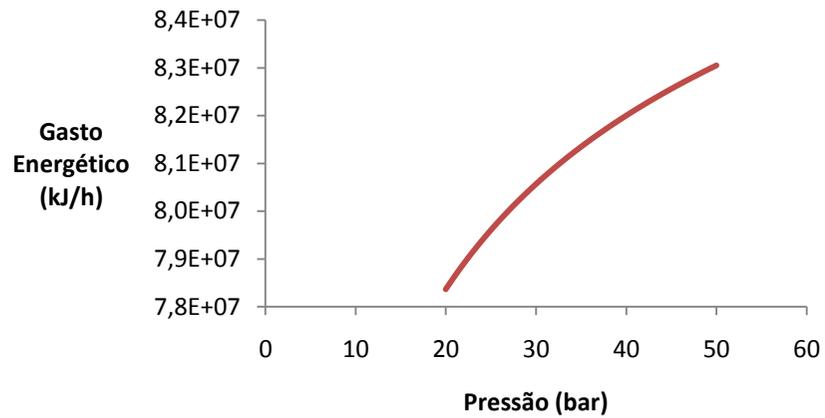
Considerando objetivo proposto, a influência da temperatura no experimento da reforma catalítica, considerando as correntes de entrada, reações conduzidas pela minimização da energia de gibbs e a exclusão da reação de metanação, os resultados obedeceram os limites teóricos e estiveram de acordo com o esperado pela literatura científica, demonstrando que temperatura é uma variável crítica referente a complexidade da geração de etanol por meio do gás de síntese, por isso a necessidade de bons catalisadores e reatores que permitam a distribuição da temperatura no processo, de forma a evitar desequilíbrio nas reações químicas, garantindo estabilidade no processo.

REFORMA CATALÍTICA - EXPERIMENTO 9 - Influência da Pressão no Processo

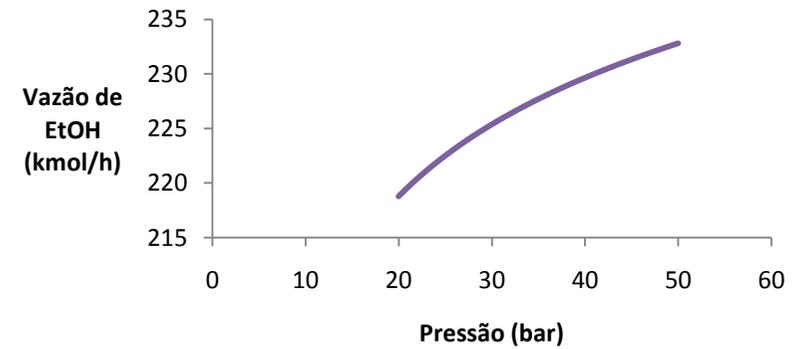
a)



b)



c)



d)

Figura 32 - Reforma Catalítica (Experimento 9)

De acordo com a Figura 32(a) e a Figura 32(b), a influência da pressão na reforma catalítica foi em geral muito pouca para alguns fatores, variando a pressão como descrito nas acima, muito pouco se altera na conversão de CO, praticamente o mantendo constante e conversão de H₂ aumenta de forma mais devagar.

Quanto aos resultados referentes ao gasto energético e a vazão de etanol gerada respectivamente demonstrados na Figura 32(c) e Figura 32(d), observa-se como discutido anteriormente que ao aumentar a conversão dos reagentes a pressão favorece a produção de etanol e um aumento dos gasto energéticos como conseqüência do processo, isto segue conforme o descrito por Spivey *et al.* (2007).

Os resultados apresentam também que as pressões maiores podem favorecer as reações de síntese de etanol, porém com o aumento dos gastos energéticos, sendo necessária uma avaliação técnica sobre quais reatores são mais aptos a operar com elevadas pressões. De acordo com o experimento desenvolvido inclusive nas considerações operacionais impostas no experimento (o método de resolução das reações e condições operacionais de entrada), os resultados apresentaram-se conforme os limites teóricos descritos pela literatura científica.

4.3.2. Processo 3- Resultados 2 (R2)

Nos resultados desenvolvidos como R2 (Resultados 2) foi avaliada a influência das reações de *gas shift* e de metanação na reforma catalítica. Na Tabela 30 e 31 temos os resultados obtidos para a corrente *Produtos* e nas Tabelas 32 e 33 as condições operacionais e composição obtidas para a solução alcoólica obtida.

Tabela 30 - Condições operacionais da corrente *Produtos* -R2

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura °C	250
Pressão (bar)	26
Vazão (kmol/h)	751,1
Vazão de Etanol (kmol/h)	$7,36 \cdot 10^{-10}$

Tabela 31 - Composição molar da corrente *Produtos* -R2

<i>Composição molar Produtos</i>	<i>Valor (%)</i>
Metano	49,86
CO ₂	16,71
O ₂	0,00
H ₂ O	33,15
Etano	0,00
Propano	0,00
CO	0,00
H ₂	0,28
N ₂	0,00
Etanol	0,00

Tabela 32 - Condições operacionais da *Solução alcoólica* –R2

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura °C	25
Pressão (bar)	26
Vazão (kmol/h)	248,9
Vazão de Etanol (kmol/h)	$1,14 \cdot 10^{-10}$

Tabela 33 - Composição molar da *Solução alcoólica* –R2

<i>Composição molar da Solução Alcoólica</i>	<i>Valor (%)</i>
Metano	0,00
CO ₂	0,27
O ₂	0,00
H ₂ O	99,73
Etano	0,00
Propano	0,00
CO	0,00
H ₂	0,00
N ₂	0,00
Etanol	0,00

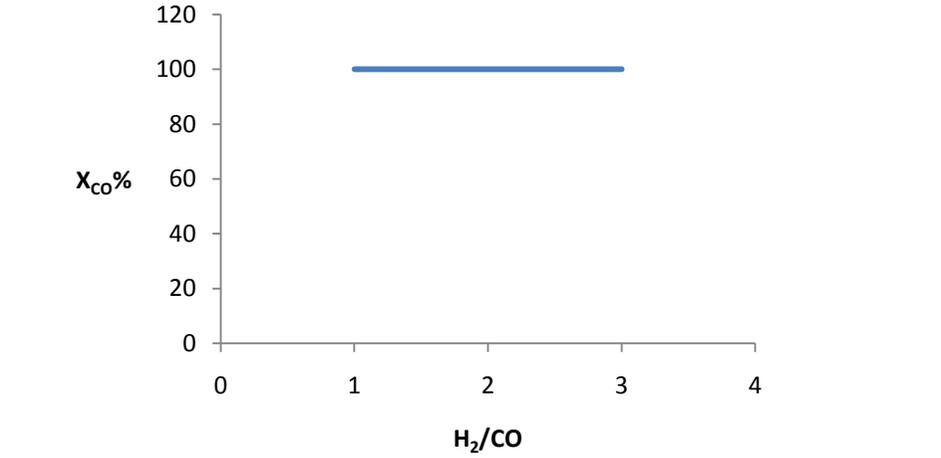
Na descrição dos resultados 2 (R2) foi considerado no reator de equilíbrio as reações de hidrogenação do CO, reação de *gas shift* e metanação. A conversão global de CO (reagente limitante) foi de 100% e a de H₂ de 99,79%. Para a reação de hidrogenação a conversão de CO foi próximo de 0%, a de *gas shift* foi de 25,10% e de metanação foi de 74,90%.

Como descrito pelas Figuras 30 e 31, as reações de *gas shift* e metanação diminuem a produção de etanol em virtude de parte do CO sofrer reação com a água para produzir H₂ e CO₂ e principalmente metano diminuindo desta vez de forma bastante significativa a seletividade com a geração de etanol. Sendo possível identificar que com a produção de metano, a geração de etanol é quase nula (Figuras 32 e 33).

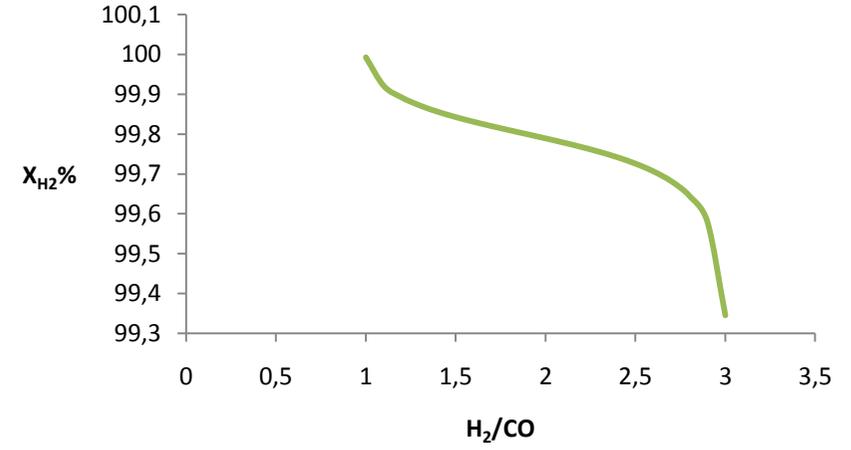
A análise de sensibilidade é descrita nas Figuras 33, 34 e 35 onde os resultados obtidos pelos experimentos realizados sobre a reforma catalítica estão demonstrados por perfis gráficos que apresentam respectivamente a influência da razão de H₂/CO, temperatura e pressão nas características operacionais do processo, como a conversão de CO, conversão de H₂, gasto energético e vazão de etanol gerada na solução alcoólica obtida com o desenvolvimento do

processo. Um detalhe que nesta fase ocorre à participação da metanação na reforma catalítica, que é bastante influente na análise do processo.

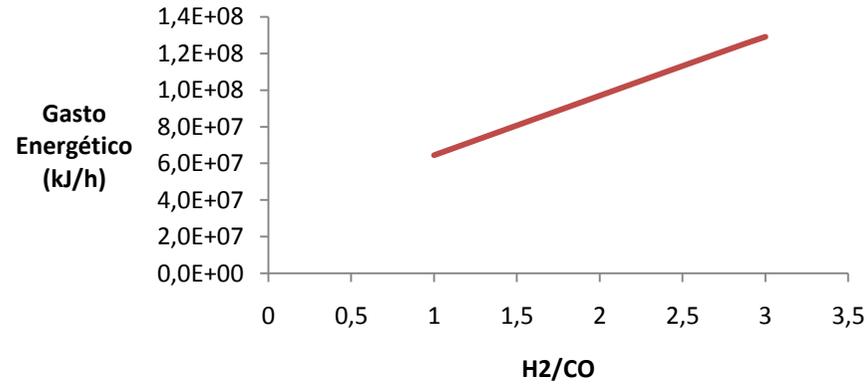
REFORMA CATALÍTICA - EXPERIMENTO 10 - Influência da razão H₂/CO no Processo



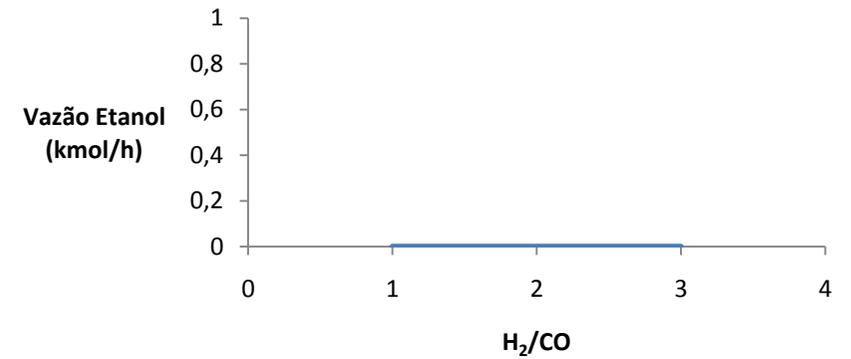
a)



b)



c)



d)

Figura 33 - Reforma Catalítica (Experimento 10)

Considerando-se influência da metanação na reação de síntese de etanol mais a reação de *gas shift*, de acordo com a Figura 33(a), um aumento na razão H_2/CO não gera nenhum aumento da conversão CO, pois ele é consumido de imediato para a formação de metano.

Já com o aumento de H_2 , sua conversão tende a uma leve diminuição devido a sua maior quantidade na reação e devido a presença da reação de *gas shift* que incentiva sua formação. (Figura 33 (b)).

Conforme os estudos feitos por GONG *et al.* (2012) e SPIVEY *et al.* (2007), os resultados obtidos referente ao aumento da razão H_2/CO , aumenta o gasto energético, já que mais uma vez uma grande quantidade de energia será despendida para o controle do reator devido as características exotérmicas das reações envolvidas (Figura 33 (c)).

Já a produção de etanol descrito na Figura 33 (d) sofre uma grande queda, somente traços de etanol são produzidos, pois sua formação é menos seletiva que a de metano quando este último é permitido a ocorrer. Enquanto traços de etanol são produzidos, foram gerados 374,50 kmol/h de metano em uma vazão de 751,1 kmol/h do total de produtos obtidos do reator de reforma catalítica. Tal fato incentiva o desenvolvimento de catalisadores que dificultem a produção de metano e um controle dos aspectos termodinâmicos que favoreça a geração de etanol.

De acordo com a literatura, o catalisador Rh junto a uma vasta gama de suportes vem obtendo resultados mais satisfatórios para reduzir a formação de metano e aumentar a produtividade na reação da reforma catalítica para a produção de etanol.

Conclui-se nesta etapa que a razão H_2/CO mantém sua influência sobre a reforma catalítica, mas devido a presença da metanação, a avaliação sobre a produção de etanol não é evidente, pois somente traços do álcool é produzido. Considerando as condições operacionais propostas no momento da construção do experimento e o modo de tratamento das reações químicas realizadas no ASPEN HYSYS, o experimento apresentou-se acordo com a literatura quando o processo permite a geração de metano.

REFORMA CATALÍTICA - EXPERIMENTO 11 - Influência Temperatura no Processo

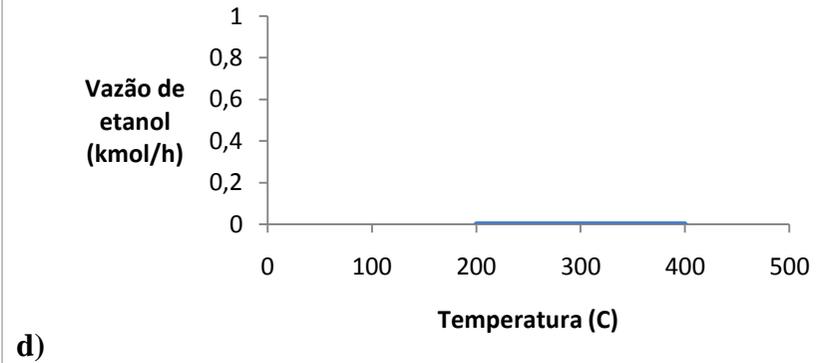
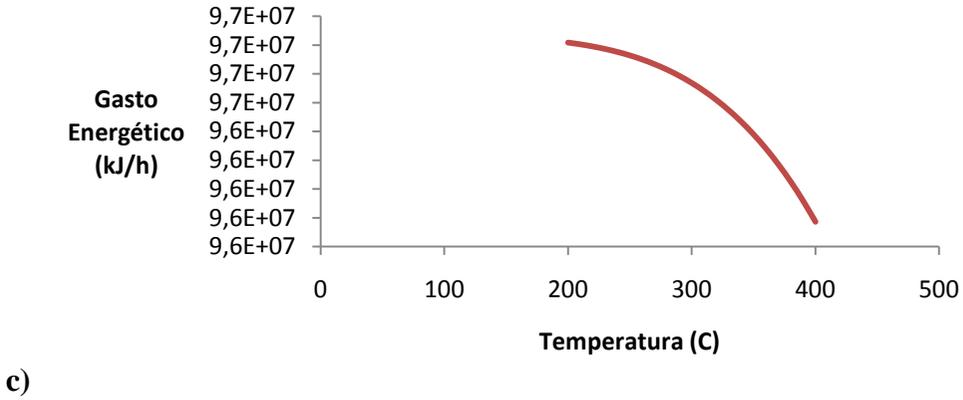
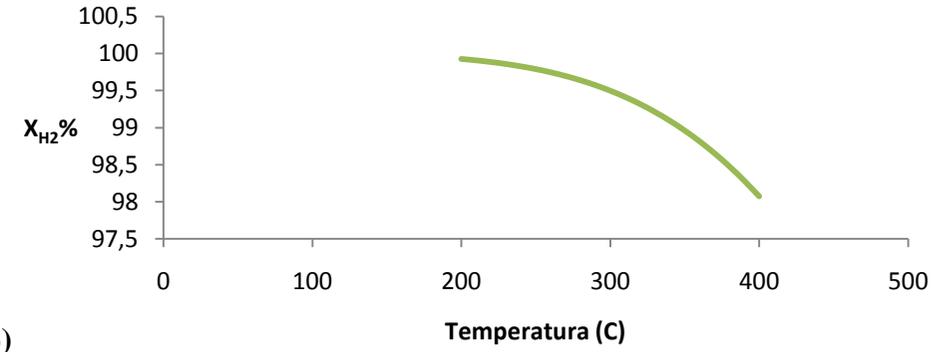
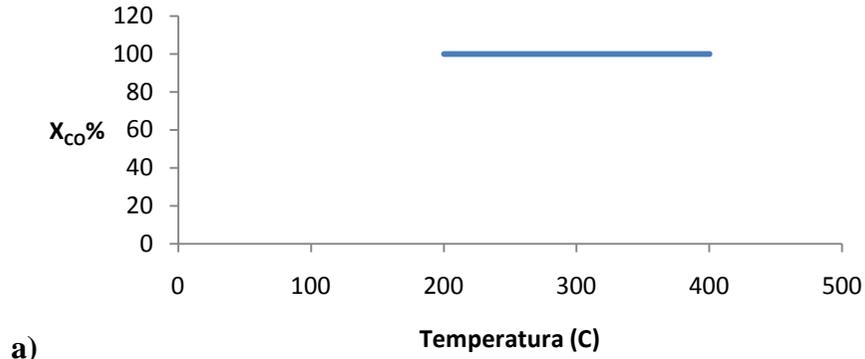


Figura 34 - Reforma Catalítica (Experimento 11)

A influência da temperatura na conversão de CO e H₂, de acordo com a Figura 34(a) e Figura 34 (b), evidência que com a reação de metanação influenciando o processo ocorre uma rápida conversão de CO. A conversão de H₂ sofre um leve declínio em decorrência da reação de *gas shift* conforme Gong *et al.* (2012) e Spivey *et al* (2007).

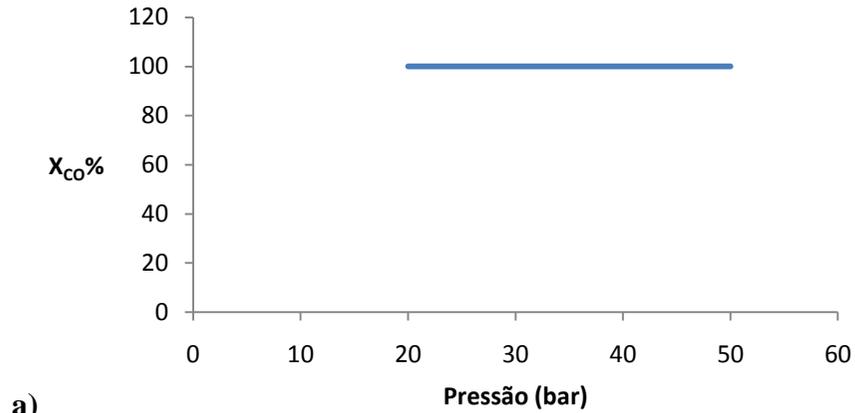
Nesta fase do experimento fica evidente a capacidade destrutiva que a reação de metanação apresenta ao participar da reforma catalítica, desordenando o processo, onde as altas conversões apresentadas para o CO não produzem etanol, mas metano.

Já conforme Gong *et al.* (2012), o perfil do gasto energético conforme a Figura 34 (c) tende a ser decrescente pois aumentando a temperatura diminui a eficácia das reações, o que diminui os gastos energéticos necessários para manter a temperatura sobre controle.

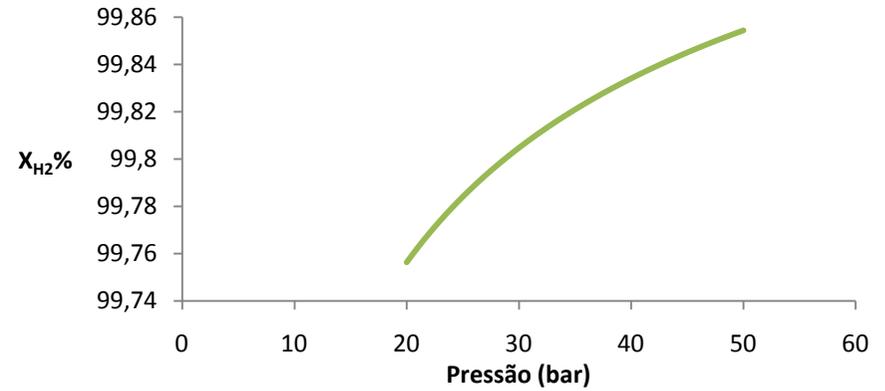
A produção de etanol descrita na Figura 34 (d) é nula, só traços da substância é presente como resultado das reações, algo não muito relevante devido à formação de metano ser mais seletiva.

Considerando objetivo proposto, a influência da temperatura no experimento da reforma catalítica, considerando as correntes de entrada, reações conduzidas pela minimização da energia de gibbs e a presença da reação de metanação, a temperatura pouco influência na produção de etanol. A reação de metanação mostrou-se bastante seletiva em uma ampla faixa de temperatura, que está de acordo com o esperado pela literatura científica, demonstrando que diante da metanação um estudo sobre os efeitos da temperatura na geração não é muito significativo, já que somente traços do álcool é produzido.

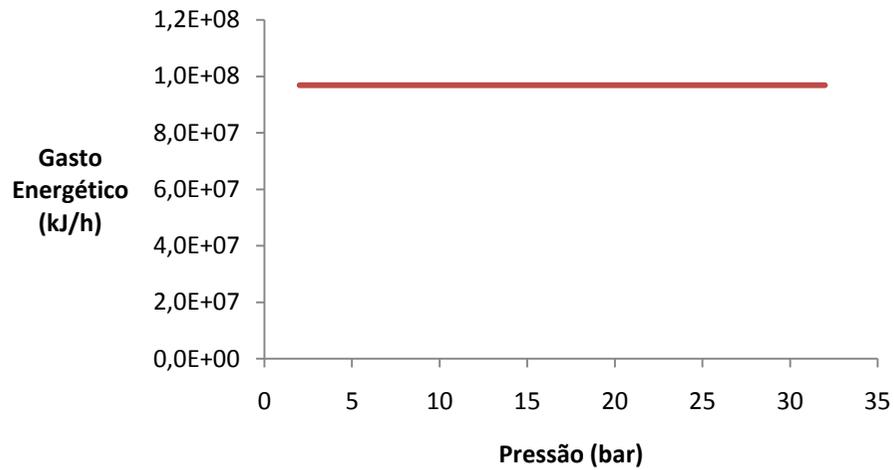
REFORMA CATALÍTICA - EXPERIMENTO 12 - Influência Pressão no Processo



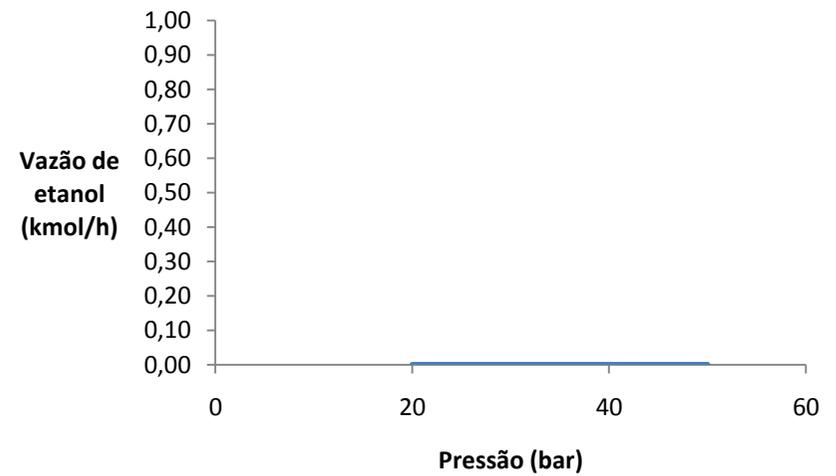
a)



b)



c)



d)

Figura 35 - Reforma Catalítica (Experimento 12)

A influência da pressão na reforma catalítica é em geral muito pouca para alguns fatores, variando a pressão como descrito na Figura 35(a) e na Figura 35 (b) acima, mais uma vez muito pouco se altera na conversão de CO e H₂, o que confirma a literatura, como por exemplo o descrito por Calais (2011) e Gao (2010), entretanto essa pouca mudança não necessariamente é benéfica já que a formação do metano é a reação que é mais seletiva para este caso.

Quanto aos resultados referentes ao gasto energético (Figura 35 (c)) e a vazão de etanol gerada (Figura 35 (d)), observa-se uma participação nula na formação de etanol, já que metano é mais seletivo e o gasto energético permanece aproximadamente constante, já que com a reação de metanação no processo muito pouco a pressão poderia influir no deslocamento químico dos reagentes alterando o resultados nos produtos, conclusão que é esperado conforme a literatura.

Os resultados demonstram que a variação da pressão, diante da presença da reação de metanação, pouco influi na produção de etanol, apresentando similiaridades quanto as variáveis críticas como a razão H₂/CO e a temperatura. Logo pouco pode-se argüir quanto a influência da pressão no processo. De acordo com o experimento referente à presença da reação de metanação, inclusive nas considerações operacionais impostas no experimento (o método de resolução das reações e condições operacionais de entrada), os resultados apresentaram-se conforme os limites teóricos descritos pela literatura científica.

4.3.3 Processo 3- Resultados 3 (R3)

Nos resultados desenvolvidos como R3 (Resultados 3) é avaliado somente a hidrogenação do CO da reforma catalítica Nas Tabelas 34 e 35 tem-se os resultados obtidos para a corrente *Produtos* e nas Tabelas 36 e 37, os resultados obtidos para a solução alcoólica propriamente dita.

Tabela 34- Condições operacionais da corrente *Produtos* –R3

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura °C	250
Pressão (bar)	26
Vazão (kmol/h)	528
Vazão Etanol (kmol/h)	242,99

Tabela 35- Composição molar da corrente *Produtos* –R3

<i>Composição molar Produtos</i>	<i>Valor (%)</i>
Metano	0,00
CO ₂	0,00
O ₂	0,00
H ₂ O	46,02
Etano	0,00
Propano	0,00
CO	2,66
H ₂	5,31
N ₂	0,00
Etanol	46,02

Tabela 36- Condições operacionais da *Solução alcoólica* –R3

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura °C	25
Pressão (bar)	26
Vazão (kmol/h)	487,00
Vazão Etanol (kmol/h)	242,86

Tabela 37 - Composição molar da *Solução alcoólica* –R3

<i>Composição molar da Solução Alcoólica</i>	<i>Valor (%)</i>
Metano	0,00
CO ₂	0,00
O ₂	0,00
H ₂ O	49,88
Etano	0,00
Propano	0,00
CO	0,12
H ₂	0,13
N ₂	0,00
Etanol	49,87

Na descrição dos resultados 3 (R3), foi considerado no reator de equilíbrio somente a reação de hidrogenação do CO. A conversão de CO global (reagente limitante) foi de 97,20% e a de H₂ de 97,20% considerando que as reações de metanação e gás shift não estiveram presentes.

Como descrito pelas Tabelas 34 e 35, se for possível minimizar as reações de *gas shift* e a de metanação, a produção de etanol se torna extremamente significativa, gerando uma concentração de etanol de 46,02% e aumentando (Tabelas 36 e 37), quando parte dos reagentes e o excesso de água é retirado no *Destilador*, confirmando mais uma vez a literatura e incentivando a geração de catalisadores mais eficientes que possam minimizar a reação de metanação e a de *gas shift* conforme Calais (2011) e Gong *et al* (2012).

A análise de sensibilidade é descrita nas Figuras 36, 37 e 38 onde os resultados obtidos pelos experimentos realizados sobre a reforma catalítica estão demonstrados por perfis gráficos que apresentam respectivamente a influência da razão de H₂/CO, temperatura e pressão nas características operacionais do processo, como a conversão de CO, conversão de H₂, gasto energético e vazão de etanol gerada na solução alcoólica obtida com o desenvolvimento do processo, considerando nesta fase somente a hidrogenação do CO, sem reações adicionais.

REFORMA CATALÍTICA - EXPERIMENTO 13 – Influência da razão H₂/CO no Processo

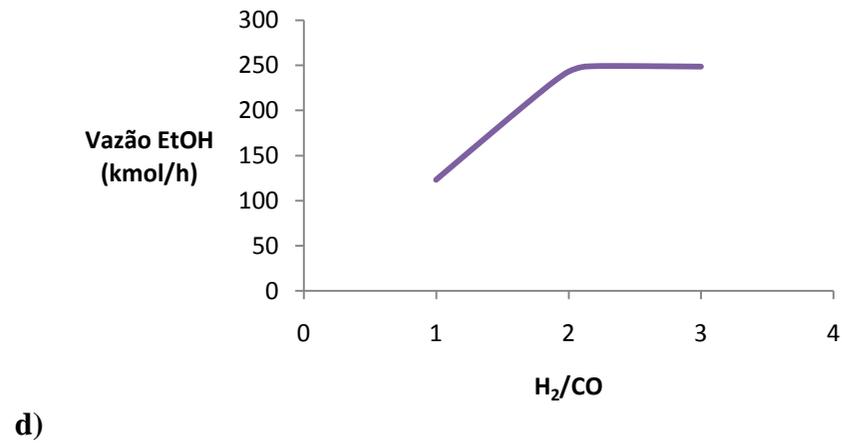
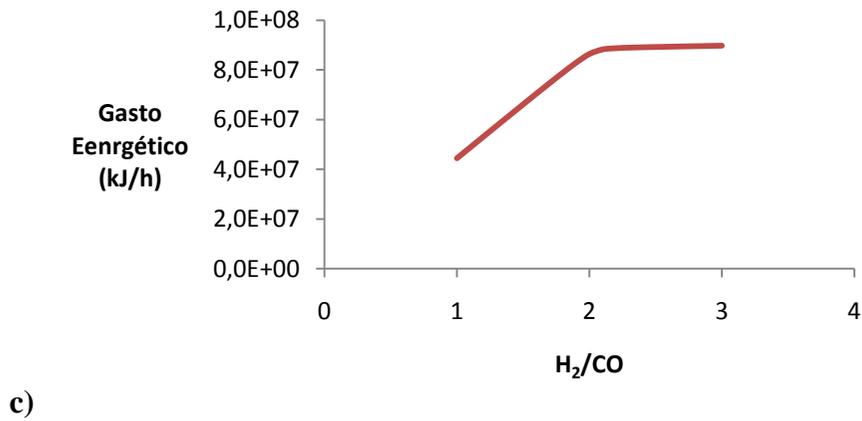
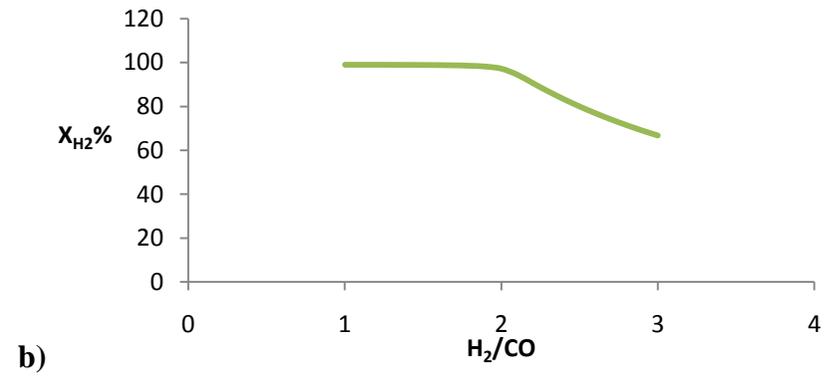
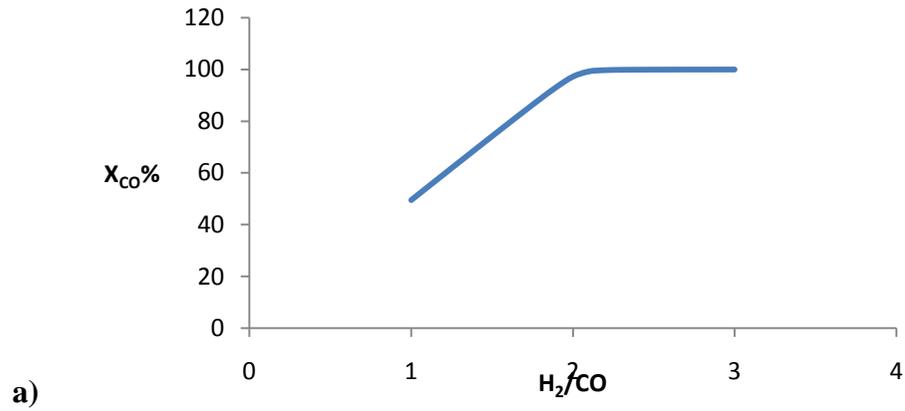


Figura 36- Reforma Catalítica (Experimento13)

Conforme a Figura 36 (a) e Figura 36(b), considerando somente a reação de síntese de etanol (hidrogenação de CO) um aumento na razão H_2/CO permite um aumento rápido na conversão de CO, pois ele é o reagente limitante, por outro lado com o aumento de H_2 , a conversão de hidrogênio diminuiu na reação confirmando aspectos da literatura. Um detalhe adicional é que a queda na conversão de H_2 é pequena, comparada caso o processo apresentasse a reação de metanação.

Na Figura 36(c), um aumento da razão H_2/CO , aumenta o gasto energético, já que mais energia será despendida para controlar as reações exotérmicas envolvidas e quanto à produção de etanol (Figura 36(d)), ocorre um rápido aumento chegando a se estabilizar próximo a razão H_2/CO que gira ao redor de 2 que por Gao (2010) é considerada como ideal para o processo.

Conclui-se nesta etapa que a razão H_2/CO tem uma influência muito significativa, quando somente é considerada a reação de hidrogenação de CO, contribuindo em uma alta produção de etanol e pouca produção de H_2 . As condições operacionais propostas no momento da construção do experimento e também na forma de tratamento das reações químicas realizadas no ASPEN HYSYS por meio da minimização de energia de gibbs, garantem que se for possível minimizar as reações colaterais de *gas shift* e metanação é possível produzir etanol a vazões consideráveis com apelo econômico.

REFORMA CATALÍTICA - EXPERIMENTO 14 – Influência da Temperatura no Processo

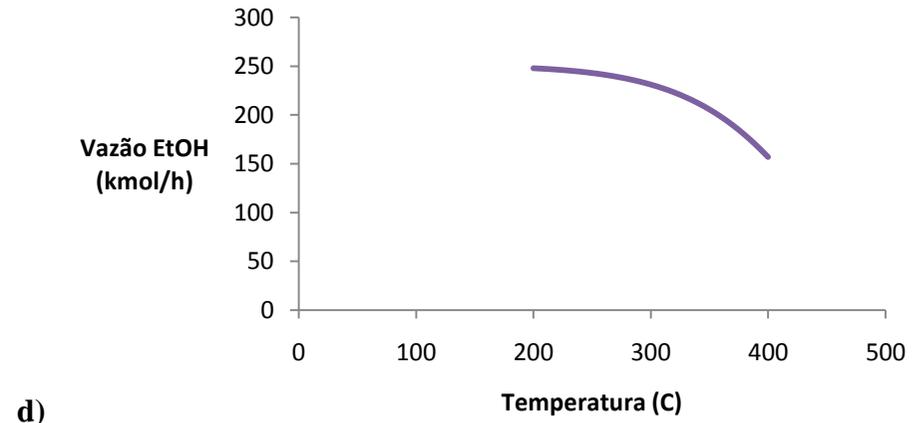
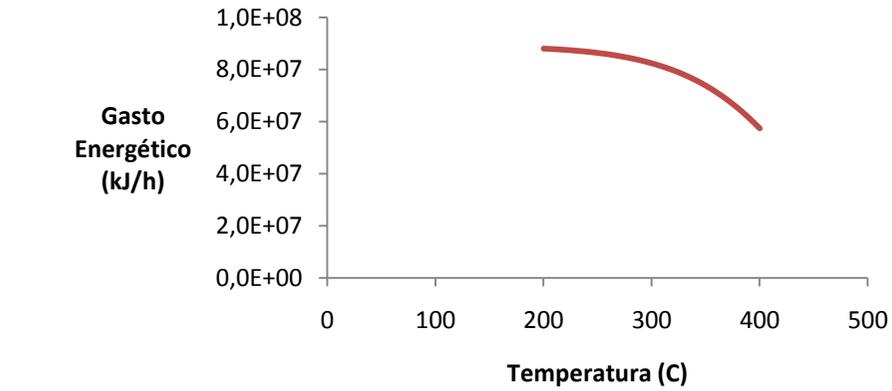
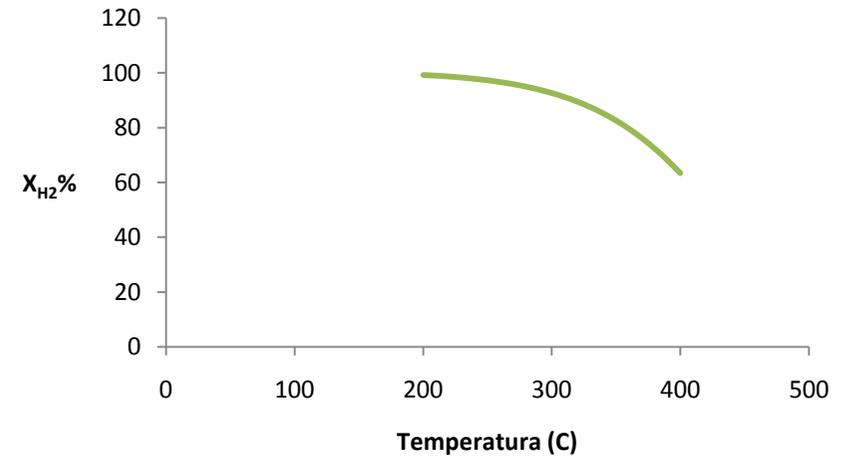
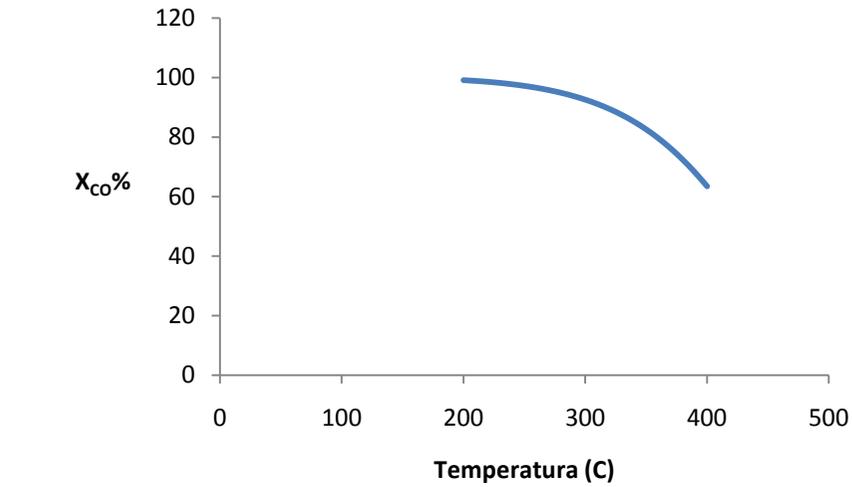


Figura 37- Reforma Catalítica (Experimento 14)

Na Figura 37 seguem estudos de comportamento da influência da temperatura no processo da reforma catalítica considerando somente a hidrogenação de CO na reforma catalítica.

Conforme Gong *et al.* (2012), a influência da temperatura na conversão de CO e H₂ mostra mais uma vez que como as reações envolvidas no processo são exotérmicas quanto maior a temperatura menor a conversão e considerando somente a hidrogenação de CO o comportamento fica mais evidente (Figura 37(a) e Figura 37(b)).

De acordo com a literatura o gasto energético tende a reduzir em decorrência, já que aumentando a temperatura, ocorre diminuição como dito anteriormente da eficácia das reações em acontecer, o que diminui os gastos energéticos necessários a manter a temperatura sobre controle. A diminuição da vazão molar de etanol fica evidente que no decorrer do aumento da temperatura, a reação de síntese de etanol (hidrogenação de CO) deslocou a reação para diminuição da formação de produtos e manteve parte dos reagentes sem serem consumidos (Figura 37(c) e Figura 37(d)).

Considerando objetivo proposto, a influência da temperatura no experimento da reforma catalítica, mostrou de forma muito intensa e evidente, pois somente foi contribuiu com o processo a hidrogenação de CO, e onde dentro dos limites teóricos, os resultados obtidos estiveram de acordo com o esperado pela literatura científica, demonstrando a necessidade de desenvolvimento de catalisadores que atuem de forma a anular ou minimizar a influência das reações de metanação e *gas shift* com o objetivo de produzir mais etanol.

REFORMA CATALÍTICA - EXPERIMENTO 15 – Influência da Pressão no Processo

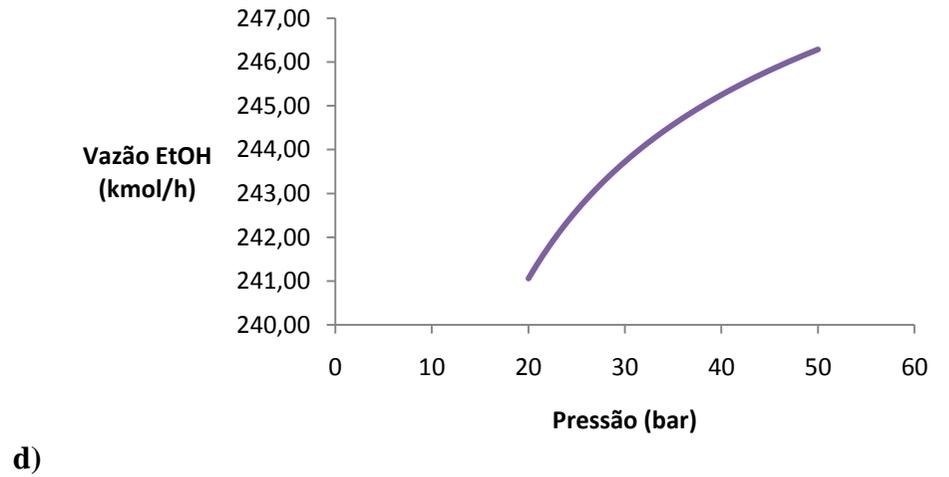
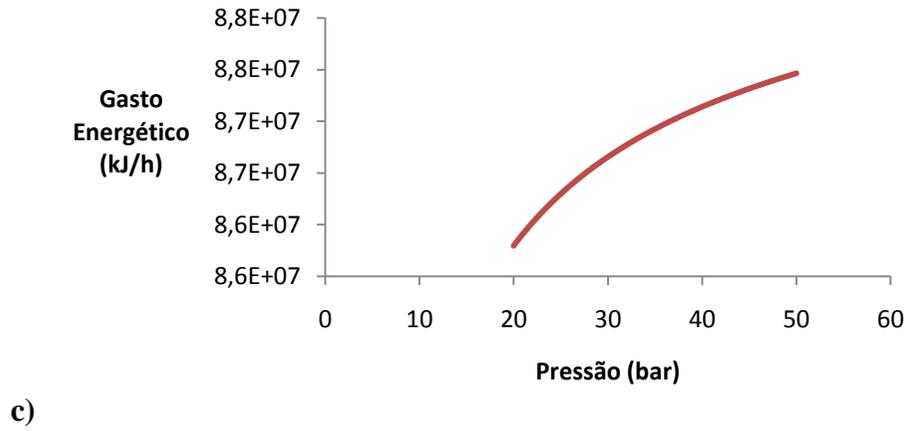
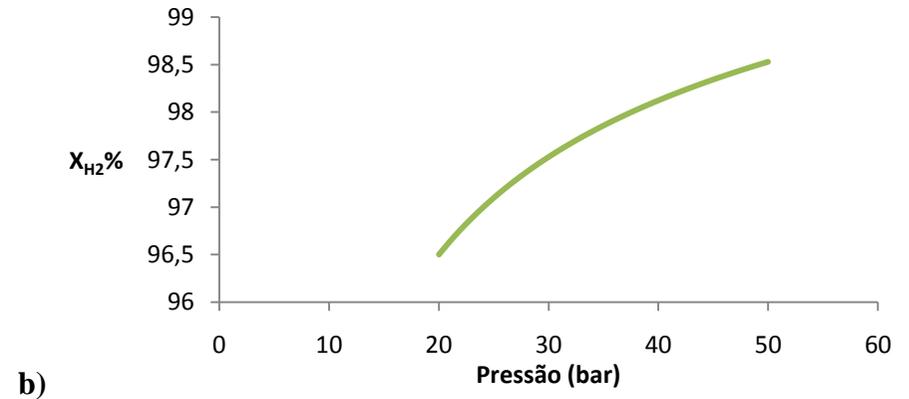
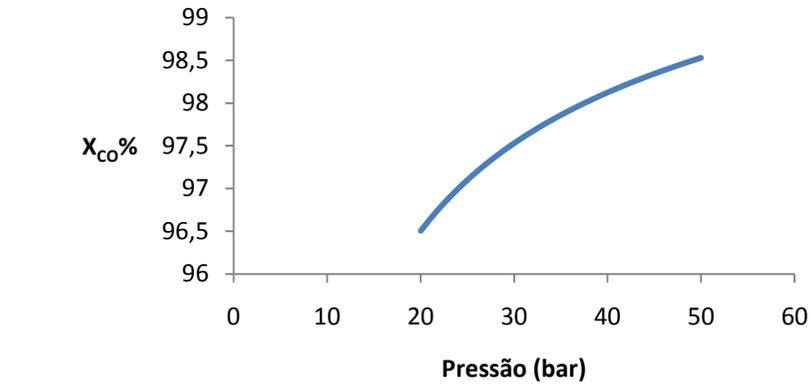


Figura 38- Reforma Catalítica (Experimento 15)

Na Figura 38 seguem estudos de comportamento da influência da pressão no processo da reforma catalítica considerando somente a hidrogenação de CO na reforma catalítica.

A influência da pressão na reforma catalítica continua sendo muito pouca na conversão de CO e H₂, o que confirma a literatura, entretanto a evidência de sua influência apresenta-se de forma mais nítida por não ocorrer reações paralelas. Devido a tal fato, no decorrer do aumento da pressão as conversões aumentam de forma menos acentuada (Figura 38 (a) e Figura 38 (b)).

Os resultados referentes ao gasto energético e a vazão de etanol mostra como discutido anteriormente que hidrogenação de CO é favorecida de forma menos acentuada devido a pouca influência que a pressão exerce, logo no decorrer do aumento da pressão, um pouco mais de etanol é formado, aumentando pouco os gastos com energia o que é comprovado pela literatura (Figura 38 (c) e Figura 38 (d))

Os resultados demonstram que as pressões maiores podem influenciar pouco as reações de síntese de etanol, mas geram aumento dos gastos energéticos, sendo necessária uma avaliação técnica sobre quais reatores são mais aptos a operar com elevadas pressões e dentro do contexto e objetivo ao qual se aplica a reforma catalítica, identificar se os ganhos de produção são significativos e viáveis economicamente. De acordo com o experimento desenvolvido inclusive nas considerações operacionais impostas no experimento, como o método de resolução das reações e condições operacionais de entrada, os resultados apresentaram-se conforme os limites teóricos descritos pela literatura científica.

4.4 PROCESSO 4 - GASEIFICAÇÃO

As características do gás de síntese que foram produzidas via gaseificação estão demonstradas abaixo nas Tabelas 38 e 39 e após tratamento retirando resíduos nas Tabelas 40 e 41.

Tabela 38- Condições operacionais da corrente *Produtos*

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (°C)	650
Pressão (kPa)	93,33
Fluxo mássico (kgmol/h)	5,65

Tabela 39- Composição molar da corrente *Produtos*

<i>Composição molar do gás de síntese</i>	<i>Valor (%)</i>
Metano	2,86
CO ₂	12,36
CO	25,03
Carbono	0,00
H ₂	28,94
Etano	0,00
Propano	0,00
N ₂	23,94
n-butano	0,00
i-butano	0,00
i-pentano	0,00
n-pentano	0,00
n-hexano	0,00
n-heptano	0,00
O ₂	0,00
H ₂ O	6,85
Etanol	0,00
Amônia	0,01
H ₂ S	0,01
Enxofre Rômbico	0,00
Cl ₂	0,00

Tabela 40- Condições operacionais do gás de síntese

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (°C)	50,01
Pressão (kPa)	93,33
Fluxo mássico (kgmol/h)	5,49

Tabela 41 - Composição molar do gás de síntese

<i>Composição molar do gás de síntese</i>	<i>Valor (%)</i>
Metano	0,00
CO ₂	12,72
CO	25,77
Carbono	0,00
H ₂	29,80
Etano	0,00
Propano	0,00
N ₂	24,65
n-butano	0,00
i-butano	0,00
i-pentano	0,00
n-pentano	0,00
n-hexano	0,00
n-heptano	0,00
O ₂	0,00
H ₂ O	7,06
Etanol	0,00
Amônia	0,00
H ₂ S	0,00
Enxofre Rômbico	0,00
Cl ₂	0,00

Na simulação da gaseificação os resultados obtidos incluíram uma conversão do carbono de 100%, considerando as simplificações feitas de não considerar a formação de depósitos. O consumo energético foi de $3,13 \cdot 10^5$ kJ/h e a razão de H₂/CO do gás de síntese foi

de 1,156 , e após tratamento mantendo o valor de 1,156, próxima do ideal nas reações de gaseificação e podendo já ser usado em uma vasta gama de processos, conforme descreve a literatura.

Como observado na Tabela 39, o teor de carbono presente no bagaço da cana gera uma vasta gama de produtos entre eles o metano que pode ser recuperado, como feito no *Separador*, para ser reaproveitado como energia. Os resultados obtidos garantem e confirma a literatura, que a forma de simular e modelar a biomassa por meio da minimização de gibbs garante em termos de resultados uma proximidade muito alta com o obtido em unidades reais quanto ao bagaço da cana.

A análise de sensibilidade é descrita nas Figuras 39 e 40 onde os resultados obtidos pelos experimentos realizados sobre a gaseificação demonstram por perfis gráficos a influência da temperatura e pressão nas características operacionais do processo, como a composição do gás de síntese gerado e da razão H_2/CO obtida.

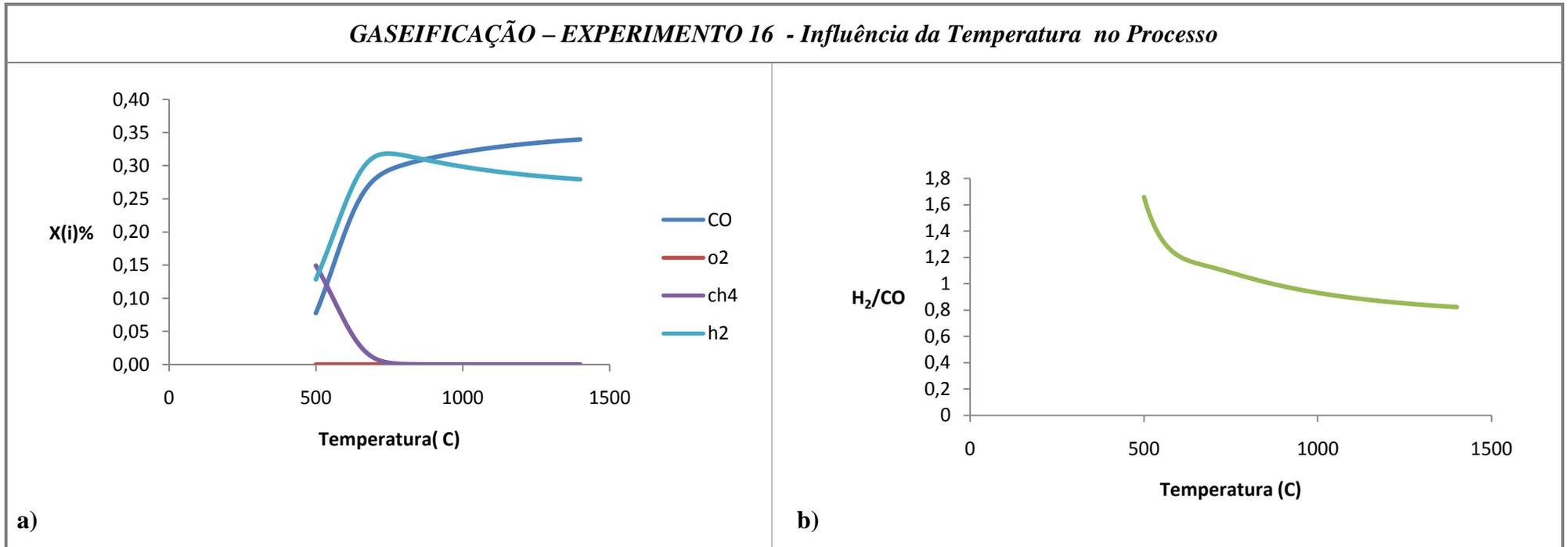


Figura 39- Gaseificação (Experimento 16)

Na gaseificação conforme os trabalhos de Castro (2009) e atualizados com base no trabalho de Edreis (2016), a Figura 39 demonstra que o aumento de temperatura tende a aumentar a concentração de CO devido a reação de *Boudoard* (Equação 2.21) além da reação do carbono com a água (Equação 2.22), mas diminui a quantidade de H₂, que inicialmente é produzida devido a reação do carbono com a água (Equação 2.22) e da reação de metano com água (Equação 2.23).

A quantidade de H₂ diminui logo após sua produção por razão da reação de *gas shift* do monóxido de carbono, sendo esta reação exotérmica (Equação 2.24). Tal fato explica a menor razão de H₂/CO no decorrer do aumento da temperatura.

Os resultados descritos na Figura 39 também demonstram o que se espera da gaseificação da biomassa quanto aos principais componentes químicos básicos que são obtidos via o bagaço da cana como escrito por Mckendry (2002) e referenciados por Castro (2009), e Ramzan *et al.* (2001).

É concluído desta etapa que a temperatura influencia de forma acentuada a produção e a composição do gás de síntese produzido e por ser a gaseificação um processo em que ocorrem múltiplas reações, tanto endotérmicas como exotérmicas, os resultados implicam o condicionamento da produção do gás síntese via refrigeração e para uma produção específica de algum petroquímico ou combustível, o uso de um reator específico para a faixa de temperatura a ser aplicada, torna-se fundamental.

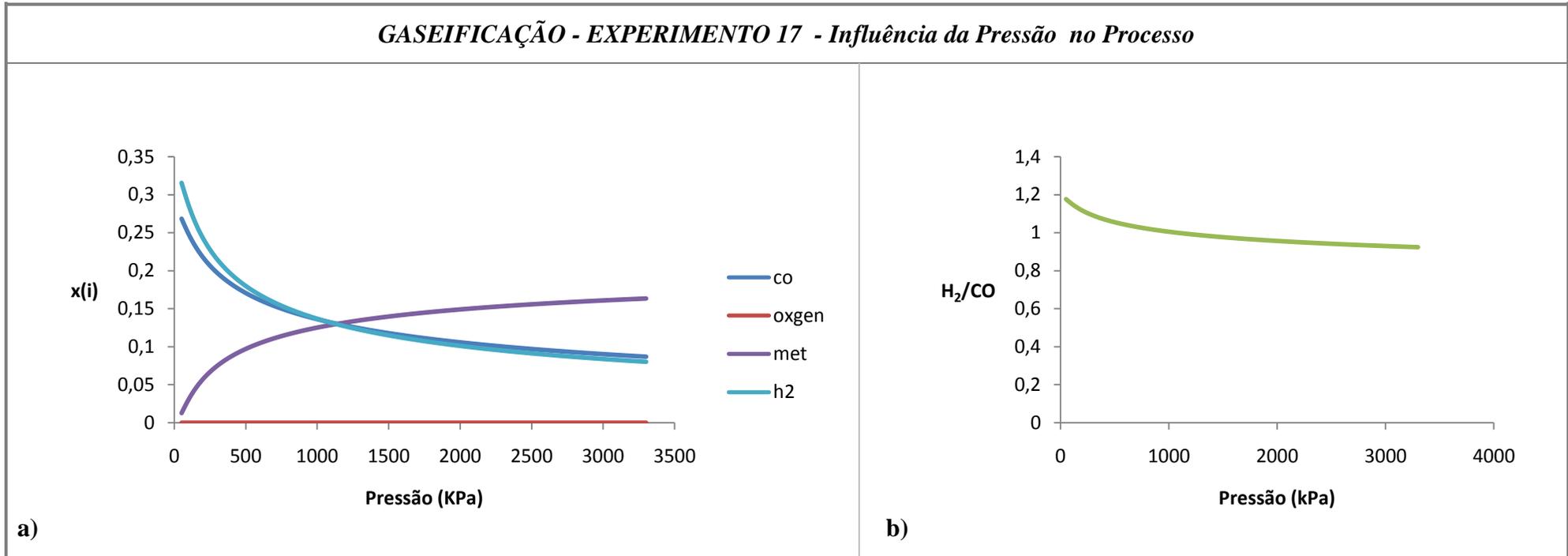


Figura 40 – Gaseificação (Experimento 17)

De acordo com a Figura 40, com o aumento de pressão a concentração de CO sofre uma diminuição devido a reação de *Boudoard* (Equação. 2.21) que desloca a reação para a formação de carbono, e também diminui a quantidade de H₂ pelas reações de *gas shift* do carbono e da reação do CO com H₂ gerando metano e água (Equação. 2.23). O metano é o componente que sofre favorecimento devido à reação da metanação entre o CO e o H₂. Tais fatos explicam também as menores razões obtidas de H₂/CO conforme Ramzan *et al.* (2001) e Edreis (2016).

É concluído desta etapa que a pressão influencia a produção e a composição do gás de síntese produzido e por ser a gaseificação um processo em que ocorrem múltiplas reações, envolvendo compostos químicos na forma de gases e ocorrer o processo em temperaturas elevadas, a pressão é uma variável crítica que passa a ser definida na operação a partir do tipo de gaseificador a ser escolhido e da composição de gás de síntese que é estabelecido como objetivo a ser alcançado.

4.5 UNIDADE INDUSTRIAL 1

No desenvolvimento da Unidade Industrial 1 os resultados são representados por setores, facilitando a compreensão dos objetivos do processo e seu comportamento por meio da integração dos processos. Nas Tabelas 42 e 43 estão demonstrados os resultados obtidos referentes a produção do gás de síntese (GS) aplicado a geração de H₂ e Etanol.

Tabela 42 - Resultados obtidos na geração de gás de síntese por unidade de reforma seca (DRM) e reforma a vapor (SRM)

<i>Geração de GS</i>	<i>Vazão kmol/h (GS)</i>	<i>Razão H₂/CO</i>	<i>X_{CH₄}(%)</i>	<i>Temperatura (C)</i>	<i>Pressão (bar)</i>	<i>Gasto energético (kJ/h)</i>
DRM (GS1)	2658	0,54	37,09	750	26	1,65.10 ⁸
SRM (GS2)	5094	4,63	89,87	900	26	4,06.10 ⁸

Tabela 43- Resultados obtidos na geração de gás de síntese por meio da gaseificação

<i>Geração de GS</i>	<i>Vazão kmol/h (GS)</i>	<i>Razão H₂/CO</i>	<i>X_c(%)</i>	<i>Temperatura (C)</i>	<i>Pressão (kPa)</i>	<i>Gasto energético (kJ/h)</i>
Gaseificação (Produtos)	5,73	1,16	100	650	93,33	1,696. 10 ⁵
Gaseificação (GS3)	5,73	1,16	100	400	26bar *	6,450.10 ⁴

Os resultados obtidos de acordo com as Tabelas 42 e 43 seguem de acordo com os experimentos computacionais realizados com as unidades de forma isolada e discutida com base na literatura científica, obtendo na avaliação global da Unidade Industrial 1 valores satisfatórios a nível industrial.

Um detalhe adicional fica por conta da reforma seca que ficou com uma razão H₂/CO de gás de síntese menor que 1, devido a temperatura de reação usada para o tipo de gás natural escolhido ser mais branda.

Nas Tabelas 44 e 45, como resultado ao se misturar os três tipos de gás de síntese (GS1,GS2,GS3), é obtido a corrente *GS Total*. Depois a corrente *GS Total* sofre um pré-tratamento visando a produção da primeira corrente do H₂ Industrial e após resfriamento da corrente em uma nova corrente de gás de síntese definida como *Gs Processo 2* a ser utilizado na reforma catalítica.

Tabela 44- Correntes *Gs Total* e *Gs Processo 2*

Condições Operacionais	Gs Total	Gs Processo 2
	Valor	Valor
Temperatura (C)	839,4	100
Pressão (bar)	26	26
Vazão (kmol/h)	7758	7449
Razão H ₂ /CO	2,16	1,95

Tabela 45- Condições operacionais da corrente *H2-1*

Condições Operacionais	Valor
Temperatura (C)	50,24
Pressão (bar)	26
Vazão (kmol/h)	308,2
Vazão (kg/h)	621,4

De acordo com os resultados referentes às Tabelas 44 e 45 é obtido um gás de síntese adequado a produção de etanol, já que o gás de síntese (*Gs Processo 2*) apresenta uma razão de 1,95 próxima a 2 e pré aquecido. Quanto à produção da primeira quantidade de H₂ industrial na Tabela 45 é possível destacar a grande quantidade obtida, o que confirma a literatura e o processo da reforma a vapor discutido na execução do Processo 2 (Seção 4.2), pois a contribuição da reforma a vapor a sua produção é significativa devido a alta razão H₂/CO.

Na fase de processamento do gás de síntese na reforma catalítica, a reação operou a uma temperatura de 250°C, resultando na corrente *Síntese* com as seguintes condições na Tabela 46.

Tabela 46- Condições operacionais da corrente *Síntese*

<i>Condições Operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (C)	250
Pressão (bar)	26
Vazão (kmol/h)	5408
Vazão (kg/h)	125500
% molar de EtOH	9,43
Vazão de EtOH (kmol/h)	510,42
Vazão de EtOH (kg/h)	23515

Nesta fase de processamento da geração de Etanol (Tabela 46), presumiu-se por meio das condições térmicas aplicadas uma geração ínfima de metano, que como previamente discutido anula geração de etanol, por ser mais seletivo na produção, com isso neste trabalho supõe-se as reações conduzidas via minimização de gibbs, estava em funcionamento com o uso de catalisadores a base de Rh como catalisador, entretanto foi mantido a reação de *gas shift* em decorrência dela manter-se para uma vasta gama de catalisadores aplicados em processos industriais.

Segundo a metodologia os resultados referentes à reforma catalítica prosseguiu conforme o discutido com referência ao estudo realizado na unidade de reforma catalítica (Seção 4.3) e o objetivo do trabalho pode prosseguir, pois foi obtido uma conversão de 71,65% de CO voltada a produção de etanol e de 27,80% de CO em decorrência da reação de *gas shift*.

Após o pré tratamento da corrente *Síntese* para a retirada da segunda parte de H₂ Industrial (*H2-2*) e da solução alcoólica na unidade *Separador (Sol. Alcoólica 1)*, foi obtido as seguintes condições para o *H2-2* industrial e a solução alcoólica (Tabelas 47 e 48).

Tabela 47- Condições operacionais da corrente *H2-2*

<i>Condições Operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (C)	30,17
Pressão (kPa)	101.3
Vazão (kmol/h)	1129
Vazão (kg/h)	2275

Tabela 48 - Condições operacionais da corrente *Sol. Alcoólica 1*

<i>Condições Operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (C)	34,71
Pressão (kPa)	101,3
Vazão (kmol/h)	3631
Vazão (kg/h)	112800
Vazão de EtOH (kmol/h)	510,42
Vazão de EtOH (kg/h)	23515
%Molar de EtOH	14,05
%Fração Volumétrica de EtOH	21,3

Nas Tabelas 47 e 48, devido à reação de *gas de shift* na reforma catalítica e de parte do H₂ ainda remanescente desde a geração do gás de síntese, obteve-se mais H₂ (*H2-2*), o que possibilitou uma produção de H₂ produtiva o suficiente para ser aplicada a níveis comerciais.

Já a solução alcoólica obtida apresentou uma percentagem em volume superior ao obtido por meios fermentativos (8,5% v/v EtOH é o padrão para a fermentação), o que possibilitou uma produção superior em qualidade considerando o processo ser inteiramente construído com base em critérios termodinâmicos e de equilíbrio químico buscando uma avaliação preliminar do funcionamento da unidade industrial.

A corrente de H₂ (*Industrial H2*) final resultou nas condições descritas na Tabela 49:

Tabela 49 - Condições operacionais da produção total de H₂

<i>Condições Operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (C)	34,50
Pressão (kPa)	101.3
Vazão (kmol/h)	1437
Vazão (kg/h)	2896

A produção de H₂ industrial obtida com a mistura das correntes H₂-1 e H₂-2 (Tabela 49), resultou numa produção industrial alta de H₂ com forte potencial econômico, mas para concluir a eficácia do procedimento em termos comerciais foi realizado nas seções seguintes a viabilidade econômica do projeto.

4.6 PROCESSOS FERMENTATIVOS (UNIDADE INDUSTRIAL 2)

No processo fermentativo o vinho apresentou as características descritas na Tabela 50.

Tabela 50 - Características do vinho

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valores</i>
Temperatura (°C)	94
Pressão (kPa)	101,3
Vazão (Ton/h)	425,3
Fração Volumétrica de etanol (%)	9,3

Após tratamento o vinho (*Vinho 2*) apresentou as seguintes características descritas na Tabela 51.

Tabela 51 - Características da corrente *Vinho2*

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valores</i>
Temperatura (°C)	94
Pressão (kPa)	101,3
Vazão (Ton/h)	371,4
Fração Volumétrica de etanol (%)	10

Os resultados descritos nas Tabelas 50 e 51 demonstram que o teor alcoólico de etanol no vinho foi superior aos 8,5% esperado em volume. Tal diferença é em decorrência ao uso de unidades lógicas operacionais do ASPEN HYSYS como *SET* e aplicação da unidade reciclo no processo.

Estas ferramentas (unidades lógicas) tiveram como objetivo diminuir as perdas de etanol que ocorre durante a fermentação conseguindo melhorar a qualidade do vinho. Quanto ao pé de cuba, este não apresentou o valor esperado de 28% em volume de células e sim de 0,17%, isto é justificado pelo por não termos dados reais de usinas e sim dados médios obtidos e estimados com base na literatura trabalhada o que dificultou determinar os valores reais de nutrientes e de ácido necessários a serem inseridos no tanque para o tratamento do Levedo.

4.7 UNIDADE INDUSTRIAL PETROQUÍMICA INTEGRADA (UIPI)

Na construção e avaliação preliminar da **Unidade Industrial Petroquímica Integrada (UIPI)**, constituído das unidades de reforma e podendo ser utilizado como suporte aos processos fermentativos, inicialmente é feito o aquecimento da corrente *Sol. Alcoolical*, onde ela é misturada com a corrente da fermentação (*Vinho 2*) gerando a solução alcoólica final (*Sol. Alcoolica Total*) para serem utilizada nas unidades de destilação. Na Tabela 52 é apresentado os resultados obtidos para a solução alcoólica final.

Tabela 52 - Condições operacionais da corrente *Sol. Alcoólica total*

<i>Condições Operacionais</i>	<i>Valor</i>
Temperatura (C)	88,25
Pressão (kPa)	101,3
Vazão (kmol/h)	23200
Vazão (kg/h)	483200
Vazão de EtOH (kmol/h)	1145
Vazão de EtOH (kg/h)	52750
%Molar de EtOH	4,935%
%Fração Volumetrica de EtOH	12,81

Os resultados descritos na Tabela 52 demonstram que o teor alcoólico em etanol na solução alcoólica manteve-se superior aos 8,5% v/v que é padrão para destilarias melhorando sua qualidade. Esta circunstância foi possível devido aos processos anteriores apresentarem a percentagem de etanol já em nível superior ao mínimo de qualidade. A alta vazão em massa de 52750 kg/h e a qualidade obtida garantiram um incentivo econômico da construção da unidade discutida neste trabalho, pois os critérios utilizados no processo diminuiram as perdas de etanol que eventualmente ocorre na reforma catalítica e nos processos fermentativos. Entretanto para garantir a viabilidade comercial foi feita a análise econômica do processo, visando avaliações e termos de lucro e custo do processo.

4.8 OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO GLOBAL

Com base no discutido na seção de metodologia, após a construção da **UIPI**, e das análises de sensibilidade realizadas nas unidades de reação, define-se as variáveis manipuladas e as funções objetivos que visam respectivamente, aumento na produtividade do etanol, do H₂ e a otimização econômica que garante a viabilidade comercial envolvendo tanto o lucro obtidos quanto os custos envolvidos.

4.8.1 Otimização Produtiva de Etanol

A primeira etapa de otimização consiste em aumentar a produtividade do etanol no processo. Neste caso considera-se prioritariamente a corrente *Sol. Alcoólica1*, pois a corrente *Vinho* permanece constante. Na Tabela 53 encontram-se as variáveis que foram manipuladas bem como a faixa de operação na busca da solução ótima e por fim os resultados obtidos pós-otimização. Nas Tabelas 54 e 55 observa-se o resultado da produção de etanol em comparação ao que se tinha anteriormente, destacando um incremento da produção e a vazão obtida para a corrente de H_2 que pode ser utilizada para a diversificação da matriz energética.

Tabela 53 - Conjunto de variáveis manipuladas e otimizadas.

<i>Variáveis manipuladas</i>	<i>Valores</i>	<i>Faixa de Operação</i>	<i>Variáveis Otimizadas</i>
Divisor 1 (Divisão do Gás Natural)	0.5	0,01-0,9	0,3473
Temperatura de Aquecimento do Gás Natural (GN11)	100	80-300	100
Temperatura de operação do Reator DRM	750	500-900	900
Temperatura da Vazão de CO ₂	100	80-300	100
Temperatura de Aquecimento do Gás Natural (GN22)	100	90-300	100
Temperatura da vazão de Água (H ₂ O 1-2)	100	80-300	100
Temperatura de operação do Reator SEM	900 C	500-1000	1000
Vazão Molar da água de gaseificação (H ₂ O- 2)	1	0.1-10	2,957
Temperatura da vazão de Água (H ₂ O 2-2)	345 C	100-600	345
Temperatura do Ar	25	20-100	34,98
Vazão Molar do Ar	1.802	0.1-10	0.1
Temperatura de operação da gaseificação	650	600-1200	649,7
Produção de H ₂ -1, por meio da razão do Separador 2	0.1	0.1-0.9	0,1
Temperatura de operação da Reforma catalítica	250	200-350	200
Temperatura de resfriamento dos produtos da reforma catalítica	25	20-100	20,21
Temperatura de Aquecimento da corrente <i>G_s</i> processo	100	100-300	100

Tabela 54 - Condições operacionais otimizadas de ETOH (corrente *Sol. Alcoólica 1*)

<i>Condições Operacionais</i>	<i>Valor</i>	<i>Valores Otimizados</i>
Temperatura (C)	34,71	26,06
Pressão (kPa)	101,3	101,3
Vazão (kmol/h)	3631	4293
Vazão (kg/h)	112800	120400
Vazão de EtOH (kmol/h)	510,42	832,78
Vazão de EtOH (kg/h)	23515	38366
% Molar de EtOH	14,05	19,3
% Fração Volumétrica de EtOH	21,3	33,14

Tabela 55 - Condições operacionais otimizadas da corrente *H2 industrial*

<i>Condições Operacionais</i>	<i>Valor</i>	<i>Valores Otimizados</i>
Temperatura (C)	34,50	33,54
Pressão (kPa)	101.3	101.3
Vazão (kmol/h)	1437	1248
Vazão (kg/h)	2896	2517

Na Tabela 53, observa-se que para priorizar a produção de etanol, foi necessário, priorizar o uso da reforma a vapor, onde a maior parte do gás natural foi direcionada, sendo que 35% foi para a reforma a reforma seca e 65% ficou com a reforma a vapor, em decorrência da última gerar uma razão H_2/CO mais alta suprimindo a necessidade de manter uma quantidade de H_2 com oferta suficiente.

A temperatura de reforma catalítica foi mais branda reduzindo para 200 °C, que fica próximo ao discutido na seção de análise de sensibilidade. Tanto na reforma seca quanto a reforma a vapor operaram no limite máximo de temperatura determinada, na faixa de operação (900 e 1000 °C respectivamente).

Em termos práticos, tais limites podem ser maiores, mas levando em conta o tipo de material dos equipamentos utilizado (Aço), e precauções de segurança os limites máximos foram reduzidos. Quanto ao processo de gaseificação menos ar foi utilizado, embora uma maior quantidade de água foi necessária e a temperatura de operação teve uma suave queda praticamente mantendo-se constante. Tais fatos sustentam que em termos produtivos o uso da reforma a vapor e da gaseificação são mais importantes quando se pretende maximizar a produção de etanol.

Como resultado destas situações (Tabela 54) houve um incremento na produção mássica de etanol de 63,15% principalmente um aumento da percentagem em volume passando de 21,3 % v/v para 33,14 v/v em volume. Quanto à produção de H₂ descrita na Tabela 55, ao se priorizar a produção de etanol, houve uma ligeira queda na produção de H₂, mas mantendo uma quantidade alta para viabilidade de venda somando a parte obtida pela geração de gás de síntese bem como a parte obtida pela reação de *gas shift* na reforma catalítica.

Em termos científicos pode-se admitir satisfatória produção e viabilidade técnica da simulação desenvolvida com diversas unidades de reforma visando integração e produção de combustíveis alternativos e maior aproveitamento do gás natural e biomassa como fontes primárias de execução e integração energética.

4.8.2 Otimização Produtiva H₂

A segunda etapa de otimização consistiu em aumentar a produtividade do H₂ no processo. Na Tabela 56 segue novamente as variáveis que foram manipuladas bem como a faixa de operação na busca da solução ótima. Nas Tabelas 57 e 58, observa-se o resultado da produção de H₂ em comparação as condições padrões de operação, destacando um incremento de produção obtido e o que seria obtido neste caso para a corrente de etanol (*Sol. Alcoolica1*) que seria utilizada para a integração da matriz energética.

Tabela 56 - Conjunto de variáveis manipuladas e otimizadas

<i>Variáveis manipuladas</i>	<i>Valores</i>	<i>Faixa de operação</i>	<i>Variáveis otimizadas</i>
Divisor 1 (Divisão do Gás Natural)	0.5	0,01-0,9	0.01
Temperatura de Aquecimento do Gás Natural (GN11)	100	80-300	99,99
Temperatura de operação do Reator DRM	750	500-900	738,9
Temperatura da Vazão de CO2	100	80-300	99,99
Temperatura de Aquecimento do Gás Natural (GN22)	100	90-300	99,99
Temperatura da vazão de Água (H2O 1-2)	100	80-300	99,99
Temperatura de operação do Reator SRM	900 C	500-1000	1000
Vazão Molar da água de gaseificação (H2O 2)	1	0.1-10	10
Temperatura da vazão de Água (H2O 2-2)	345 C	100-600	345
Temperatura do Ar	25	20-100	25,24
Vazão Molar do Ar	1.802	0.1-10	0.1
Temperatura de operação da gaseificação	650	600-1200	650
Produção de H2-1, por meio da razão do Separador 2	0.1	0.1-0.9	0.9
Temperatura de operação da Reforma catalítica	250	200-350	350
Temperatura de resfriamento dos produtos da reforma catalítica	25	20-100	23,58
Temperatura de Aquecimento da corrente <i>Gs processo</i>	100	100-300	100

Tabela 57 - Condições operacionais otimizadas da corrente industrial *H2*

Condições Operacionais	Valor	Valor Otimizados
Temperatura (C)	34,50	47,02
Pressão (kPa)	101.3	101.3
Vazão (kmol/h)	1437	6714
Vazão (kg/h)	2896	135400

Tabela 58 - Condições operacionais otimizadas de EtOH (corrente *Sol. Alcoolica 1*)

Condições Operacionais	Valor	Valores Otimizados
Temperatura (C)	34,71	28,93
Pressão (kPa)	101,3	101,3
Vazão (kmol/h)	3631	3596
Vazão (kg/h)	112800	112800
Vazão de EtOH (kmol/h)	510,42	16,43
Vazão de EtOH (kg/h)	23515	757,13
%Molar de EtOH	14,05	0,46
%Fração Volumétrica de EtOH	21,3	0,69

Na Tabela 56, observa-se que para aumentar a produtividade de geração de H₂, foi necessário, novamente priorizar o uso da reforma a vapor, onde a maior parte do gás natural foi direcionado, onde 99% foi de uso intenso para a reforma a vapor (1000 °C de Temperatura), já que ela gera uma razão H₂/CO muito alta (>4).

No tratamento do gás de síntese gerado, a unidade *Separador 2* absorve uma grande quantidade de H₂ (90%), diminuindo a razão H₂/CO para 0,4 que fica abaixo do ideal para a reforma catalítica na geração de etanol, que favorece a reação de *gas shift* para a produção de mais H₂. A temperatura de reforma catalítica foi mais alta, agindo no limite para 350 °C que

diminui a produção de etanol, favorecendo mais uma vez a produção de H₂ na reação de *gas shift*.

Quanto ao processo de gaseificação menos ar foi utilizado, porém uma maior quantidade de água foi necessária e a temperatura manteve-se constante (650 °C). Desta vez as condições operacionais da reforma seca foram diminuídas drasticamente e a reforma a vapor foi intensificada agindo em conjunto com a gaseificação de forma mais constante. Já a reforma catalítica agiu de forma a favorecer a reação de *gas shift*, onde a produção de H₂ teve um alto incremento de 4575% e a de etanol uma queda 97% com uma qualidade mais baixa de 0,69 v/v em conforme a Tabela 58. Ainda assim pode se afirmar que uma produção que intensifica a geração de H₂, diminui a quantidade e qualidade de etanol produzido (*Sol. Alcoólica 1*) mas ainda produz uma quantidade de etanol significativa de 757,13 kg/h, que permite buscar quais critérios tornariam o processo viável economicamente, tornando o mais atrativo. Neste caso o aproveitamento do gás natural e biomassa como fontes primárias de execução de integração energética atuaram de forma inconclusiva, precisando avaliar critérios econômicos para uma melhor resposta.

4.8.3 Otimização Econômica com ênfase no Lucro

Nesta seção critérios econômicos passa a ser mais importantes, já que agora, enquanto a técnica garante a viabilidade produtiva, será a econômica que decidirá sua implementação e a atratividade que permitirá maior aproveitamento das matérias primas no que se refere à busca de um equilíbrio maior de produção de H₂ e etanol, maior eficácia e equilíbrio das atuações nas unidades de reforma e gastos energéticos.

Nesta fase a busca do lucro do empreendimento foi fator para incentivar a diversificação da matriz energética e aumentar o suporte a indústria nacional. As técnicas de análise econômica como discutido anteriormente será com base em Perlingeiro (2005), utilizando as correlações do ISBL dos equipamentos descritos na obra do autor junto com o índice de Marshall & Swift.

A base monetária trabalhada foi o Dólar (US\$) por ser a moeda base internacional. Inicialmente são descritas características operacionais obtidas com a otimização com base nas Tabelas 59, 60 e 61 e na Tabela 62 os resultados econômicos. O melhor resultado será aquele que fornecer melhores condições, avaliando a corrente final (*Sol. Alcoolica 1*) e a produção de H₂ industrial (*H2 Industrial*), lembrando que a corrente *Vinho* se mantém constante e a base de otimização não inclui a unidade fermentação, está por envolver fatores biológicos e já ser considerada consolidada.

Tabela 59 - Conjunto de variáveis manipuladas e otimizadas

<i>Variáveis manipuladas</i>	<i>Valores</i>	<i>Faixa de operação</i>	<i>Variáveis otimizadas</i>
Divisor 1 (Divisão do Gás Natural)	0.5	0,01-0,9	0.2482
Temperatura de Aquecimento do Gás Natural (GN11)	100	80-300	152,9
Temperatura de operação do Reator DRM	750	500-900	900
Temperatura da Vazão de CO ₂	100	80-300	161,8
Temperatura de Aquecimento do Gás Natural (GN22)	100	80-300	152,9
Temperatura da vazão de Água (H ₂ O 1-2)	100	80-300	152,9
Temperatura de operação do Reator SRM	900 C	500-1000	1000
Vazão Molar da água de gaseificação (H ₂ O 2)	1	0.1-10	1,173
Temperatura da vazão de Água (H ₂ O 2-2)	345 C	100-600	348,5
Temperatura do Ar	25	20-100	47,50
Vazão Molar do Ar	1.802	0.1-10	0,2251
Temperatura de operação da gaseificação	650	600-1200	847,2
Produção de H ₂ -1, por meio da razão do Separador 2	0.1	0.1-0.9	0,1
Temperatura de operação da Reforma catalítica	250	200-350	200
Temperatura de resfriamento dos produtos da reforma catalítica	25	20-100	86,66
Temperatura de Aquecimento da corrente <i>Gs processo</i>	100	100-300	100,4

Tabela 60 - Condições operacionais da produção de H₂ *industrial* com ênfase no lucro.

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>	<i>Valor otimizados</i>
Temperatura (C)	34,50	75,91
Pressão (kPa)	101,3	101,3
Vazão (kmol/h)	1437	1462
Vazão (kg/h)	2896	2948

Tabela 61 - Condições operacionais da solução alcoólica com ênfase no lucro (corrente *Sol. Alcoólica I*)

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>	<i>Valores otimizados</i>
Temperatura (C)	34,71	88,97
Pressão (kPa)	101,3	101,3
Vazão (kmol/h)	3631	4533
Vazão (kg/h)	112800	121000
Vazão de EtOH (kmol/h)	510,42	830,08
Vazão de EtOH (kg/h)	23515	38242
%Molar de EtOH	14,05	18,3
%Fração Volumétrica de EtOH	21,3	33,2

De acordo com as Tabelas 59, 60 e 61 os principais resultados na busca pelo lucro do empreendimento foi a utilização de 25 % de operação da unidade de DRM e 75% de SRM. Este fato permite aproveitamento do potencial da reforma a vapor pela razão H₂/CO e eficiência, mas garante redução do CO₂ do ambiente por meio da reforma seca, onde se teve como incentivo o uso dos créditos de carbono. Ambos processos operam no máximo de temperatura permitida (900°C DRM e 1000°C SRM), tal situação que levou em consideração equipamentos e segurança. Quanto a gaseificação ele operou com uma temperatura mais alta 847,2 °C, utilizando menos ar, mas compensando com maior quantidade de água.

Os três juntos operaram gerando um gás de síntese final de 2,46 de razão H₂/CO onde permitiu uma razão próxima do ideal para a formação da etanol na reforma catalítica, e ao

mesmo tempo gerou uma quantidade de parte do H₂ que pode ser recuperada na unidade Splitter.

Na reforma catalítica o processo operou no ideal (200 °C) que permitiu uma quantidade satisfatória de etanol que foi priorizada mas ao mesmo tempo que permite a reação de *gas shift* ocorrer gerando uma leve quantidade de H₂. A produção obteve um incremento de 7,2% de vazão mássica de etanol com uma qualidade alta de 33,2 % v/v ao mesmo tempo que incrementa a produção de H₂ em 1,8% em vazão mássica, obtendo um ganho em ambas situações produtivas. Na Tabela 62 segue a avaliação econômica destas questões.

Tabela 62 - Resultados monetários da otimização econômica com ênfase no lucro

<i>Objetivos</i>	<i>Valores</i>	<i>Valores otimizados</i>
Vazão kg/h (Etanol)	23515	38242
Vazão kg/h (H ₂)	2896	2948
Gasto Energético kJ/h	1,218.10 ⁹	1,414.10 ⁹
Custo Energético US\$/a	1,105 .10 ⁵	1,282. 10 ⁵
ISBL US\$/a	582400	582400
Custo total da Matéria Primas US\$/a	1,520. 10 ⁶	2,091. 10 ⁶
Receita US\$/a	1,511 .10 ⁸	2,310. 10 ⁸
Custo US\$/a	2,213. 10 ⁶	2,802. 10 ⁶
Lucro US\$/a	7,11. 10 ⁷	1,090. 10 ⁸

De acordo com a tabela 78, o processo a após ser construído já permite um lucro de 7,11.10⁷ US\$ ao ano de produção, garantindo de forma preliminar sua eficácia e possibilidade de implementação. Visando aumentar e garantir sua viabilidade econômica, foi criada a otimização econômica do processo com base na maximização do lucro que permitiu um aumento de 53,3 % de Lucro. Como se supôs inicialmente um imposto de renda em médio de 50% e taxa de retorno de risco de 15%, é muito provável que em estados com questões tributárias mas flexíveis o Lucro pode ser maior, já que a receita obtida aumenta de forma significativa, mesmo com o aumento dos custos. Um detalhe a se perceber é que o custo

energético sofre somente um leve aumento de 15,8%, muito pouco, que leva a conclusão que lucratividade não só impacta pouco na energia necessária, como o saldo final é muito propício para o projeto que considerando que é um projeto pré liminar, apresenta potencial para aumentar a renda nacional.

4.8.4 Otimização Econômica com ênfase no Custo

Nesta seção, critérios econômicos com base na redução de custo são prioridades, a principal pergunta envolve a capacidade de se diminuir custos ao máximo permitindo que um lucro satisfatório ainda ocorra. Questões de viabilidade técnica e comercial continuam sendo os parâmetros a influenciar a decisão, onde se busca maior aproveitamento das matérias primas na produção de H₂ e etanol e como se comporta as principais unidades produtivas no decorrer do processo. As técnicas de análise econômica como discutido anteriormente, continua com base em Perlingeiro (2005), utilizando as correlações do ISBL dos equipamentos descritos na obra do autor junto com o índice de Marshall & Swift. Nas Tabelas 63, 64 e 65 são discutidas as questões produtivas resultantes da otimização e na Tabela 66 as questões econômicas.

Tabela 63 - Conjunto de variáveis manipuladas e otimizadas na redução de custos

<i>Variáveis manipuladas</i>	<i>Valores</i>	<i>Faixa de operação</i>	<i>Variáveis otimizadas</i>
Divisor 1 (Divisão do Gás Natural)	0.5	0,01-0,9	0,9
Temperatura de Aquecimento do Gás Natural (GN11)	100	80-300	100
Temperatura de operação do Reator DRM	750	500-900	500
Temperatura da Vazão de CO2	100	80-300	204,5
Temperatura de Aquecimento do Gás Natural (GN22)	100	80-300	100
Temperatura da vazão de Água (H2O 1-2)	100	80-300	100
Temperatura de operação do Reator SEM	900 C	500-1000	570,7
Vazão Molar da água de gaseificação (H2O 2)	1	0.1-10	0,1036
Temperatura da vazão de Água (H2O 2-2)	345 C	100-600	345
Temperatura do Ar	25	20-100	61,23
Vazão Molar do Ar	1.802	0.1-10	0,1036
Temperatura de operação da gaseificação	650	600-1200	650,6
Produção de H2-1, por meio da razão do Separador 2	0.1	0.1-0.9	0,1
Temperatura de operação da Reforma catalítica	250	200-350	200
Temperatura de resfriamento dos produtos da reforma catalítica	25	20-100	100
Temperatura de Aquecimento da corrente <i>Gs processo</i>	100	100-300	118

Tabela 64- Condições operacionais da produção de *H₂ industrial* com ênfase no custo.

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>	<i>Valor otimizados</i>
Temperatura (C)	34,50	92,98
Pressão (kPa)	101.3	101.3
Vazão (kmol/h)	1437	151,7
Vazão (kg/h)	2896	305,9

Tabela 65- Condições operacionais da solução alcoólica com ênfase no custo. (corrente *Sol. Alcoólica I*)

<i>Condições operacionais</i>	<i>Valor</i>	<i>Valores otimizados</i>
Temperatura (C)	34,71	100,1
Pressão (kPa)	101,3	101,3
Vazão (kmol/h)	3631	2515
Vazão (kg/h)	112800	98210
Vazão de EtOH (kmol/h)	510,42	48,6
Vazão de EtOH (kg/h)	23515	2239
% Molar de EtOH	14,05	1,93
% Fração Volumétrica de EtOH	21,3	2,25

Para uma otimização voltada a minimização de custos operacionais nas Tabelas 63, 64 e 65 os principais resultados enfatizam que deve ocorrer como prioridade a utilização de 90 % de operação da unidade de DRM e 10% de SRM no uso do gás natural. Tanto a minimização de custos quanto a maximização do lucro confirmam a teoria que a reforma seca em comparação com a reforma a vapor, diminui custos mais reduz a produtividade de gerar H₂ e etanol. Logo é possível forçar mais a operação entre as duas unidades de reforma para aumentar a produtividade. Este fato fica claro quando observamos que a razão H₂/CO do gás de síntese para uso da reforma catalítica se reduz a 0,83 e as conversões nas unidades se reduz a 4,48% para reforma seca e 22,33% para a reforma a vapor.

Ambos os processos operam em faixas mais brandas de temperatura (500 °C DRM e 570,7 °C SRM), visando à diminuição de custos energéticos. Quanto a gaseificação, ela operou com uma temperatura levemente alta 650,7 °C, utilizando menos ar, e menos água, onde esta unidade também diminui sua capacidade operacional. Os três juntos operaram gerando um gás de síntese, que na reforma catalítica sofreu reações em temperaturas de 200°C, ideal para a reforma compensando a baixa produtividade inicial, com um aumento de valor agregado de etanol e um pouco mais de H₂.

A reforma catalítica gerou uma conversão de CO de 98,99% comprovando o aumento de produtividade, entretanto quando comparado em situações normais observa-se uma queda de 90,47 % em vazão mássica de etanol com uma qualidade baixa de 2,25% v/v na solução alcoólica ao mesmo tempo em que também diminui a produção de H₂ em 89,4 % em vazão mássica. Em suma a reforma catalítica compensa a baixa produtiva das unidades de reforma, o suficiente como será descrita na Tabela 66 para diminuir custos e manter um lucro, entretanto este lucro obtido é inferior ao que se teria em condições normais. Em termos de fundamentos econômicos isto comprova que até mesmo a diminuição excessiva de custos pode levar a prejudicar o potencial de mais lucro, diminuindo o potencial comercial que o projeto pode gerar. Na Tabela 66 segue mais da avaliação econômica destas questões.

Tabela 66 - Resultados monetários e produtivos da otimização econômica com ênfase no custo

<i>Objetivos</i>	<i>Valores</i>	<i>Valores otimizados</i>
Vazão kg/h (Etanol)	23515	2239
Vazão kg/h (H ₂)	2896	305,9
Gasto Energético kJ/h	1,218. 10 ⁹	3,052. 10 ⁸
Custo Energético US\$/a	1,105. 10 ⁵	2,769. 10 ⁴
ISBL US\$/a	582400	582400
Custo total da Matéria Primas US\$/a	1,52. 10 ⁶	6,113. 10 ⁵
Receita US\$/a	1,511. 10 ⁸	2,158. 10 ⁷
Custo US\$/a	2,213. 10 ⁶	1,221. 10 ⁶
Lucro US\$/a	7,11. 10 ⁷	9,610. 10 ⁶

De acordo com a Tabela 66, foi obtido um lucro líquido de $9,610.10^6$ US\$ ao ano que é 86% menor que em condições normais de operação. Mesmo com um lucro a princípio satisfatório a diminuição de custos totais em 45%, necessita passar por ponderações, pois na análise de custos um aumento de 15% gera lucros com aumentos na faixa de 50%. O mesmo vale para as vazões mássicas geradas no processo tanto para etanol quanto para H_2 . Os custos energéticos foram os mais afetados pela redução em função do maior uso das Unidades DRM, onde ao mesmo tempo que ajuda ambientalmente (absorve CO_2) e gera menos custos produtivos na operação, gera menor rendimento.

Observa-se que com base nas premissas feitas na análise econômica, os resultados geram confiabilidades na química e termodinâmica do processo e respeitam fundamentos econômicos, ficando a cargo de decisões e critérios de mercado como a unidade deve operar.

CONCLUSÃO

A simulação da rota de integração energética gás natural com biomassa com ênfase em etanol e H₂ conduzida pelo software ASPEN HYSYS apresentou resultados satisfatórios tanto para as unidades de reforma seca (DRM), reforma a vapor (SRM), gaseificação e reforma catalítica bem como a simulação das unidades de fermentação dentro da concepção da UIPI, considerando a forma de aplicação dos modelos reacionais via o modelo de minimização Gibbs.

Os experimentos voltados inicialmente às unidades de geração de gás de síntese com as premissas estabelecidas com base na literatura e na experiência industriais atuais somadas as técnicas utilizadas ficaram de acordo com a literatura científica e podem ser usadas de forma integrada nas unidades de reforma catalítica gerando etanol, considerando a produção ínfima de metano em catalisadores mais robustos.

A produção de H₂ foi obtida em duas seções durante o processo, a primeira devido à reforma a vapor e a segunda na reforma catalítica devido a reação de *gas shift*. As condições termodinâmicas ao qual operaram o processo permitiram gerenciar o nível de produtividade de etanol e H₂.

Para o desenvolvimento de critérios de otimização produtiva e econômica, as análises de sensibilidades foram importantes por garantir de acordo com a literatura que os experimentos eram coerentes e por definir parâmetros que deveriam ser ajustados em prol de atingir produtividades mais altas das substâncias desejadas e nas análises econômicas diminuir custos e aumentar lucros.

Quanto à maximização de produção obtivemos condições satisfatórias de produção etanol e de H₂ devido ao aumento de produção de ambos compostos. Priorizando cada uma individualmente, ambos tiveram em comum na geração de gás de síntese ênfase na reforma a vapor e gaseificação, mas na reforma catalítica ocorreram variantes em se priorizar ou síntese de etanol ou a reação de *gas shift*. Os resultados para ambos foram conforme ao esperado pela literatura científica considerando a forma de tratamento das reações químicas envolvidas bem como condições das correntes de entrada e garantiu à principio viabilidade técnica para a concepção da UIPI.

Para garantir à viabilidade econômica, a metodologia implementada foi suficiente, onde as premissas utilizadas foram nas questões tributárias e fiscais que originariam encargos financeiros maiores.

O processo em condições normais de operação mostrou viabilidade obtendo lucro líquido, onde ao maximizar tal lucro foi gerado um aumento acima de 50%, isso levando em conta um imposto de renda de 50% e taxa de retorno de 15%. Como resultado, existe de forma preliminar a possibilidade de o processo ser considerado viável com aplicações pelas iniciativas privadas quanto por meio de órgãos governamentais como a Petrobras, que pode fundir este processo em sua matriz energética e ao mesmo tempo diversificá-la.

Com o objetivo de maximizar lucros a reforma seca e a gaseificação foram as mais utilizadas, mas 25% da unidade da reforma seca não pode ser negligenciada já que foi importante ao absorver CO₂ ambiental bem como atuar no aumento da rentabilidade por meio de créditos de carbono.

Alterando a função objetivo para redução de custos, os resultados foram satisfatórios com a diminuição de custos totais em 45%, onde os custos energéticos foram os mais afetados pela redução em função do maior uso das unidades DRM, onde ao mesmo tempo que ajuda ambientalmente (absorve CO₂) e gera menos custos produtivos na operação, gera menor rendimento. O lucro líquido continua a existir, mantendo-se lucrativo mas ponderações sobre balancear um equilíbrio entre receitas e custos envolvidos devem ser avaliados quando se discute a minimização de custos.

Observa-se que devido as premissas feitas na análise econômica, os resultados geram confiabilidades na química e termodinâmica do processo e respeitam fundamentos econômicos, ficando a cargo de decisões e critérios de mercado como a unidade deve operar.

Com base nos resultados obtidos pelas simulações e otimizações realizadas os resultados da simulação foram bem avaliados com os resultados da literatura atual e com as características industriais que se conhecem atualmente. Assim, o modelo de simulação do processo criado pode a princípio ser utilizado para auxiliar matriz energética nacional, ajudar a combater crises ambientais e gerar lucratividade que permite aumentar a renda de um país.

A união do uso de combustíveis fósseis como o gás natural e recursos renováveis como o bagaço da cana, pode suprimir crises tecnológicas, incentivar melhorias nas atuais indústrias, gerar reserva de energia no país e torná-lo mais independente de flutuações externas como crises econômicas e geopolíticas como as do oriente médio.

Embora o processamento desta rota tecnológica em sua concepção preliminar possa ser otimizada e bem avaliada em termos técnicos e econômicos, as oportunidades que existem para diminuir custos e aumentar as receitas operacionais são enormes.

Além dessas oportunidades de otimização no processo, existem outras que poderão gerar descobertas potenciais no que se refere à cinética do processo e o desenvolvimento de novos catalisadores que podem reduzir significativamente os custos operacionais e de capital da planta construída no ASPEN HYSYS.

Como sugestão para trabalhos futuros, uma alternativa pode ser o desenvolvimento de técnicas de controle que visem, por meio de manipulação das variáveis operacionais e previsões possam direcionar o espectro de produção de acordo com as necessidades do mercado e critérios ambientais. A inserção das refinarias de petróleo por meio da integração na planta desenvolvida neste trabalho visando a produção de hidrocarbonetos, gasolina e diesel é outra forma de fortalecer a matriz nacional.

Medidas como redes neurais, controles inferências e Feedforward, podem ser úteis na busca de garantir maior estabilidade do processo, torná-lo autônomo e mais eficiente economicamente. A produção de catalisadores com ligas ou combinado a outros materiais mais nobres que possibilitem aumentar a seletividade de etanol e auxiliar na geração de gás de síntese são focos de estudo que também merecem atenção.

REFERÊNCIAS

AJUPOV, A, A. The economic nature of the formation and direction of development of financial engineering in the market of the financial innovation. *Procedia Economics and Finance*, v. 15, p. 1520 – 1527, 2014

AHMAD, A, A; ZAWAWI, N, A; KASIM, F, H; INAYAT, I; KHASRI, A. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 53, p. 1333–1347, 2016.

ADMINISTRADORES. Disponível em, <<http://www.administradores.com.br/noticias/negocios/o-profissional-do-seculo-xxi/13236/>>. Acesso em, 09/12/2016

ABENGOA BIOENERGY. Disponível em <http://www.abengoabioenergy.com/web/pt/prensa/informacion_tecnica/preguntas/dosier_bioetanol/tecnologias/>. Acesso em 07 jan. 2017.

AGEITEC- Agência Embrapa de informação tecnológica. Disponível em<<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONT1.html>>. Acesso em 12 abr. 2015.

ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, dados estatísticos. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/anuario-estatistico/2440-anuario-estatistico-2016>> Acesso em 25 mar. 2016

AQUINO, A, S. Análise de Rotas Alternativas para Seqüestro Químico de CO₂: Produção de Metanol, Gás de Síntese e Acido Acético. Projeto de Final de Curso de Engenharia Química.. Rio de Janeiro, RJ: UFRJ, 2008.

AYODELE , B.V.; KHAN, M. R, Lam, S, S. Chen, C, K.. Production of CO-rich hydrogen from methane dry reforming over lanthania-supported cobalto catalyst: Kinetic and mechanistic studies. *International Journal of Hydrogen Energy*, v.xxx, p. 1 -13, 2016.

BENGUERBA, Y; VIRGINIE, M. Modelling of methane dry reforming over Ni/Al₂O₃ catalyst in a fixed-bed catalytic reactor. Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis, Setembro , 2014.

BEQ - Engenharia Química. Disponível em <<http://betaeq.com.br/index.php/2016/02/19/pesquisa-em-otimizacao-de-processos/>> Acesso em 06 mar. 2015

BARRIQUELLO, D, S. Análise econômica e ambiental de processo de produção de gás de síntese a partir de biomassa algal. Dissertação de mestrado, Rio de Janeiro, UFRJ, 2013.

BERTASSOLI D, J, J, R; SAWAKUCHI, H, O; ALMEIDA, N, S. Biogenic methane and carbon dioxide generation in organic-rich shales from southeastern Brazil. International Journal of Coal Geology, v. 162, p. 1–13, 2016.

BILGILI, A, F; KOÇAK , E; BULUTC, U; KUŞKAYAD, S. Can biomass energy be an efficient policy tool for sustainable development?. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.71, p. 830-845, 2017.

CAESB- Companhia de Saneamento ambiental do Distrito federal. Disponível em <<https://www.caesb.df.gov.br/tarifas-e-precos.htm>> Acesso em 07 mar. 2016.

CALAIS, M, L. Simulação e Otimização do Processo de conversão catalítica do Gás de Síntese em Etanol. Dissertação de mestrado. UNICAMP, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2011.

CAMPOS, A, F; SILVA, N, F; PEREIRA, M, G; FREITAS, M, A, V. A review of Brazilian natural gas industry: Challenges and strategies. Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.xxx p. 1-10, 2016.

CAPRARIIS, B; PABLO, F; PETRULLO, A; SCARSELLA, M. Methane Dry Reforming over Nickel Perovskite Catalysts. Chemical Engineering. v.43, 2015

CARLOS, PERLINGEIRO. Engenharia de Processos - Análise, Simulação, Otimização e Síntese de Processos Químicos. Primeira Edição; Blucher, 2005.

CASTRO, A,J,A; CASSIANO, D, A; FERREIRA, N,L. Gaseificação do Bagaço de cana - de -açúcar, modelagem, análise e comparação com sistema real. Exacta. São Paulo. v7, p. 39-47, 2009

CESÁRIO, M, R. Reforma a vapor catalítica do metano: otimização da produção e seletividade em Hidrogênio por absorção in situ do CO₂ produzido. Tese de doutorado, Departamento de engenharia Química, UFRN, Rio Grande do norte, 2013.

CHERESOURCES. Disponível em <http://www.cheresources.com/invision/topic/15021-marshall-swift-index-2012/> Acesso em 05 nov. 2016.

COMGAS. Disponível em <http://www.comgas.com.br/pt/gasNatural/conhecaGasNatural/Paginas/a-composicao.aspx> Acesso em 03 feb. 2015

COMGÁS. Disponível em <http://www.comgas.com.br/pt/nossosServicos/Tarifas/Paginas/industrial.aspx>. Acesso em 06 out. 2016.

CONSERVE ENERGY FUTURE. Disponível em http://www.conserve-energy-future.com/advantages_disadvantages_biomassenergy.php Acesso 12 jul.2016.

COPERSUCAR. Apostila do curso de Engenharia açucareira: Processo de Fabricação de Açúcar, Parte I. Piracicaba, 1987.

COSTA, L, P, L. Desenvolvimento de Metodologia de tomada de Decisão para problemas de otimização multi-objetivo da engenharia química. Dissertação de Mestrado, COPE UFRJ, Rio de janeiro, 2009

DAVYPROTECH. Disponível em <http://davyprotech.com/what-we-do/licensed-processes-and-core-technologies/core-technologies/refiningdistillation/specification/> Acesso em 06 abr. 2016.

DCI. Disponível em <http://www.dci.com.br/agronegocios/producao-de-etanol-hidratado-pode-cair-mais-com-fim-de-isencao-de-pis-cofins,-diz-cepea-id597681.html> Acesso em 02 jan. 2017.

DIAS, M, O, S, Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes de bagaço. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2008.

DIAS, A, N. As Emissões fugitivas de gases de efeito estufa da indústria de petróleo e gás natural no Brasil – inventário, cenários e propostas de mitigação. Dissertação de Mestrado, Departamento de engenharia Química, COPPE UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

DINHEIRO RURAL. Disponível em <http://www.dinheiorural.com.br/noticia/agrotecnologia/univap-desenvolve-processo-inovador-para-melhorar-producao-de-biocombustiveis-com-bagaco-de-cana> Acesso em 06 ago. 2016.

DOUGLAS, J, M. Conceptual Design of Chemical Process, McGraw-Hill, 1988.

EDGAR, T, F; HIMMELBLAU, D. M., Optimization of Chemical Processes, 8 ed., LTC, 2014.

EDREIS, E, M, A; YAO, H. Kinetic thermal behaviour and evaluation of physical structure of sugar cane bagasse char during non-isothermal steam gasification. Journal of Materials reserach and Tecnology, 2016.

EMPRESA MEZOCHI. Disponível em <http://www.mezochi.net/Como%20%C3%A9%20feita%20a%20fermenta%C3%A7%C3%A3o.htm> Acesso em 10 jun. 2017

OLIVEIRA, J, A, N, O. Engenharia Econômica. Uma abordagem às decisões de investimento. McGraw-Hill São Paulo, 1982

EHRlich, PIERRE, J. Engenharia Econômica. Avaliação e Seleção de Projetos de Investimento. 6 ed. Atlas, 2005

ETEC. Disponível em <http://www.eterfs.com.br/eventos/20140705.html> Acesso em 03 jan. 2017.

FAN, L.; BIERT, L, V.; THATTAI, T; VERKOOIJEN, A, H, M; ARAVIND, P, V. Study of Methane Steam Reforming kinetics in operating Solid Oxide Fuel Cells: Influence of current density. International journal of hydrogen energy . v.40, p. 5150 -5159, 2015.

FARIA, E; NETO, R; COLMAN, R, C; NORONHA, F, B Reforma Seca do Metano em Catalisadores de Níquel Suportados em CeZrO₂/Al₂O₃. 16 congresso de catálise, São Paulo, 2011.

FILHO, M, V, A, C. Modelagem, controle e otimização de processos da indústria do etanol: uma aplicação em energia solar Tese de Doutorado, Engenharia de automação de Sistemas. UFSC, Santa Catarina, 2013.

FONSECA, G, C.. Modelagem e simulação de uma destilaria autônoma de produção de etanol de primeira geração (E1G). Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, UFSCa., São Carlos, 2014.

FREITAS, A, C, D. Análise termodinâmica de processos de reforma do metano e da síntese Fischer Tropsch. Dissertação de Mestrado, Engenharia Química, Unicamp, São Paulo, 2012.

FOGLER, H. S. Elementos de Engenharia das Reações Químicas, 4 ed, LTC, 2009.

FRAGMAO. Disponível em <<http://www.agmaq.com.br/blog/biomassa-no-brasil/>> Acesso em 05 nov. 2016

FUHRMANN, G, L. Análise dos novos condicionantes da oferta nacional de gás natural e a demanda termelétrica no próximo decênio. Dissertação de Mestrado, Departamento de engenharia química, COPPE UFRJ, Rio de Janeiro, 2016.

G1. GLOBO. Acesso em <<http://g1.globo.com/mundo/noticia/2014/11/forcas-iraquianas-rompem-o-cerco-principal-refinaria-do-pais.html>> Disponível em 07/05/2017

GAO, J, I, A. Catalysis of ethanol synthesis from syngas. Dissertation Chemical Enginner, Clemson University, EUA ,2010

GASES INDÚSTRIAS PORTUGAL. Disponível em < http://www.linde-gas.pt/pt/processes/petrochemical_processing/partial_oxidation/index.html> . Acesso em 02 jan. 2016.

GOMES, A. C. F. M., ABREU, A. S., JULIÃO, A. S., FIORE, I. K. Estudo de viabilidade técnica e econômica da tecnologia Gas to Liquids (GTL) no Brasil Monografia do instituto de química da UFRJ, Rio de Janeiro, 2006.

- GONÇALVES, C, E, S; GIOVANNETTI, B, C.. Economia na Palma da Mão. Benvirá, 2014.
- GONG, J; YUE, H ; ZHAO, Y; ZHAO, S; ZHAO, L.; L, V, J; WANG, S. Synthesis of Ethanol via Syngas on Cu/SiO₂ Catalysts with Balanced Cu⁰-Cu⁺ Sites. *Journal of the American Chemical Society*.; v,134, p.13922-13925, 2012.
- HALLIDAY, RESNICK, WALKER; Fundamentos da Física, Vol. 2, 8 ed, LTC, 2009.
- HAZLITT, HENRY. Economia em uma única Lição. 4 ed. Mises, 2015.
- HIBLOT, H.; DEVIN, Z; FOURNET, R; GLAUD, A, P. Steam reforming of methane in a synthesis gas from biomass gasification” *International journal of hydrogen energy* . v.xxx, p.1-10, 2016
- HUGOT,E. Manual da engenharia açucareira. São Paulo: Mestre Jou, 1977.
- INFRAGAS. Disponível em <http://www.infragas.com.br/análise-economica> Acesso em 03 dez. 2016
- IPCC- Guidelines for National Greenhouse Gas Inventories. The National Greenhouse Gas Inventories Programme, Eggleston H.S., Buendia L., Miwa K., Ngara T. and Tanabe K. (eds). IGES, Japão. 2006.
- SMITH , J, M. Chemical Engineering Kinetics - Mc Graw- Hill, 3^a ed, 1981.
- JI, C; GONG, L; ZHANG, J; SHI, K. Study on the Kinetics of the Catalytic Reforming Reaction of CH₄ with CO₂: Determination of the Reaction Order. *Journal of Natural Gas Chemistry*. v. 12, p. 201-204, 2003
- JORGE, L. M; RIGHETTO, A. R; POLLI, P, A; SANTOS, O, A, A; MACIEL, F, R. Simulation and analysis of a sugarcane juice evaporation system. *Journal of Food Engineering*, p. 351–359. 2010.
- KATHIRASER, Y.; OEMAR,U.; SAW, E, T; LI, Z; KAWI. S. Kinetic and mechanistic aspects for CO₂ reforming of methane over Ni based catalysts. *Chemical Engineering Journal*. v.278, p. 62 -78, 2015.
- KIM, W, T; PARK, J, C; LIM, T, K; YANG, J, I. The kinetics of steam methane reforming over a Ni/g-Al₂O₃ catalyst for the development of small stationary reformers. *International journal of hydrogen energy* . v.40, p. 4512 -4518, 2015

KNOEF, H. Review of small-scale biomass gasification. Pyrolysis and Gasification of Biomass and Waste Expert Meeting, Strasbourg, França, 2002.

ABDELOUAHED, L; AUTHIER, O; MAUVIEL, G; CORRIOU, J, P; VERDIER, G; DUFOUR, A. Detailed Modeling of Biomass Gasification in Dual Fluidized Bed Reactors under Aspen Plus. *Energy&fuels*. v. 26, p. 3840-3855, 2012

LABORDE, M, A; LOMBARDO, E, A; NORONHA, F, B; BOAVENTURA, J, S, F; FIERRO, J, L, G; MARCOS, M, P, G. Potencialidades del hidrogeno como vector de energia em iberoamérica. Buenos Aires, CYTED, 2010

LIMA, U. A; BASSO, L. C; AMORIM, H. V. Produção de etanol. In U. A. Lima, E. Aquarone, & W. Borzani (Eds.), *Biocologia Industrial -Processos fermentativos e enzimáticos*. São Paulo, Editora Edgard Blucher Ltda, 2001.

LINARDI, M. Hidrogênio e Células a Combustível: Programa Brasileiro de I&D. *Ciência & Tecnologia dos Materiais*, v. 23, 2011.

LIRA, R, L, T, C. Análise e otimização da produção de hidrocarbonetos líquidos via a reação de Fischer Tropsch por meio da tecnologia Gas to liquid (GTL). Dissertação de Mestrado, Departamento de engenharia Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2012.

LOPEZ, L; VELASCO, J; MONTES, V; ALBERTO, M; CABRERA, S; BOUTONNET, M; JÄRÅS, S. Synthesis of Ethanol from Syngas over Rh/MCM-41 Catalyst: Effect of Water on Product Selectivity. *MDPI*, v. 5, p. 1737-1755, 2015

MACIEL, L, J, L. Processos catlíticos Associados de conversão de gás natural em hidrogênio e co-produtos. Tese de Doutorado-Engenharia Química, UFPE, Recife, 2012.

BASSYOUNI, M; SYED, W, H; AZIZ, M, H, A; HAMID, S, M, S; NAVEED, S; HYSSIAN, A; NASIRANI, F. Date palm waste gasification in downdraft gasifier and simulation using ASPEN HYSYS. *Energy Conversion and Management*, n.88 p.693–699, 2014.

MARTINELLI, D, M, H. Síntese de catalisadores do tipo $\text{LaNi}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}_3$ como precursores catalíticos para reação oxidação parcial do metano. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia de Materiais, UFRN, Rio Grande do norte, 2011.

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

MISES, L, V. *As seis lições*, 7 ed, Mises Brasil, 2014.

MUJEEBU, M, A. Hydrogen and syngas production by superadiabatic combustion – A review. *Applied Energy*, v. 173, p. 210–224, 2016

NETO, J, M, C; CONCEIÇÃO, W, A,S ; PARAÍSO, P, R; JORGE, L, M, M. Aplicação de um simulador industrial como ferramenta de gestão em uma refinaria de óleo de soja. VII encontro internacional de produção científica, 25-28, Outubro, 2011.

NIKOLAIDIS, P; POULLIKKA, A. A comparative overview of hydrogen production processes. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 67, p.597–611, 2017

NOBREGA, G, A,S. Estudo de uma coluna de absorção recheada para desidratação do gás natural utilizando microemulsão . Tese de doutorado, Engenharia Química UFRN, Natal, 2007

NOVACANA.COM. Disponível em <<https://www.novacana.com/etanol/fabricacao/>> Acesso em 20 abr. 2014.

NOVA CANA.COM. Disponível em <<https://www.novacana.com/cana/uso-vinhaca-cultura/>> Acesso em 05 mai. 2015.

NOVACANA.COM Disponível em: <<https://www.novacana.com/n/etanol/mercado/precos/etanol-hidratado-cai-anidro-recua-usinas-sp-191216/>> Acesso em 03 feb. 2017

NUNCIRA, D, L,V. Análise termodinâmica da produção de biobutanol em uma biorefinaria brasileira. Dissertação de mestrado. Engenharia de Energia, UNIFEI. Minas Gerais, 2013.

O LIVRO DA ECONOMIA - As grandes ideias de todos os tempos. Editora Globo, 2014

OBSERVATÓRIO DO CLIMA. Disponível em: <<http://www.observatoriodoclima.eco.br/como-sera-o-mercado-de-carbono-do-brasil/>> Acesso em: 01 feb. 2017.

ONISHI, V, C; PARREÑO, A, C; REYES, L, J; RUIZ, F, R; SALCEDO, D, R; FRAGA, E, S; CABALLERO, J, A. Shale gas flowback water desalination: Single vs multiple-effect evaporation with vapor recompression cycle and thermal integration; *Desalination* v.404, p 230–248, 2017.

PANORAMA DO ABASTECIMENTO DE COMBUSTÍVEIS: 2016. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro; ANP, 2016.

PASHCHENKO, D .Thermodynamic equilibrium analysis of combined dry and steam reforming of propane for thermochemical waste-heat recuperation. *International journal of V. XXX ; P. 1–10*; 2017

PETROBRAS. Disponível em <<http://www.petrobras.com.br/pt/nossas-atividades/principais-operacoes/gasodutos/salvador.htm>> Acesso em 07 jan. 2017

PERRY, R. H; GREEN, D. W. *Perry's Chemical Engineering Handbook*. 8 ed. New York: McGraw-Hill, 2008.

PORTAL BRASIL. Disponível em <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/12/gas-natural-tem-diversas-aplicacoes>>. Acesso em 08 mar. 2013.

PORTAL BRASIL. <Disponível em <<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2014/01/brasil-bate-recorde-na-reducao-da-queima-de-gas-natural-e-aproveita-95-4-da-producao>> Acesso em 05 ago. 2015

PORTAL BRASIL. Disponível em <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2017/03/em-2016-biomassa-e-a-segunda-maior-fonte-de-energia;>>. Acesso em 03 feb. 2017.

PORTAL LABORATÓRIO VIRTUAIS DE PROCESSOS QUÍMICOS. Disponível em <http://labvirtual.eq.uc.pt/siteJoomla/index.php?option=com_content&task=view&id=173&Itemid=457> Acesso em 05 mai. 2017.

RAFFI, S, A; MASSUQUETTI, A; ALVES,T,W. .Os investimentos estatais na geração de hidrogênio no Brasil. *Revista Eletronica em Gestão, Educação e Tecnologia Ambiental – REGET* v.1 , p. 3099- 3112, 2013

RAMIREZ, D; DORADO, F; VALIENTE, M; .GARCÍA-VARGAS, J, M; SÁNCHEZ, P. Kinetic, energetic and exergetic approach to the methane tri-reforming process. International journal of hydrogen energy; v. xxx ; p. 1–10; 2016.

RAMOS, A; MARQUES, J; SANTOS, V ; FREITAS, L; SANTOS, R ; SOUZA, MARIANA. Atual estágio de desenvolvimento da tecnologia GTL e perspectivas para o brasil. Quim. Nova, v. 34, n. 10, p. 1704-1716, 2011.

RAMZAN, N; ASHRAF, A; NAVEED, S; MALIK, A. Simulation of hybrid biomass gasification using Aspen plus: A comparative performance analysis for food, municipal solidand poultry waste. Biomass and bioenergy. v. 35, p 3962-3969, 2011

RESEARCHGATE.NET. Disponível em https://www.researchgate.net/figure/229630899_fig1_Figure-4-Typical-membrane-reactor-configuration-for-the-dry-reforming-of-methane167> Acesso em 06 set. 2016.

BERECHE, R, P. Modelagem e integracao energetica do processo de producao de etanol a partir da biomassa de cana-de-acucar Tese de Doutorado, Engenharia Mecânica, Unicamp, São Paulo, 2011.

ROSA, I, S. Modelagem e simulação de reator catalítico de leito fixo para a produção de anidrido ftálico a partir da oxidação controlada de o-xileno: estratégias de diluição do catalisador e sensibilidade paramétrica. Tese de Doutorado, Engenharia Química , USP, São Paulo, 2007.

ROTTAVA, W; estimativa de produção de hidrogênio para aplicação em célula a combustível - estudo de caso: granja colombari. Trabalho de conclusão de curso, Curso Superior de Tecnologia em Biocombustíveis, UFPR, Parana, 2013.

SANABIO, R, G. Análise experimental de danos de pistões de motor a gasolina operando com adição de gás Hidroxi. Tese de Doutorado, Engenharia de Materiais UFRN, Natal, 2015.

SCHULTZ, E, L; SOARES, I, P. Reforma do biogás – Revisão Circular Tecnica- Embrapa, Out.,2014.

SCIAZKO, A; KOMATSU, Y ; BRUS, G; KIMIJIMA, S; SZMYD J, S. A novel approach to the experimental study on methane/steam reforming kinetics using the

Orthogonal Least Squares method. *Journal of Power Sourcesenergy* , v.262, p.245-254, 2014.

SECCHI, A, R. COQ-897 - Otimização de Processos–Escola de Química, COPPE, UFRJ, Rio de Janeiro, 2015.

SECCHI, A. R.. Modelagem e Simulação de Processos. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Disponível em: <http://www2.peq.coppe.ufrj.br/Pessoal/Professores/Arge/COQ790/Modelagem_Processos.pdf>. Acesso em: 04/04/2016.

SHAIKH, F; JI, Q; FAN, Y. An ecological network analysis of the structure, development and sustainability of China's natural gas supply system security. *Ecological Indicators* v. 73, p.235–246, 2017.

SMITH, J. M; VAN NESS, H. C., Introdução a Termodinâmica da Engenharia Química, LTC, 7 ed, 2007

SOLSVIK, J; HAUG-WARBERG, T; JAKOBSEN, H, A.Implementation of chemical reaction equilibrium by Gibbs and Helmholtz energies in tubular reactor models: Application to the steam–methane reforming. *Chemical Engineering Science*, v.140, p. 261-278, 2016.

ZILACLEIDE, S, B, S. Conversão de etanol em produtos de interesse para a indústria petroquímica. Tese de Doutorado, Departamento de Engenharia Química, COPPE UFRJ, Rio de Janeiro, 2013.

SPIVEY, J, J; EGBEBI, A. Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas. *Chemical Society Reviews*, v.36, p.1514-1528, 2007.

SUBRAMANI, V; GANGWAL, S, K. A Review of Recent Literature to Search for an Efficient Catalytic Process for the Conversion of Syngas to Ethanol. *Energy & Fuels*, v. 22, p. 814-839, 2008.

SUPORTE ASPENTECH Disponível em <<http://support.aspentech.com> > Acesso em 09 mai. 2013.

SZKLO, A.; ULLER, V. C.; Fundamentos do Refino de Petróleo- Tecnologia e Economia, Editora Interciência, Rio de Janeiro 2008.

THE ECONOMIST Disponível em
<<http://www.economist.com/news/leaders/21635472-economics-oil-have-changed-some-businesses-will-go-bust-market-will-be>> Acesso em 04 feb 2016

UDOP. União dos Produtores de Energia. Disponível em
<<http://www.udop.com.br/index.php?item=noticias&cod=1138389>>. Acesso em 06 jul. 2016.

VALOR.COM. Disponível em: <<http://www.valor.com.br/empresas/4340030/brasil-ocupa-5-lugar-em-ranking-internacional-de-tarifa-de-energia>> Acesso em 03 feb. 2017.

VASCONCELLOS, M, A; GARCIA, M, E. Fundamentos de Economia. 5 ed. Saraiva, 2014

TANTHAPANICHAKOON, W; JIAN, S,W. Bioethanol Production from Cellulose and Biomass-Derived Syngas. Engineering Journal, v. 16, n. 5, 2012

VOSLOO, A, C. Fischer Tropsch: A Futuristic View. Fuel Processing Technology, v.71, p. 149-155, 2001.

YIJUN, L; LI, M. Impacts of low oil price on China and the world natural gas industry chain. Natural Gas Industry .v xx, p.1-11, 2017

YUAN, Q; GU, R; DING, J; LU, J. Heat transfer and energy storage performance of steam methane reforming in a tubular reactor. Applied Thermal Engineering v. xx, p. x-x, 2017.

YUE, H; MA, X; GONG, J. An Alternative Synthetic Approach for Efficient Catalytic Conversion of Syngas to Ethanol. Accounts of Chemical research. v. 47, p. 1483–1492, 2014.

WANG, Q; LI, R. Research status of shale gas: A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews . v. 74, p 715–720, 2017.

WILDING, W. V.; ADAMS, K. L.; CARMICHAEL, A. .; HULL, J. B.; JARMAN, T. C.; MARSHALL, T. L. Vapor-Liquid equilibrium measurements for three binary mixtures: Allyl Alcohol/Acetonitrile, 2-Butoxyethanol/Acetic Acid, and 1-Metoxo-2-Propanol/2,3- Epoxy-1-Propanol. Journal of Chemical & Engineering. p. 740 – 747, Washington, 2002.

WPPENERGY. Disponível em <<http://wppenergy.com/biomass-gasification.html>> Acesso em 08 mai. 2016

ZHENG, H; ZHANG, R; LI, Z; WANG, B. Insight into the mechanism and possibility of ethanol formation from syngas on Cu(100) surface. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. v. 404, p.115–130, 2015.