

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

Fernando Henrique Cardoso

**Desempenho ambiental e energético da gaseificação de biomassa de cana-de-açúcar
como rota alternativa de produção de amônia**

SÃO PAULO

2020

FERNANDO HENRIQUE CARDOSO

**Desempenho ambiental e energético da gaseificação de biomassa de cana-de-açúcar
como rota alternativa de produção de amônia**

Versão Corrigida

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Ciências

Área de concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. Luiz Alexandre Kulay

SÃO PAULO

2020

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Este exemplar foi revisado e corrigido em relação à versão original, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.

São Paulo, _____ de _____ de _____

Assinatura do autor: _____

Assinatura do orientador: _____

Catálogo-na-publicação

Cardoso, Fernando Henrique

Desempenho ambiental e energético da gaseificação de biomassa de cana-de-açúcar como rota alternativa de produção de amônia / F. H. Cardoso – versão corr. – São Paulo, 2020.
213 p.

Dissertação (Mestrado) - Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. Departamento de Engenharia Química.

1. Amônia 2. Ciclo de Vida (Avaliação) 3. Gaseificação (Biomassa) 4. Energia de Biomassa I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica. Departamento de Engenharia Química II. t.

Nome: CARDOSO, Fernando Henrique

Título: Desempenho ambiental e energético da gaseificação de biomassa de cana-de-açúcar como rota alternativa de produção de amônia.

Dissertação apresentada à Escola Politécnica da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Aprovado em:

Banca Examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____

Julgamento: _____

“We but mirror the world. All the tendencies present in the outer world are to be found in the world of our body. If we could change ourselves, the tendencies in the world would also change. As a man changes his own nature, so does the attitude of the world change towards him. This is the divine mystery supreme. A wonderful thing it is and the source of our happiness. We need not wait to see what others do.”

Mahatma Gandhi

À MINHA AMADA MÃE
À CIÊNCIA BRASILEIRA

AGRADECIMENTOS

À Deus, pela oportunidade de estar em constante evolução, e por iluminar e abençoar o meu caminho.

À minha família, em especial minha amada mãe, essa que a todo momento me deu suporte, sempre com palavras de encorajamento ante as adversidades, que em seu infinito amor não poupou esforços para que o sonho dessa pesquisa se tornasse uma realidade. A sua bravura, a sua resiliência e a sua garra me encorajam a prosseguir em todo momento ante a qualquer obstáculo.

Ao meu orientador, Prof. Luiz Kulay, por sua confiança e incansável dedicação. Noites em claro, finais de semana trabalhando em busca de deixar um legado para a sociedade e para seus alunos e orientandos. É uma honra ser orientado por um pesquisador e professor como ele, pois o admiro muito.

Ao GP2 (Grupo de Prevenção da Poluição), em especial, D. Rosi, que como uma “mãe” adotiva, sempre preocupada e zelando pelo bem estar de todos. E não menos importante, as amigadas que ali construí; em especial, Cristina, Milena, Renata e Kaccnny.

Aos meus amigos das horas boas e das ruins. Que suportam as minhas chatices há longos anos e que tem uma importância inestimável para mim, em especial, Diego, Wesley, João Paulo e Victor.

Aos amigos geograficamente longe, que são igualmente importantes: Bruno, Carol, Estela, Frida, Guilherme, Kamila, Keilita, Laiane, Lílian, Marcella, Mônica, Nathalia, Polly e Peron.

Aos Beadmans, pelo carinho e orações.

Aos meus professores do DEQ-UEM, em especial, Prof^a. Célia, Prof. Oswaldo e Prof^a. Maria Angélica, que sempre foram grandes mestres e incentivadores durante toda essa minha caminhada acadêmica.

Aos professores, pesquisadores e funcionários da USP, em especial do PQI, por me darem o suporte científico e acadêmico necessário para o meu desenvolvimento como pesquisador.

À minha psicoterapeuta, Gislaine, por ser essa profissional incrível que me ajudou a crescer no meu autoconhecimento e foi de grande importância na manutenção da minha saúde mental.

Aos meus afilhados, Harry, Amora, Alfredo, Lola, Pretinha e Klaus, pela pet-terapia.

Ao Engenheiros sem Fronteiras, por me ensinar os valores de empatia e altruísmo, e a ser um Engenheiro mais humano.

À CAPES, pela concessão da bolsa de mestrado e pelo apoio financeiro para a realização desta pesquisa.

RESUMO

CARDOSO, Fernando Henrique. **Desempenho ambiental e energético da gaseificação de biomassa de cana-de-açúcar como rota alternativa de produção de amônia**. 2019. 213 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

Em virtude do impacto ambiental que a produção de amônia é responsável, a saber, cerca de 1,0% das emissões de Gases de Efeito Estufa do planeta e ser demandante de 1,2% da demanda global de energia primária, o presente estudo se objetiva a avaliar o desempenho ambiental e energético da produção desse insumo a partir de fontes alternativas renováveis de grande disponibilidade no Estado de São Paulo, quais sejam, palha e bagaço da cana-de-açúcar.

Para tanto, considera-se um sistema composto por uma planta de síntese de amônia, por oxidação parcial, acoplada a uma usina autônoma de etanol sem exportação de energia elétrica. Sendo a modelagem e a simulação computacional desenvolvidas no software Aspen Plus®. O estudo ainda conta com a comparação do desempenho ambiental e energético do gás de síntese produzido a partir de duas biomassas, por diferentes reatores de gaseificação, a saber, leito fluidizado circulante e fluxo arrastado, sob a influência de agentes gaseificantes, como ar e vapor de água, havendo, portanto, oito diferentes cenários de estudo. Sendo o gás de síntese usado para a produção de amônia.

Para a Avaliação de Ciclo de Vida, se estabeleceu como Fluxo de Referência (FR) o processamento de 1,0 kg de amônia com teor de 100%_{w/w} de NH₃. Para tanto, adotou-se, para representar o desempenho energético, o indicador de Demanda de Energia Primária, gerado a partir do método Cumulative Energy Demand (CED) – v 1.11, já para representar o desempenho ambiental, adotou-se o indicador Mudanças Climáticas, que fora concebido a partir do método proposto pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas (2013).

Como resultado, o cenário, cuja produção de amônia é proveniente de *syngas* de gaseificador de Fluxo Arrastado de bagaço com ar, obteve o melhor desempenho ambiental e energético, produzindo 2,34 kg CO_{2eq}/FR e demandando 85,5 MJ/FR, respectivamente. Já o cenário com pior desempenho, se refere ao gás de síntese proveniente da gaseificação em Leito Fluidizado Circulante de palha a vapor, produzindo 12,5 kg CO_{2eq}/FR e demandando 264 MJ/FR. Já pela análise com indicador único, pode-se concluir que em termos de procedência do *syngas*, o desempenho ambiental e energético é indiferente ao tipo de biomassa de cana associada a qualquer um dos dois gaseificadores, desde que o fluido gaseificante seja o ar.

Palavras-chave: Amônia; Avaliação de Ciclo de Vida; Gaseificação de Biomassa; Energia de Biomassa.

ABSTRACT

CARDOSO, Fernando Henrique. **Environmental and energy performance of sugarcane biomass gasification as an alternative ammonia production route**. 2019. 213 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2019.

As a result of the environmental impact that ammonia production is responsible for, that is approximately 1.0% of global greenhouse gas emissions and 1.2% of global primary energy demand, this study aims to evaluate the environmental and energy performance of the production of this feedstock from widely available renewable alternative sources in the state of São Paulo, sugarcane straw and bagasse.

Hence, a system consisting of a partial oxidation ammonia synthesis plant coupled to an autonomous ethanol plant without electricity export is considered. Thus, the modeling and the computer simulation are developed in the Aspen Plus[®] software. The study also compares the environmental and energy performance of the synthesis of the gas produced by two biomasses using different gasifiers such as circulating fluidized bed and entrained flow gasifier, under the influence of gasifying agents, such as air and steam, therefore there are eight different study scenarios. So, the synthesis gas is then used for ammonia production, and the environmental and energy performance is analyzed in each of the proposed scenarios.

For the Life Cycle Assessment Analysis, it was established as Reference Flow (RF) the processing of 1.0 kg of ammonia with 100% %_{w/w} NH₃ content. For this purpose, the Energy Performance Demand was adopted to represent the Energy Performance Indicator, generated from the Cumulative Energy Demand (CED) method - v 1.11; to represent the environmental performance, the indicator adopted was the Climate Change, which was designed using the method proposed by the Intergovernmental Panel on Climate Change (2013).

As a result, the scenario, whose ammonia production is derived from the gasification of bagasse with air in Entrained Flow gasifier, achieved the best environmental and energy performance, producing 2.34 kg CO_{2eq}/RF and requiring 85.5 MJ/RF, respectively. The worst performing scenario refers to the synthesis of syngas from gasification in Circulating Fluidized Bed of straw with steam, producing 12.5 kg CO_{2eq}/RF and demanding 264 MJ/RF. From the single indicator analysis, it can be concluded that in terms of syngas origin, the environmental and energy performance would be indifferent to the type of sugarcane biomass associated with either gasifier, since the gasifying agent is air.

Keywords: Ammonia; Life Cycle Assessment; Biomass Gasification; Biomass Energy

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1 - Destino aproximado das vendas internas de amônia	5
Figura 3.2 - Etapas da produção de amônia por reforma a vapor.....	8
Figura 3.3 - Fluxogramas esquemáticos de <i>loops</i> de síntese de NH ₃	16
Figura 3.4 - Etapas da produção de amônia por oxidação parcial.....	18
Figura 4.1 - Sequência de etapas da gaseificação.....	33
Figura 5.1 - Esquema da Análise de Ciclo de vida de um produto.....	42
Figura 5.2 - Estágios do estudo ACV.....	43
Figura 7.1 - Visão geral do sistema de estudo.....	54
Figura 7.2 - Fluxograma das operações limpeza, moagem, fosfatação e aquecimento.....	58
Figura 7.3 - Fluxograma das operações calagem, aquecimento do caldo, flasheamento, decantação e filtração.	61
Figura 7.4 - Fluxograma da operação de concentração do caldo.	61
Figura 7.5 - Fluxograma da unidade de fermentação.....	64
Figura 7.6 - Fluxograma do processo de destilação e retificação em Aspen Plus®.....	65
Figura 7.7 - Fluxograma da cogeração.....	67
Figura 7.8 - Fluxograma da gaseificação de bagaço em GFA.....	82
Figura 7.9 - Fluxograma da gaseificação de bagaço em GLFC	83
Figura 7.10 - Fluxograma da gaseificação de palha em GFA. Fonte: Autor.....	84
Figura 7.11 - Fluxograma da gaseificação da palha em GLFC. Fonte: Autor	85
Figura 7.12 - Purificação do syngas produzido a partir de bagaço em GFA com vapor.....	89
Figura 7.13 - Purificação do syngas produzido a partir de bagaço em GFA com ar.....	90
Figura 7.14 - Purificação do syngas produzido a partir de palha em GFA com vapor.	91
Figura 7.15 - Purificação do syngas produzido a partir de palha em GFA com ar.	92
Figura 7.16 - Purificação do syngas produzido a partir de bagaço em GLFC com vapor. ..	93
Figura 7.17 - Purificação do syngas produzido a partir de bagaço em GLFC com ar.	94
Figura 7.18 - Purificação do syngas produzido a partir de palha em GLFC com vapor.	95
Figura 7.19 - Purificação do syngas produzido a partir de palha em GLFC com ar.	96
Figura 7.20 - Fluxograma do looping da amônia	99
Figura 8.1 - Contribuição de impactos para MC discriminada por etapa de processo para cada cenário	106
Figura 8.2 - Principais precursores de impactos para MC discriminados para cada cenário em estudo.....	107
Figura 8.3 - Contribuição de impactos para DEP discriminada por etapa de processo para cada cenário	109
Figura 8.4 - Contribuições de impactos para DEP por fonte geradora, discriminados para cada cenário em estudo.....	111
Figura 8.5 - Distribuição, em ordem crescente, dos valores de Indicador Único (IU) para cada cenário em estudo.....	112

LISTA DE TABELAS

Tabela 3.1 - Matéria-prima para produção de amônia no mundo em 1998.....	7
Tabela 3.2 - Processos químicos para remoção de CO ₂	13
Tabela 3.3 - Processos físicos para remoção de CO ₂	14
Tabela 4.1 - Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.....	37
Tabela 4.2 - Caracterização da palha de cana-de-açúcar.....	38
Tabela 4.3 - Composição lignocelulósica do bagaço de cana-de-açúcar.	38
Tabela 4.4 - Composição lignocelulósica da palha de cana-de-açúcar.	39
Tabela 7.1 - Componentes definidos no simulador.....	56
Tabela 7.2 - Composição da cana-de-açúcar que chega na usina.....	57
Tabela 7.3 - Parâmetros adotados para a limpeza e moagem.....	57
Tabela 7.4 - Parâmetros adotados nas operações de tratamento do caldo.....	59
Tabela 7.5 - Parâmetros adotados nas operações de concentração do caldo e preparo do mosto.	60
Tabela 7.6 - Conversões adotadas para reações no fermentador.....	63
Tabela 7.7 - Parâmetros adotados para o processo de fermentação.	63
Tabela 7.8 - Parâmetros adotados para o processo de destilação.	66
Tabela 7.9 - Parâmetros adotados na cogeração.....	68
Tabela 7.10 - Cenários de estudo.....	70
Tabela 7.11 - Composição do bagaço na simulação no Aspen Plus®	71
Tabela 7.12 - Componentes declarados na simulação no Aspen Plus®	72
Tabela 7.13 - Rendimento declarado no reator de Pirólise.....	73
Tabela 7.14 - Reações e suas respectivas cinéticas no reator de gaseificação em GFA.	74
Tabela 7.15 - Parâmetros adotados na simulação da gaseificação de bagaço em GFA.	74
Tabela 7.16 - Reações e suas respectivas cinéticas no reator de gaseificação em GLFC	75
Tabela 7.17 - Parâmetros declarados na simulação de gaseificação de bagaço em GLFC. .	76
Tabela 7.18 - Compostos declarados no Aspen Plus® para simulação.....	77
Tabela 7.19 - Composição da palha declarada no Aspen Plus®.....	78
Tabela 7.20 - Parâmetros adotados na gaseificação da palha em GFA.....	79
Tabela 7.21 - Reações que ocorrem no reator de pirólise com respectivas cinéticas.....	80
Tabela 7.22 - Parâmetros adotados na gaseificação de palha em GLFC.....	81
Tabela 7.23 - Parâmetros no tratamento do syngas.....	88
Tabela 7.24 - Parâmetros adotados looping amônia.....	98
Tabela 8.1 - Resultados totalizados dos desempenhos ambiental e energético dos cenários em estudo.....	105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ACV	Avaliação de Ciclo de Vida
AEHC	Álcool Etílico Hidratado Carburante
AICV	Avaliação de Impactos do Ciclo de Vida
AMDEA	MDEA mais aditivos
ANDA	Associação Nacional para Difusão de Adubos
BAGACILH	Bagacilho
BAT	Best Available Techniques
BG	Bagaço
CALDCLAR	Caldo clarificado
CALDOCON	Caldo concentrado
CALDOFOS	Caldo fosfatado
CALDOPRE	Caldo pré-aquecido
CED	Cumulative Energy Demand
CENTRI	Centrífuga
CGEE	Center of Strategic Studies Management
COMP	Compressor
CRIOG	Torre criogênica
CSFMB	Comprehensive Simulator of Fluidized and Moving Bed Equipments
CTBE	Laboratório Nacional de Ciência e Tecnologia do Bioetanol
DEP	Demanda de Energia Primária
DES/DESAE	Desaerador
EE	Energia Elétrica
ER	Razão de equivalência
EVAP	Evaporador
EVAPORA	Evaporador
FAFEN	Fábrica de Fertilizantes Nitrogenados
FERMENTA	Fermentador
FLEG	Flegmaça
FLEGL	Flegma líquida
FLEGV	Flegma vapor
FORN	Fornalha
GEE	Gases de Efeito Estufa

GF	Gases de chaminé
GFA	Gaseificador de Fluxo Arrastado
GLFB	Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante
GLFC	Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante
GN	Gás Natural
GNS	Gás Natural Sintético
H2OEMBEB	Água de embebição
H2OLAV	Água de lavagem
HEX	Trocador de calor
HTS	High Temperature Reactor
IA	Índice Ambiental
ICV	Inventário de Ciclo de Vida
IE	Índice Energético
IFA	International Fertilization Association
IGCC	Ciclos Combinados de Gaseificação Integrada
IPCC	Intergovernmental Panel on Climate Change
ISO	International Organization for Standardization
LNBR	Laboratório Nacional de Biorrenováveis
LTS	Low Temperature Reactor
m/m	Razão massa/massa
MC	Mudanças Climáticas
MEA	Mono Etanol Amina
METVENDA	Metanol para venda
mol/mol	Razão mol/mol
N2WASH	Torre de lavagem com nitrogênio líquido
NRB	Non-Renewable Biomass
NRF	Non-Renewable Fossil
NRN	Non-Renewable Nuclear
ONU	Organização das Nações Unidas
PREAR	Pré-aquecedor
PYROL	Pirólise
RB	Renewable biomass
REC	Reciclo
RF	Fluxo de Referência

RWA	Renewable Water
RWSG	Renewable Wind, Solar and Geothermal
SSAS	Solid State Ammonia Synthesis
SYNSECO	Gás de síntese desidratado
TEA	Tri Etanol Amina
TEG	Turbina geração de energia
TEG	Trietilenoglicol
TC	Trocador de Calor
TM	Turbina de Acionamento Direto
t ou ton	Tonelada (SI)
TORTAFIL	Torta filtro
UF	Unidade Funcional
UNICA	União da Agroindústria do Açúcar e do Álcool do Estado de São Paulo
VAPORFLA	Vapor flash
w/w	Razão massa/massa

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	1
2.	OBJETIVOS	3
3.	AMÔNIA	4
3.1.	Tecnologia de produção da amônia	6
3.1.1.	Síntese de amônia via reforma a vapor	7
3.1.1.1.	Pré-tratamento do gás natural (GN)	9
3.1.1.2.	Reforma a vapor	9
3.1.1.3.	Conversão <i>Shift</i> do monóxido de carbono	10
3.1.1.4.	Remoção de CO ₂	11
3.1.1.5.	Metanatação	12
3.1.1.6.	Compressão	14
3.1.1.7.	Síntese	15
3.1.2.	Síntese de amônia via oxidação parcial	17
3.1.2.1.	Oxidação Parcial e pré-tratamento do gás de síntese	19
3.1.2.2.	Conversão <i>Shift</i> em plantas com oxidação parcial	19
3.1.2.3.	Remoção de CO ₂	20
3.1.2.4.	Lavagem com nitrogênio líquido	20
3.1.2.5.	Compressão e síntese	21
3.2.	Tecnologias alternativas de produção de amônia.....	21
3.2.1.	Solid State Ammonia Synthesis	22
3.2.2.	Obtenção alternativa de hidrogênio.....	22
3.2.2.1.	Eletrólise	23
3.2.2.2.	Oxidação parcial	23
3.3.	Aspectos ambientais associados ao processo de produção de amônia.....	24
4.	GASEIFICAÇÃO	26
4.1.	Definição.....	26
4.2.	Tipos de gaseificadores	26
4.2.1.	Leito Fixo.....	27
4.2.1.1.	Updraft.....	27
4.2.1.2.	Downdraft.....	28
4.2.1.3.	Crossdraft	28
4.2.2.	Leito Fluidizado	29
4.2.2.1.	Leito Fluidizado Borbulhante.....	29

4.2.2.2.	Leito Fluidizado Circulante	30
4.2.3.	Fluxo Arrastado	30
4.3.	Parâmetros	31
4.4.	Etapas de gaseificação	32
4.4.1.	Secagem	33
4.4.2.	Pirólise	33
4.4.3.	Oxidação	34
4.4.4.	Redução	34
4.5.	Gaseificação de biomassa	35
4.5.1.	Biomassa de cana-de-açúcar	36
4.6.	Usos do gás de síntese	40
5.	AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA	42
5.1.	Estudos de ACV relacionados a produção de syngas partir de biomassa	46
5.2.	Estudos de ACV relacionados a produção de amônia a partir de biomassa	48
6.	MÉTODO DE TRABALHO	50
7.	MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL	53
7.1.	Descrição, modelagem e simulação do processo de produção de etanol e energia elétrica a partir da cana de açúcar	55
7.1.1.	Especificação dos componentes no simulador	55
7.1.2.	Limpeza da cana e extração do caldo	56
7.1.3.	Tratamento físico-químico do caldo	58
7.1.4.	Concentração do caldo	59
7.1.5.	Esterilização e fermentação	62
7.1.6.	Destilação e retificação	64
7.1.7.	Cogeração	66
7.2.	Descrição, modelagem e simulação de gaseificação de biomassa de cana	69
7.2.1.	Gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar	70
7.2.1.1.	Gaseificador de Fluxo Arrastado (GFA)	73
7.2.1.2.	Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante (GLFC)	74
7.2.2.	Gaseificação de palha de cana-de-açúcar	76
7.2.2.1.	Gaseificador de Fluxo Arrastado (GFA)	78
7.2.2.2.	Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante (GLFC)	81
7.3.	Descrição, modelagem e simulação de síntese de amônia a partir de biomassa	86

7.3.1.	Purificação do gás de síntese	86
7.3.2.	Síntese da amônia	97
8.	AVALIAÇÃO AMBIENTAL E ENERGÉTICA	100
8.1.	Modelagem do Ciclo de Vida	102
8.2.	Análise dos Desempenhos Ambiental e Energético	104
8.2.1.	Análise Ambiental	105
8.2.2	Análise Energética	108
8.2.3	Análise Conjugada: Indicador Único de desempenho	111
9.	CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS PROJETOS.....	114
	REFERÊNCIAS	117
	APÊNDICE A	126
	APÊNDICE B.....	189

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

Segundo projeções realizadas pela Organização das Nações Unidas (ONU) a população do planeta terá atingido o patamar de 9,2 bilhões de habitantes em 2050, dos quais, cerca de 70%, estará residindo em áreas urbanas. O mesmo levantamento observa ainda que essa taxa de urbanização deverá causar mudanças significativas de estilo e padrão vida da sociedade em comparação às circunstâncias atuais (SILVA, 2018). Além disso, com a franca expansão do adensamento urbano as áreas rurais tenderão a ser ocupadas pela população de mais baixo poder aquisitivo, ao menos, por algum tempo. Há cerca de uma década, perto de um bilhão de pessoas ao redor do planeta já não conseguia, sequer, satisfazer suas necessidades alimentares básicas. Vivendo em zonas de fome, que em muitos casos eram também áreas ecologicamente vulneráveis, esse contingente já se defrontava cotidianamente com condições bastante desfavoráveis, marcadas pela elevada concentração populacional, e a deterioração dos ecossistemas (BARTHEL et al., 2019).

Ao se debruçarem sobre a questão, Stewart e Roberts (2012) acabaram por estabelecer uma correlação consistente, mas que, ao mesmo tempo, é de perspectivas bastante desalentadoras: A demanda mundial por alimentos e fibras seguirá crescendo na mesma proporção em que se multiplica a população. Além de ocorrer simultaneamente ao êxodo da força de trabalho rural, esse fenômeno deverá, ainda, competir com o fornecimento de matérias-primas para outro mercado de proporções respeitáveis, o de biocombustíveis. O contexto sugere, naturalmente, a formulação de duas perguntas: “Será possível atender a toda essa demanda?” e, em caso, afirmativo, “Como isso ocorreria?”. Para Stewart e Roberts (2012, p. 82) o equacionamento dessas questões depende de diversos aspectos. Dentre esses, e com especial destaque, está o aumento da produtividade agrícola via uso de fertilizantes. Para os autores:

(...) é seguro dizer que sem uma nutrição adequada das plantas, o mundo produziria apenas cerca de metade dos alimentos básicos e mais terras florestais teriam que ser colocadas em produção. O fertilizante inorgânico desempenha um papel crítico na segurança alimentar do mundo.

Consoante FAO (2017), a demanda esperada por fertilizantes nitrogenados para o ano de 2020 é de 119 milhões de toneladas, que correspondem a, aproximadamente, 59% de toda a necessidade mundial de adubos sintéticos. Destaca-se nesse segmento, a porção central do continente asiático, que pelo fato de deter as principais reservas petrolíferas do planeta, contribui com cerca de 60% da oferta de nitrogenados. A amônia ocupa um papel fundamental no ciclo produtivo dos principais representantes dessa classe de adubos, sendo insumo essencial para os processamentos de: ureia, nitrato de amônio, fosfato de amônio, e sulfato de amônio (SILVEIRA; KOHMANN, 2020). Por conta disso, durante a última década a produção média anual do ativo em escala global atingiu o patamar de 150 milhões de toneladas.

O processo Haber-Bosch é a forma mais usual de obtenção de amônia, quando hidrogênio (H_2), obtido de reforma a vapor de gás natural (GN), é combinado a nitrogênio (N_2) do ar em condições específicas e extremas de processo. Mesmo em se tratando de uma tecnologia consagrada e com atrativas taxas de retorno econômico, a via apresenta gargalos por conta de alguns de seus aspectos técnicos. Além da elevada dependência de recurso fóssil como o gás natural, a reforma a vapor é energo-intensiva a ponto de fazer com que a rota responda por 1,2% da demanda global de energia primária. Além disso, seus índices de emissão atmosférica de dióxido de carbono ($\sim 1,5 \text{ kg CO}_2/\text{kg NH}_3$) representam, pouco menos de 1,0% das emissões de Gases de Efeito Estufa (GEE) do planeta (GILBERT; THORNLEY, 2010). Assim, se analisada sob uma perspectiva de médio prazo e tendo em conta a disponibilidade de recursos para sua execução, a supremacia do processo Haber-Bosch poderia estar comprometida, e a partir daí, também o suprimento da demanda mundial de gêneros agrícolas.

O contexto sugere, portanto, uma busca por rotas alternativas para a obtenção de amônia, que além de atenderem requisitos técnico-econômicos, estejam adequadas às disponibilidades futuras de recursos e aportem contribuições discretas para o Aquecimento Global. Arora e colaboradores (2017) veem na síntese de amônia via gaseificação de biomassa uma possibilidade que, ao menos em tese, é capaz de atender a todas essas exigências. Isso porque, além de demonstrar taxas adequadas de rendimento em H_2 na composição do *syngas*, o processo mostra ter perdas atmosféricas de CO_2 mais discretas do que aquelas alcançadas pela tecnologia tradicional. No entanto, ao menos neste momento, tais afirmações não passam de conjecturas, uma vez que a literatura técnica que trata do tema não traz registros de estudos em que estas vertentes alternativas de processo tenham sido avaliadas com maior rigor e nível de detalhe.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

Tendo em vista o contexto apresentado no capítulo anterior, este estudo acadêmico-científico se propõe, no nível de objetivo geral, a avaliar o desempenho ambiental e energético da gaseificação da palha e do bagaço da cana-de-açúcar como uma rota alternativa de produção de amônia.

Com dividendos acessórios, mas nem por isso menos importantes, do que o propósito antes enunciado, a iniciativa pretende ainda atender aos seguintes objetivos complementares:

- Gerar um modelo computacional capaz de simular de maneira robusta as interações entre uma usina autônoma de cana-de-açúcar e unidades de gaseificação, purificação do gás de síntese e de síntese de amônia;
- Analisar os comportamentos ambiental e energético da produção de amônia a partir da gaseificação com vapor de água e ar, como agentes gaseificantes.

CAPÍTULO 3

AMÔNIA

A amônia, conhecida também por amônia anidra, ou mesmo, gás amoníaco, é um composto constituído apenas por átomos de nitrogênio e hidrogênio, cuja fórmula química é NH_3 . (“Química Nova Interativa - SBQ”, 2017).

Em 2010, a amônia foi produzida em cerca de 80 países, que juntos acumularam mais de 157,3 milhões de toneladas de produto, de acordo com o *Institute for Industrial Productivity's Industrial Efficiency Technology Database* (BOERNER, 2019). China, Índia e Rússia tiveram destaque nesse cenário, ao acumularem perto de 50% da produção totalizada no período (“U.S. Geological Survey”, 2011). Do total de NH_3 processado, entre 75-90% foram absorvidos pela manufatura de fertilizantes (BOERNER, 2019). Mesmo com a prevalência desse setor, a amônia serviu também de insumo para produção de diversos outros bens de consumo, dentre os quais se encontram explosivos, plásticos, fibras sintéticas e resinas, além de numerosos outros compostos químicos (“U.S. Geological Survey”, 2011).

Um prognóstico realizado pela *International Fertilization Association* (IFA) indica que capacidade instalada global de produção de NH_3 se expandirá em 8,0% entre 2016 e 2021 apesar de uma redução massiva de produção na China. Assim, o potencial de processamento do químico deverá transpor a barreira de 234 Mt NH_3 ao final daquele período (IFA, 2017).

O Brasil, como país com grande potencial agrícola, consome expressivas quantidades de fertilizantes que, no entanto, são adquiridos na sua maioria junto do mercado internacional. A dependência externa não se dá, porém, apenas por conta das elevadas necessidades de adubação da agricultura nacional. Antes, isso ocorre devido à indisponibilidade de matérias-primas sob a forma de fontes de nitrogênio, fósforo e potássio, e da limitada infraestrutura de produção. A oferta interna de adubos nitrogenados de 2010 foi capaz de atender a pouco mais de 24% da demanda nacional. Uma das justificativas para o atingimento desse discreto resultado está atrelada à síntese do NH_3 (DA COSTA; SILVA, 2012). Segundo registros da Associação Nacional para Difusão de Adubos (ANDA) o país produziu em 2010, 1.269.301 t NH_3 sendo

cerca de 53% desse total gerado no Nordeste. Seguindo a mesma tendência mundial, 51% do volume seguiram para a manufatura de fertilizantes (ANDA, 2011).

O NH_3 é usado de forma regular na produção nacional de adubos, como indica o perfil apresentado na Figura 3.1, em que as diversas empregabilidades a que a amônia se presta no Brasil são comparadas em termos de taxa de utilização, para o ano de 2010.

Destaque-se, porém, que naquele período a absorção de NH_3 pelo segmento de adubos nitrogenados atingiu seu ápice e assim, os outros usos para o ativo vem se intensificando, dado que a produção de amônia tem se mantido dentro de padrões pouco variáveis desde então.

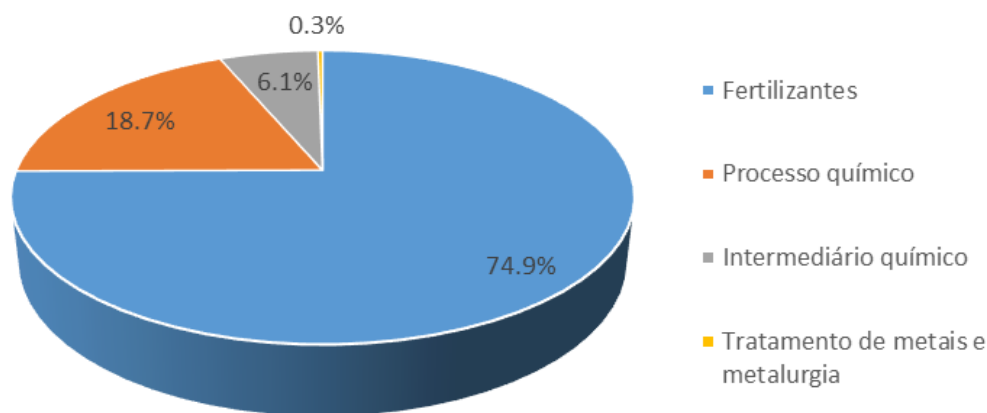


Figura 3.1 - Destino aproximado das vendas internas de amônia

Fonte: Abiquim (2010) (adaptado pelo autor)

A capacidade instalada de produção de amônia no Brasil, em 2014, era de 1.583.410 t/ano, correspondente a cerca de 1% de toda produção mundial do composto. O montante está distribuído pelas plantas em operação, listadas a seguir (ABIQUIM, 2015):

- Petrobras/FAFEN – Camaçari - BA;
- Petrobras/FAFEN – Laranjeiras - SE;
- Petrobras/FAFEN – Araucária - PR;
- Vale-Fertilizantes (atual Mosaic) – Cubatão - SP.

Tal como já fora enunciado anteriormente, o processo clássico (Haber-Bosch) de produção da amônia predispõe reagir H_2 com N_2 . Se por um lado, o ar atmosférico é a fonte usual de N_2 , as

rotas de obtenção de H_2 são variadas, como se espera, venha a ficar melhor explicado nas seções a seguir. No entanto, no Brasil assim como na grande maioria dos centros produtores, são duas as vias mais recorrentes de produção de H_2 ; a saber:

- Reforma Catalítica de hidrocarbonetos leves com vapor d'água: tecnologia que é operada nas plantas industriais da Petrobras/FAFEN de Camaçari (BA) e Laranjeiras (SE), as quais empregam gás natural como matéria-prima, e na unidade da Vale localizada em Cubatão (SP). Neste último caso, porém, o H_2 é obtido a partir de gás de refinaria;
- Oxidação Parcial de hidrocarbonetos pesados: um processo utilizado apenas na unidade da Petrobras/FAFEN de Araucária (PR), que emprega resíduo asfáltico como fonte de matéria-prima de H_2 para posterior obtenção de amônia.

3.1. Tecnologia de produção da amônia

De acordo com Dincer e colaboradores (2018, p. 3), mais de 90% da amônia produzida no mundo é sintetizada pela rota de processos proposta por Haber-Bosch em 1913, em que a mistura entre H_2 e N_2 sob condições extremas de pressão, temperaturas moderadas, e na presença de catalisador reagem entre si (MARINUSSEN; KOOL; BLONK, 2012; EGENHOFER; SCHREFLER, 2014).

A configuração básica das plantas de amônia vem se mantendo praticamente inalterada com relação às condições originais de concepção. O processo, que em sua concepção inicial ocorria a temperaturas de até $600^\circ C$, opera atualmente entre $350 - 550^\circ C$, além de pressões que oscilam entre 100 e 250 bar. Essas condições de operação se revertem em (elevada) demanda energética que varia de 30 – 38 MJ/kg NH_3 produzida (APPL, 1999; ESTEVES et al., 2015). Uma planta de processo de produção de amônia tem uma capacidade típica de 1000-1500 t/d, embora plantas mais modernas estão sendo projetadas para produzir por volta de 3000 t/d ou mais e são comumente integradas a outras plantas, principalmente plantas de ureia, que utilizam o CO_2 produzido no processo (RAFIQUL et al., 2005).

A produção de amônia pode ser dividida em 3 etapas principais; quais sejam: (I) Síntese e tratamento do gás matéria-prima, que pode ainda ser subdividida nas operações de: (a) geração

e pré-tratamento; (b) conversão do CO (*shift*); e (c) purificação do gás; (II) Compressão; e, (III) Síntese (*looping*) da amônia.

O objetivo da etapa de Síntese do gás e tratamento é preparar uma mistura pura de N₂ e H₂ em proporções estequiométricas. Além de água e ar, o processo pressupõe a presença de um meio redutor que contenha carbono, e possa conter hidrogênio, como gás natural, metano e nafta para que possa ocorrer com eficiência adequada (APPL, 2006). A Tabela 3.1 apresenta a distribuição das fontes de C e H usadas com mais frequência no mundo para produção de amônia.

Tabela 3.1 - Matéria-prima para produção de amônia no mundo em 1998.

Fontes	Quantidade (10 ³ t)	Contribuição relativa (%)
Carvão e Coque	16500	14
Gás Natural	94300	77
Nafta	7300	6
Outros produtos de petróleo	4400	3

Fonte: (APPL, 2006).

Esses dados demonstram a prevalência do uso de gás natural em detrimento de outros ativos de mesma natureza, para efeito de produção de H₂, e a partir deste, também de NH₃. Outro aspecto de bastante relevo situa-se no caráter fóssil de todas essas matérias-primas, fato que apenas reforça a necessidade de desenvolvimento de rotas complementares de produção de amônia.

3.1.1. Síntese de amônia via reforma a vapor

As etapas da rota de produção de amônia via reforma a vapor é descrita nesta seção, e a Figura 3.2 ilustra as etapas que compreendem esta via.

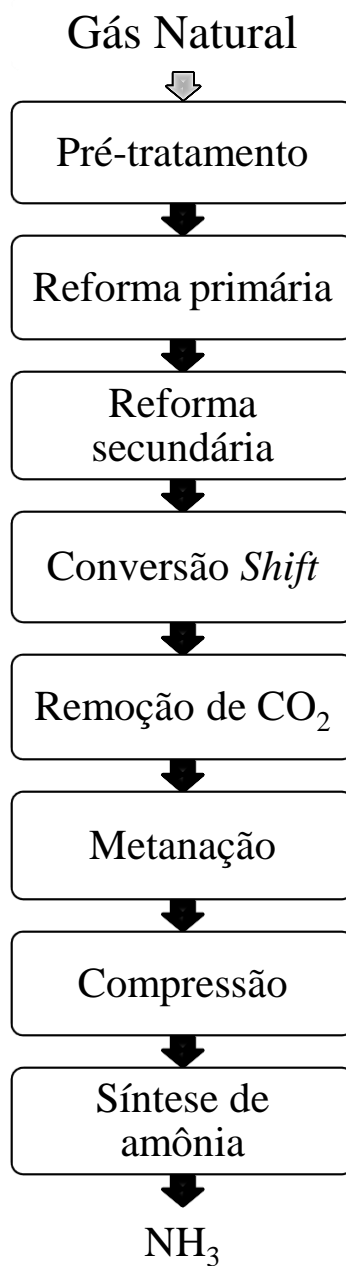


Figura 3.2 - Etapas da produção de amônia por reforma a vapor.

Fonte: (EFMA, 2000 - adaptado pelo autor)

3.1.1.1. Pré-tratamento do gás natural (GN)

O processo se inicia com a remoção integral de quaisquer líquidos que por ventura estejam misturados ao gás natural, sendo uma das técnicas a utilização de uma torre de absorção com trietilenoglicol. Em seguida, o GN sofre dessulfurização que busca coibir a eventual passivação dos catalisadores usados no processo de síntese, que em geral são sensíveis a compostos com enxofre. A remoção dos S-componentes, que se apresenta na forma reduzida em sua maior parte, se dá em um adsorvedor, na presença de óxido de zinco (EFMA, 2000; FRANCO; SARAIVA NETO, 2007).

3.1.1.2. Reforma a vapor

A produção de gás de síntese usado no processamento da amônia a partir de hidrocarbonetos leves se inicia com a operação de reforma, a qual, de sua parte, está também dividida nas subetapas primária e secundária.

A matéria-prima carbonácea, que pode variar desde gás natural até nafta pesada, é misturada com vapor que, em geral, advém de uma turbina de extração/condensação (cujo vapor de descarga tem pressão inferior à atmosférica). A mistura de vapor/gás é então aquecida até 500 – 600 °C na seção de convecção antes de ser alimentada ao reformador primário. A razão de operação (vapor/gás) varia de 2,5 – 4,0 mols de vapor por unidade de carbono introduzido no processo. O uso de proporções tão favoráveis ao vapor se justifica para poder evitar que haja deposição de carbono nos tubos em que se encontra o catalisador (AIKA et al., 1995; EFMA, 2000; APPL, 2006). A etapa de reforma primária é responsável por converter os hidrocarbonetos em óxidos de carbono (CO) e hidrogênio (H₂) (FRANCO; SARAIVA NETO, 2007). Em termos estequiométricos, esta conversão pode ser descrita pela equação (3.1):



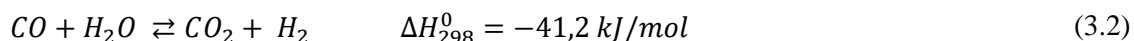
O fato de a reação global ser altamente endotérmica torna necessária a adição de calor ao sistema, a fim de elevar sua temperatura para 780 – 830°C à saída do reator de reforma. A energia térmica é normalmente obtida a partir da queima de GN, ou outros combustíveis

gasosos, em uma fornalha. O aquecimento do gás é feito de forma indireta em reator tubular recheado com o catalisador de níquel (EFMA, 2000; APPL, 2006).

Já na reforma secundária, o gás que deixa o reator tubular reage adiabaticamente com ar preaquecido em presença de um catalisador à base de níquel. Com isso, até 99% dos hidrocarbonetos adicionados ao processo são convertidos. Além disso, N₂ é também dosado no meio para dar início à síntese de NH₃. Na maioria dos casos, a vazão de ar é ajustada de forma que a relação estequiométrica no gás entre H₂ e N₂ seja atingida (AIKA et al., 1995; EFMA, 2000; FRANCO; SARAIVA NETO, 2007). O gás emanado da reforma primária apresenta de 8 – 12%_{vv} (base seca) de metano residual quando é misturado no queimador com ar pré-aquecido para dar início a reforma secundária. A mistura, que nestas condições encontra-se já parcialmente reagida, passa através de um leito catalítico onde as reações de reforma são completadas. O gás que deixa o reator adiabático encontra-se a cerca de 1200 °C e apresenta teor residual de metano entre 0,2 – 0,3%_{vv} (base seca) (AIKA et al., 1995; EFMA, 2000; APPL, 2006).

3.1.1.3. Conversão *Shift* do monóxido de carbono

O teor de CO na corrente que deixa a etapa de síntese de gás varia entre 10 – 50%_{v/v}. Dado que a síntese da amônia requer apenas H₂ e N₂, faz-se necessário que todo esse conteúdo, assim como, os de outros contaminantes presentes no meio, sejam removidos. Tal purificação ocorre por meio da reação de conversão ‘*water-gas-shift*’, em que CO é transformado em CO₂, cuja extração é bastante mais simples que a de seu congênere carbonáceo. O processo tem por vantagem adicional gerar H₂ assim como aparece indicado na equação (3.2) (APPL, 2006).



Dado que nenhuma alteração de volume está associada a reação, ela praticamente independe da pressão. Por outro lado, em se tratando de processo exotérmico, é conveniente que o mesmo ocorra a temperaturas mais baixas (300-320 °C no início do processo), condição que desloca o equilíbrio na direção da formação de produtos. Para que essa necessidade seja atendida, o calor deve ser removido de maneira apropriada; assim não é incomum que a conversão ‘*water-gas-*

shift” ocorra em etapas. Como a configuração do processo e os catalisadores da rota por reforma a vapor são distintos da rota de oxidação parcial, a conversão *shift* acoplada a cada caso mostra ter características específicas (APPL, 1999).

Nas plantas tradicionais, o gás que sai do reator de reforma secundária é resfriado de forma a recuperar o calor residual para ser reaproveitado em outras partes do processo. Esse gás entra então, no reator de alta temperatura (HTS) carregado com catalisador de ferro-cromo a 320 – 350 °C. Após um aumento de temperatura de 50 – 70 °C (dependendo da concentração inicial de CO) e com um teor residual de CO de 3,0%, o gás é arrefecido a 200 – 210 °C para então ser enviado ao reator de baixa temperatura (LTS) em que está contido o catalisador de zinco-alumina de cobre. Nesse estágio se atinge uma concentração de CO variável entre 0,1 – 0,3 %_{vv} (APPL, 1999).

3.1.1.4. Remoção de CO₂

Na etapa de purificação do gás, o CO₂ e o CO residual precisam ser removidos pelo fato de serem venenosos para o catalisador daquele processo. A seção que se segue, irá descrever em maior nível de detalhe como o processo de purificação se desenvolve.

O teor de CO₂ no gás produzido pela etapa de *Shift* depende da composição da matéria-prima utilizada para a síntese; no entanto, essa participação costuma ser da ordem de 18%_{vv} (IFDC/UNIDO, 1992). Tal parâmetro é fundamental para seleção do tipo de tratamento a ser empregado para remoção desse contaminante. O método mais usual de tratamento consiste em lavar o gás para depois pressurizá-lo em presença de um solvente capaz de remover o CO₂ até quantidades e taxas adequadas. O processo ocorre em coluna com pratos, ou empacotada, e os fluidos circulam em contracorrente.

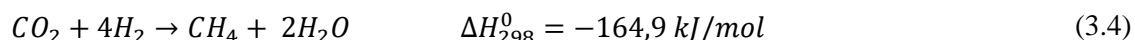
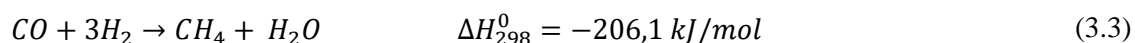
A opção por solventes que operam a partir de mecanismos físicos de ação faz com que o CO₂ seja dissipado sem formar compostos químicos, limitando a separação a um simples “flasheamento”. Por outro lado, ao serem empregados solventes que atuam por meio de mecanismos químicos, a fixação do CO₂ se materializa na forma da produção de um composto derivado, que para ser decomposto irá requer calor (APPL, 1999).

A Tabela 3.2 e a Tabela 3.3 descrevem de maneira sucinta alternativas químicas e físicas para remoção de CO₂ quanto ao: (i) tipo de solvente; (ii) concentração de CO₂ no gás produzido pela conversão *Shift*, (iii) energia requerida (em termos qualitativos) pelas referidas lógicas, e (iv) via mais indicada de obtenção de H₂ caso haja alguma especificidade. (IFDC/UNIDO, 1992).

A faixa típica de consumo de calor nos processos modernos de absorção química varia entre 30-60 MJ.kmol⁻¹ CO₂. Já a absorção física pode ser projetada para não fazer uso de calor; no entanto, para que seus desempenhos sejam comparáveis aos dos processos químicos, suas condições em termos de consumo de energia mecânica (trabalho) devem ser consideradas (EFMA, 2000). Apesar do método adotado, o gás que deixa a etapa de purificação contém ainda cerca de 0,3%_{vv} CO e outros 0,1%_{vv} CO₂ (IFDC/UNIDO, 1992).

3.1.1.5. Metanatação

O CO e o CO₂ ainda remanescentes no gás precisam ser removidos para que a atividade da síntese de NH₃ não seja reduzida, e para coibir uma possível deposição de carbonato de amônio ((NH₄)₂CO₃) no *loop* da síntese. Para tanto, aqueles óxidos são reduzidos via metanatação, processo que em termos de transformações pode ser ilustrado pelas equações (3.3) e (3.4) (IFDC/UNIDO, 1992):



As reações ocorrem a 300 – 350°C em um reator de recheio, com auxílio de um catalisador de níquel. O metano gerado nesta etapa é um gás inerte na reação de síntese, contudo, a água deve ser removida antes de entrar no conversor. Para tanto, procede-se o arrefecimento da corrente que deixa o metanador até níveis suficientes para sua condensação plena. Providência-se também uma condensação/absorção do produto final do *loop* da síntese; a mesma operação pode ainda ser realizada na unidade de secagem de gás de make-up (IFDC/UNIDO, 1992; EFMA, 2000).

Tabela 3.2 - Processos químicos para remoção de CO₂.

Sistema	Solvente	Concentração de CO ₂ no gás	Consumo de energia	Observações
MEA	15% a 20% Mono Etanol Amina	< 50 ppm	Alto	Alto consumo de utilidades.
MEA + Inibidor	25% a 35% Mono Etanol Amina mais inibidor de corrosão	< 50 ppm	Médio	O inibidor aumenta a absorção de CO ₂ , o que diminuir o consumo de utilidades.
TEA/MEA	Tri Etanol Amina e Mono Etanol Amina	< 50 ppm	Baixo	É preciso separação por absorção e <i>stripping</i> para cada solvente.
AMDEA	40% a 50% MDEA mais aditivos	100 – 1000 ppm	Baixo	Configuração usual de dois estágios.
Benfield	25% a 30% K ₂ CO ₃ mais aditivos	500 – 1000 ppm	Baixo	Extensivamente usado em plantas de amônia pelo baixo custo operacional.
Catacarb	25% a 30% K ₂ CO ₃ mais aditivos	500 – 1000 ppm	Baixo	Usados em plantas com produção até de 1540 tpd.
Carsol	K ₂ CO ₃ mais aditivos	500 – 1000 ppm	Baixo	Usados em plantas com produção até de 1360 tpd.
Flexsorb HP	K ₂ CO ₃ mais amina	500 – 1000 ppm	Baixo	Comercializado para plantas com capacidade de 1640 e 472 tpd
Lurgi	25% a 30% K ₂ CO ₃ mais aditivos	500 – 1000 ppm	Baixo	Usado em diversas instalações na Alemanha
Vetrocoke	K ₂ CO ₃ mais As ₂ O ₃	500 – 1000 ppm	Baixo	O uso de arsênico apresenta problemas de descarte e de poluição.
Vetrocoke	K ₂ CO ₃ mais Glicina e aminas secundárias	250 – 1000 ppm	Baixo	Reduz em 50% o calor de regeneração comparado com o processo tradicional.
Sulfinol	Solução de Sulfolano, di-iso Propinol Amina	< 100 ppm	Baixo	Pode ser usado para remover CO ₂ e H ₂ S. Custo operacional alto.

Fonte: IFDC/UNIDO (1992).

Tabela 3.3 - Processos físicos para remoção de CO₂.

Sistema	Solvente	Concentração de CO ₂ no gás	Consumo de energia	Observações
Purisol	N-metil-2-pirrolidona	< 50 ppm	Baixo	Usado em processos com altas pressões como plantas com processo de oxidação parcial. Excelente limpador de gases ácidos.
Rectisol	Metanol	< 10ppm	Baixo	O sistema circula metanol refrigerado. Pode ser usado para remover CO ₂ , H ₂ S e COS nos processos de oxidação parcial.
Fluor solvente	Carbonato de Propileno	Depende da pressão	Baixo	Alto teor de solubilidade de CO ₂ . Processo trabalha melhor em altas pressões.
Selexol	Propileno Glicol di-Metil Éter	Depende da pressão	Baixo	Adequado para absorção em altas pressões. Pode ser empregado para tratamento de gás natural.

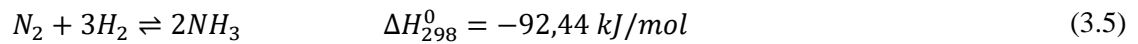
Fonte: IFDC/UNIDO (1992).

3.1.1.6. Compressão

As plantas modernas utilizam compressores centrífugos para pressurizar o gás de síntese até limites que variam entre 15 – 25 MPa. Em alguns casos, a taxa de compressão pode chegar a 30 – 35 MPa (IFDC/UNIDO, 1992). Em muitos casos, esses compressores são movidos a vapor de turbina produzido na própria planta de amônia, condição que evita perdas associadas à geração e transmissão de energia elétrica (EFMA, 2000). As principais vantagens dos compressores remetem: (i) aos baixos custos de investimento (trata-se de uma única máquina de grande capacidade) e manutenção; (ii) paralisações menos frequentes para reparos preventivos; e, (iii) baixa taxa de falha (APPL, 1999).

3.1.1.7. Síntese

A síntese de amônia ocorre em presença de um catalisador de ferro, a pressões na faixa de 100 – 250 bar, e temperaturas variando entre 350 – 550 °C. Tal como está indicado na equação (3.5) trata-se essa de uma transformação reversível (APPL, 1999; EFMA, 2000).



Dadas as condições extremas em que se estabelece o equilíbrio termodinâmico, o processo apresenta uma taxa de conversão em NH₃ de (apenas) 20 – 30% por passe. A separação entre amônia e o gás não reagido ocorre por condensação, condição que requer temperaturas relativamente baixas para que sejam alcançadas eficiências razoáveis de extração de produto. O gás residual é suplementado por gás de *makeup* e reciclado para o conversor. O processo dispõe de sistema de controle de concentração de gases inertes (argônio e metano) que atua por meio de purga (IFDC/UNIDO, 1992; APPL, 1999; EFMA, 2000).

De acordo com APPL (1999) várias configurações diferentes são possíveis para o *loop* de síntese. Essas podem ser classificadas de acordo com a localização da condensação de amônia, e o ponto em que o gás de *makeup* é introduzido. A Figura 3.3 apresenta arranjos usuais para esse processo.

Se o gás de *makeup* estiver absolutamente isento de qualquer composto que possa envenenar o catalisador, este pode ser alimentado diretamente ao conversor de síntese (Figura 3.3A). Logo após o gás ter deixado o conversor de síntese, a NH₃ será condensada via resfriamento; já o gás reciclado seguirá para o compressor de reciclagem. Isso representa o arranjo mais favorável do ponto de vista de menor gasto energético. Além disso, essa situação resulta no menor teor de NH₃ na entrada do conversor, sendo, portanto, mais produto encaminhado para condensação (APPL, 1999).

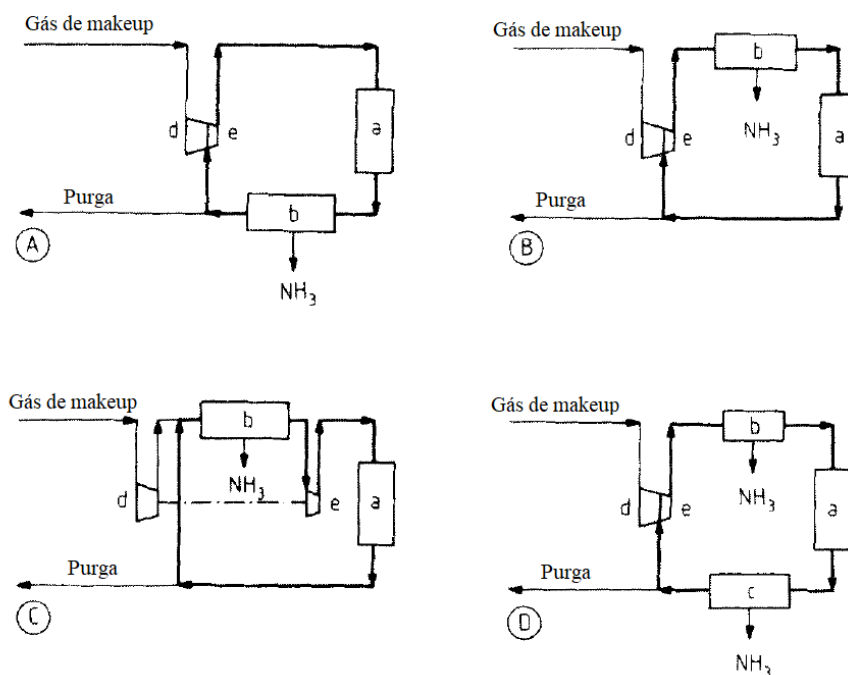


Figura 3.3 - Fluxogramas esquemáticos de *loops* de síntese de NH_3 .

Fonte: (APPL, 1999 - adaptado pelo autor)

Legenda: (A) Gás de *makeup* puro e seco; (B) Recuperação de NH_3 após o compressor de reciclo; (C) recuperação de NH_3 antes do compressor de reciclo; (D) 2 estágios de condensação de NH_3 ; a) Conversor de NH_3 ; b) recuperação de NH_3 por condensação com refrigeração; c) recuperação de NH_3 por condensação em temperatura ambiente; d) Compressor de gás de síntese; e) Compressor de reciclo.

Nos casos em que o gás de *makeup* contém H_2O ou CO_2 , deve-se aproveitar do fato desses compostos serem completamente absorvidos pela condensação da amônia. Isso requer que o estágio de condensação esteja localizado parcial ou totalmente entre o ponto de fornecimento do gás de *makeup* e o conversor (Figura 3.3B). Essa disposição tem por desvantagens: (i) a diluição dos teores de amônia na corrente que segue para a condensação por conta de seu contato direto com o gás de *makeup*; e (ii) o fato de toda a amônia produzida dever ser comprimida com o gás de reciclagem no compressor de reciclagem (APPL, 1999).

O esquema detalhado pela Figura 3.3C, conhecido como “*four-nozzle compressor*”. Esse arranjo evita desperdícios de energia no processo, pelo fato de a compressão da corrente reciclada se realizada imediatamente após as operações de condensação e separação do NH_3 . Nessa configuração, é possível arrefecer o gás de reciclagem (com água ou ar), imediatamente

antes de sua combinação com o gás de *makeup*. Essa ação tende a reduzir o (elevado) dispêndio de energia que invariavelmente ocorre no sistema regular de arrefecimento (APPL, 1999).

A divisão da etapa de resfriamento para condensação de amônia também oferece vantagens quando o gás de reciclagem é comprimido junto com o gás de *makeup*, como ilustrado na Figura 3.3D. Isso se aplica, em particular, para situações em que as pressões da etapa de síntese superam os 250 bar. Ao ser submetida a condições tão extremas, uma porção maior da amônia formada pode ser liquefeita pelo simples resfriamento com água ou ar (APPL, 1999).

3.1.2. Síntese de amônia via oxidação parcial

As etapas da rota de produção de amônia via oxidação parcial são descritas nesta seção, e a Figura 3.4 ilustra as etapas que compreendem essa via.

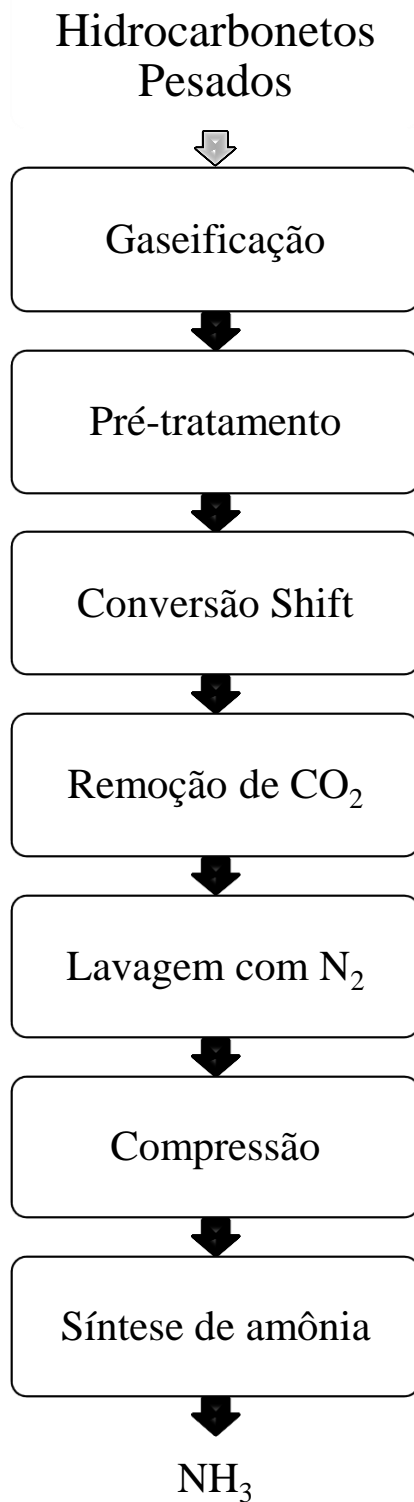


Figura 3.4 - Etapas da produção de amônia por oxidação parcial.

Fonte: (EFMA, 2000 - adaptado pelo autor)

3.1.2.1. Oxidação Parcial e pré-tratamento do gás de síntese

A oxidação parcial não-catalítica, ou a gaseificação de hidrocarbonetos ou matérias-primas sólidas, são alternativas à reforma a vapor para efeito de produção de gás de síntese. No entanto, em contraste com a reforma, que aceita apenas hidrocarbonetos leves como insumos básicos, os processos de oxidação parcial e gaseificação são muito flexíveis em relação à matéria-prima (AIKA et al., 1995). A oxidação parcial pode se descrita de maneira simplificada pela equação (3.6) (APPL, 2006).



Esse desenvolvimento predispõe condições extremas de operação, com pressões superiores a 50 bar e temperaturas variando de 1200 – 1500°C. Em muitos casos, o patamar de energia do sistema é mantido por injeção de vapor (EFMA, 2000). Os compostos de enxofre são convertidos em sulfeto de hidrogênio (H₂S), e os minerais, em cinzas. Já os sólidos contidos no gás de síntese são eliminados por meio de lavagem com água em sistemas Venturi, após a recuperação do calor residual.

A fuligem é reciclada para a alimentação, ao mesmo tempo que as cinzas são drenadas do condensado do processo. Estas podem também serem removidas com a fuligem. O sulfeto de hidrogênio e o monóxido de carbono são separados do gás de processo em uma etapa de absorção seletiva (EFMA, 2000; APPL, 2006). A síntese de amônia se assemelha em muito àquela praticada pela reforma a vapor. No entanto, no caso presente o processo detém menor grau de complexidade e taxas de eficiência mais elevadas que seu homólogo, por conta do grau de pureza do gás rico em hidrogênio, e da recirculação de intermediários que o desobriga da realização de purga no *looping* da amônia (EFMA, 2000).

3.1.2.2. Conversão *Shift* em plantas com oxidação parcial

Há duas características que tornam o gás proveniente da reforma a vapor distinto daquele emanado da oxidação parcial e, por isso mesmo, condicionam a forma de atuar da conversão

Shift. A primeira delas está no fato de o gás derivado de oxidação parcial poder conter elevada concentração de enxofre. Por conta disso, a remoção dos compostos sulfurados deve ser providenciada anteriormente ao *shift*, a fim de coibir qualquer possibilidade de envenenamento do catalisador que atua naquela etapa.

O segundo aspecto, refere-se ao teor de CO que é muito superior àquele que compõe a corrente gasosa que deixa o processo de reforma a vapor (em alguns casos essa participação chega a ser em 50% mais elevada) (APPL, 1999). Essa circunstância faz recomendar que se associada à oxidação parcial, a conversão *shift* deve ser realizada em estágios sucessivos, com resfriamento intermediário. Dessa forma, o teor de CO pode ser reduzido de 50% para 0,8%_{vv} sem expor o processo a oscilações de estabilidade (APPL, 1999, 2006).

3.1.2.3. Remoção de CO₂

Tanto na reforma a vapor quanto na oxidação parcial a remoção de CO₂ é feita por razões e métodos semelhantes. A exceção fica por conta de variantes específicas de cada rota (seção 3.1.1.4).

3.1.2.4. Lavagem com nitrogênio líquido

Etapa normalmente empregada em processos de oxidação parcial que necessitam corrigir a razão estequiométrica entre H₂ e N₂ para que então o gás possa seguir para o *loop* de síntese. Além dessa correção, a etapa também é responsável pela remoção de impurezas (CO, argônio, e CH₄) remanescentes na corrente de gás (APPL, 1999, 2006).

Tal como o nome do processo predispõe, o N₂ que ali é utilizado deve estar em fase líquida, condição que será atingida via sua exposição a um ciclo de refrigeração por compressão, resfriamento e expansão. Nessas condições o N₂ deverá fluir para o topo de uma torre de lavagem, na qual entrará em contato, no sentido contracorrente, com gás de síntese pré-resfriado. A torre de lavagem opera a cerca de -190°C e 8,0 MPa (APPL, 1999).

3.1.2.5. Compressão e síntese

Ambas etapas ocorrem de maneira semelhante a descrita nas seções de 3.1.1.6 e 3.1.1.7 para a reforma a vapor.

3.2. Tecnologias alternativas de produção de amônia

Assim como já fora discutido, a síntese de amônia per se é um processo bem estabelecido em termos de capacidades tecnológicas. Por esse motivo, praticamente não há registros sobre propostas para sua inovação. Dentro desse contexto, é importante ter em conta que a lógica de Haber-Bosch não traz qualquer circunstância, ou condição operacional que seja intrinsecamente insustentável. Seu consumo de energia para estabelecer condições extremas de pressão se equipara ao de tecnologias que tentaram sucedê-la sem obter muito sucesso na missão de gerar NH_3 como por exemplo as reações enzimáticas.

Assim, os principais avanços quanto à manufatura da amônia ocorreram junto a obtenção de seus reagentes, em especial, de H_2 . A produção de N_2 praticamente não sofreu modificações, pois a rota tradicional, por criogenia, é eficiente e economicamente viável para grandes escalas. Além de práticas de integração energética, o uso de fontes alternativas para complementação de demanda, tem sido outra medida recorrente nesse campo.

O grande desafio da sustentabilidade é, portanto, o provimento de hidrogênio. Hidrocarbonetos, como gás natural e carvão são baratos e relativamente acessíveis. No entanto, à parte de serem ativos fósseis, deve-se ter em conta que a síntese da amônia mantém o H_2 , mas irá dispor carbono na atmosfera em uma forma parcial ou plenamente oxidada. Portanto, quaisquer inovações que se apresentam como opções de vanguarda terão por desafio, ao menos, alcançar patamares de ordem técnica e econômica equivalentes já demonstrados pelos processos instalados sem, no entanto, serem mais agressivos para o ambiente do que aqueles. Dessa forma, algumas tecnologias alternativas vêm sendo estudadas, e algumas delas são apresentadas nesta seção.

3.2.1. Solid State Ammonia Synthesis

O termo "*Solid State Ammonia Synthesis*" (SSAS) refere-se a qualquer uma das tecnologias eletroquímicas empregada para produção direta de amônia que usem um eletrólito de sólido. Nesta classe de processos, não há geração de H_2 . A amônia é sintetizada diretamente a partir de H_2O e N_2 do ar sem passar por etapas intermediárias.

Segundo Garagounis e colaboradores (2014), existem certas vantagens do SSAS comparado com o processo Haber–Bosch convencional, uma delas se relaciona com o custo na produção industrial de amônia na preparação e purificação dos gases reagentes. O vapor de água e o monóxido de carbono podem causar envenenamento reversível se suas concentrações forem pequenas no gás, enquanto pequenas quantidades de oxigênio e a maioria dos compostos de enxofre causam envenenamento irreversível do catalisador. Portanto, uma pré-purificação extensa e onerosa do nitrogênio (remoção de O_2) e hidrogênio (remoção de H_2O , CO e S -compostos) é necessário para minimizar o envenenamento no reator de síntese.

Embora muitas variações dessa tecnologia sejam alvo de desenvolvimentos presentes em muitas partes do mundo, Brown (2017) afirma não haver, ao menos nesse momento, quaisquer sistemas SSAS disponíveis comercialmente. A falta de informações sobre a estabilidade a longo prazo da maioria dos materiais e células eletroquímicas em ambientes contendo amônia deve-se em parte ao estágio relativamente inicial do desenvolvimento dessa tecnologia. Essas informações, juntamente com o custo real de fabricação, seriam necessárias para uma avaliação econômica abrangente (análise do ciclo de vida) de uma planta do SSAS (GARAGOUNIS et al., 2014).

3.2.2. Obtenção alternativa de hidrogênio

Há dois focos principais na busca por tecnologias alternativas para a obtenção de H_2 : (i) a consolidação do uso de fontes renováveis; e (ii) a redução do consumo energético associado à síntese. Nesses campos, as investigações estão mais avançadas junto aos processamentos por eletrólise, e por gaseificação de biomassa.

3.2.2.1. Eletrólise

Para países cujo custo de energia elétrica é baixo, a eletrólise da água aparece como uma alternativa promissora para obtenção de H_2 . Ao ser comparada à reforma a vapor de hidrocarbonetos, a eletrólise se destaca por ser capaz de gerar o produto de interesse com elevado grau de pureza. Essa condição desobriga o uso de etapas de purificação, que via de regra se desenvolvem a altas temperaturas, o que além de economizar energia, torna o arranjo mais compacto e fácil de ser operado.

Por outro lado, a eletrólise registra expressiva demanda de eletricidade, da ordem de 53 kWh/kg H_2 . Como consequência disso, apenas 0,5% da produção mundial de fertilizantes nitrogenados se origina a partir de H_2 derivado de eletrólise da água (ESTEVEES et al., 2015).

3.2.2.2. Oxidação parcial

O processo de oxidação parcial requer mais energia e é mais caro que a reforma a vapor. A vantagem da oxidação parcial é a flexibilidade no uso de matéria-prima: pode ser usada para qualquer hidrocarboneto gasoso, líquido ou sólido. O processo pode ser economicamente viável quando matérias-primas relativamente baratas, como resíduos de petróleo ou carvão, são usadas para conversão (RAFIQUL et al., 2005).

Visto que o processo não é econômico nem ambientalmente amigável, o processo de gaseificação de carvão não é o mais usado na produção de amônia nem na Europa nem nos EUA. Contudo, com o tempo, e em virtude de um futuro cenário de alto custo de gás natural ou devido à sua escassez, o processo de gaseificação de carvão possa se tornar mais atraente, juntamente com a biomassa (RAFIQUL et al., 2005; FRATTINI et al., 2016).

A biomassa é uma interessante fonte de provimento de hidrogênio pelo fato de apresentar vantagens sobre os processos consagrados que são inerentes ao seu uso. Uma delas reside em baixa geração de carbono de origem fóssil, em comparação a reforma à vapor para efeito de produção de NH_3 . Outro benefício intrínseco da biomassa está na elevada razão (H/C) do substrato, propriedade que a converte de imediato em fornecedor potencial de (significativas taxas de) H_2 , exatamente como exige a síntese de amônia (GILBERT et al., 2014; ARORA et al., 2017).

Frattini e colaboradores (2016) avaliaram sob o ponto de vista energético, três rotas de produção de amônia, que eram distintas entre si apenas pela origem da energia fornecida ao processo produtivo. O suprimento da rota I ocorreu por energia solar e eólica, enquanto a rota II era sustentada por biogás proveniente de digestão anaeróbia, e a rota III, por gás de síntese derivado de gaseificação de biomassa. O estudo concluiu que os três sistemas em análise possuem Demandas de Energia Primária (DEP) bastante semelhantes, entre 14 e 15 kWh/kg_{NH₃}, e que a introdução de energias renováveis não limita a eficiência da planta, muito embora a (elevada) quantidade de inertes presentes no meio reacional condicione a produção total de amônia.

Andersson e Lundgren (2014) realizaram uma avaliação técnico-econômica da produção de NH₃ via gaseificação de biomassa em um gaseificador de fluxo arrastado pressurizado, que se achava integrado a uma planta de celulose e papel. Foram avaliadas duas situações: (i) com as plantas (papel e celulose; gaseificação + amônia) operando de forma independente, e (ii) com integração entre as unidades. A simulação dos sistemas de gaseificação e produção de NH₃ foi realizada com o auxílio do programa computacional Aspen Plus[®], de Aspentech[®]. Os achados da pesquisa indicaram que a eficiência energética do conjunto integrado foi 10% superior ao da situação em que as plantas estavam desvinculadas.

Já Akbari, Oyedun e Kumar (2018) estudaram a viabilidade econômica de produção de NH₃ a partir de matérias-primas distintas, mas oriundas também de indústria de celulose e papel; quais sejam: celulose, licor negro, lodo de celulose, e lodo residual contendo licor negro. Os autores concluíram ser mistura entre lodo residual e licor negro a matéria-prima que gerou os menores custos de produção de amônia. Realizando ensaios de Análise de Sensibilidade, Akbari, Oyedun e Kumar (2018) puderam ainda constatar que custo de capital, taxa de desconto, e preço da eletricidade são os parâmetros que mais influenciam a composição de custos de produção do NH₃. O estudo revelou, por fim, ser possível produzir amônia em uma fábrica de papel e celulose de forma competitiva.

3.3. Aspectos ambientais associados ao processo de produção de amônia

O termo Aspecto Ambiental é definido pela norma ABNT NBR ISO14001 (ABNT 2004), como “(...) *elementos das atividades, produtos e serviços de uma organização que podem interagir com o meio ambiente (...)*”. Em outras palavras, aspectos ambientais correspondem aos

recursos materiais e energéticos obtidos junto do meio ambiente, ou rejeitos – também na forma de matéria e energia – que nele forem lançados, em decorrência de qualquer atividade antrópica. Uma terceira forma de interação entre a Tecnosfera e a Biosfera também classificada como aspecto ambiental são as transformações do meio físico, mais uma vez derivadas de processos praticados pelo ser humano.

Analisando a produção de amônia segundo essa perspectiva, os principais aspectos ambientais a ela relacionados residem tanto nos consumos de energia primária, como nas emissões, particularmente de GEE, que ocorrem ao longo de toda esta cadeia produtiva.

Assim como já fora reportado antes, a produção de amônia consome quase 1,2% do total de energia primária do planeta, e é responsável por cerca de 1,0% das emissões globais de GEE (DINCER; BICER, 2018). Segundo Marinussen, Kool e Blonk (2012) dependendo da localização da planta, são liberadas no ambiente de 1,5 – 3,1 tCO₂/tNH₃ durante o processamento do ativo.

Isso corrobora com os dados discutidos por Rafiqul e colaboradores (2005), que reporta que a formação média CO₂ nas plantas de amônia na Europa é de 2,2 tCO₂/tNH₃, enquanto há 30 anos a emissão líquida de CO₂ era de cerca de 2,7 tCO₂/tNH₃. Já com um nível de consumo de energia BAT (Best Available Techniques) de 28 GJ/t, é obtido um fator de emissão de 1,56 tCO₂/tNH₃ produzido. Isso corresponde ao fator de emissão recomendado para uso pelo IPCC, que, portanto, parece bastante otimista para uma média das plantas existentes.

CAPÍTULO 4

GASEIFICAÇÃO

4.1. Definição

A gaseificação compreende a conversão termoquímica realizada em condições de oxigênio sub-estequiométrico, de matéria carbonácea (sólida ou líquida) em combustíveis líquidos ou gasosos, ou ainda, em insumo energético usado para sintetizar químicos com algum valor agregado (REZAIYAN; CHEREMISINOFF, 2005; BASU, 2010).

Vista como uma alternativa auspiciosa de produção de combustíveis e substâncias químicas com preço competitivo, a tecnologia vem se aprimorando continuamente no curso das últimas décadas. A maioria das plantas de gaseificação está voltada para a produção de combustíveis gasosos; no entanto, há unidades dedicadas a obtenção de combustíveis líquidos, gerados a partir da tecnologia Fischer-Tropsch. Apesar de o carvão ser a matéria-prima mais frequente nesses casos, o uso de biomassa tem sido bastante explorado (RIEHL et al., 2012). Por fim, a gaseificação é reconhecida por fazer da conversão termoquímica de biomassa um atrativo, visto que é um processo mais limpo e fácil de controlar em comparação à combustão direta de ativos sólidos. (DION et al., 2013).

4.2. Tipos de gaseificadores

Há uma grande variedade de projetos de gaseificadores relatados na literatura. Eles são divididos em quatro categorias principais: reatores de leito fixo, em que a matéria-prima é praticamente estacionária ou móvel (os exemplos são co/contra/corrente cruzada com fluxo ascendente ou descendente), gaseificadores com matéria-prima movida mecanicamente (grelha, fornos de parafuso), gaseificadores com matéria-prima movida pelo fluxo de gás (fluxo arrastado (GFA), leito fluidizado borbulhante (GLFB), leito fluidizado circulante (GLFC)) e reatores especiais, como aqueles com uma tocha de plasma. Os leitos especiais não são considerados neste estudo.

4.2.1. Leito Fixo

O gaseificador de leito fixo é também conhecido como leito móvel, pois o combustível se movimenta em seu interior por gravidade de forma semelhante a de um pistão (BASU, 2010). Nessa situação, o gás de síntese da zona de gaseificação é usado para pré-aquecer e pirolisar a matéria que flui para baixo (HIGMAN; BURG, 2008). Já os agentes de combustão e gaseificação – em geral constituídos por ar e vapor – são injetados via distribuidor localizado na parte inferior do equipamento (DE SOUZA-SANTOS, 2004).

Tanto a agitação quanto a transferência de calor são pontos fracos do gaseificador de leito fixo; disso resulta uma dificuldade de distribuição (uniforme) tanto do combustível, como da temperatura. Por conta dessa característica não é recomendável operar gaseificadores de leito fixo com biomassa. Os principais tipos de gaseificadores de leito fixo são os *updraft*, *downdraft* e o *crossdraft* (BASU, 2010).

4.2.1.1. Updraft

Um gaseificador *updraft* é um dos modelos mais antigos e simples dentre os de sua classe. O agente gaseificante (ar, oxigênio ou vapor) desloca-se no sentido ascendente, enquanto a biomassa é alimentada pelo topo. Portanto, gases e sólido estão em contracorrente. Ar, O₂ (ou o vapor) são alimentados através de uma grelha que, geralmente, está recoberta de cinzas. O gás produto de processo sai pela parte superior do gaseificador (BASU, 2010).

Os modelos *updrafts* são adequados para biomassa de altas taxa de cinzas (até 25%_{m/m}) e umidade (até 60%) (BASU, 2010). Eles também podem ser utilizados com combustíveis pouco voláteis, como carvão. Por outro lado, a produção de alcatrão nesses equipamentos é bastante elevada (30-150 g/Nm³), o que condiciona e limita seu uso com combustíveis de alto teor de voláteis (acima de 30%). Dentre suas vantagens, destaque-se o fato de os *updraft* utilizarem calor de combustão de forma muito eficaz. (REED; DAS, 1988; HOSSAIN; CHARPENTIER, 2015; PATRA; SHETH, 2015).

O *updraft* é mais adequado para o aquecimento direto da matéria-prima, caso em que o gás produzido é queimado em um forno (ou caldeira) sem a necessidade de limpeza ou refrigeração.

Quantidades consideráveis de alcatrão são geradas durante a gaseificação, predispondo por isso, a instalação de sistema de limpeza de gases na unidade (BEENACKERS, 1999).

4.2.1.2. Downdraft

Um gaseificador *downdraft* é um reator co-corrente, onde o ar é alimentado no gaseificador a uma determinada altura abaixo do topo. O produto gasoso gerado pelo sistema flui para baixo, saindo pela seção inferior do equipamento, ponto logo abaixo da grade do gaseificador. Ao ser submetido às elevadas temperaturas, o alcatrão presente no produto gasoso encontra condições favoráveis para craqueamento. Por esse motivo, o modelo *downdraft* apresenta as menores taxas de produção de alcatrão de toda a série de gaseificadores de leito fixo (de 15 – 3000 mg/Nm³) (BASU, 2013; PATRA; SHETH, 2015). Uma das desvantagens desse tipo de gaseificador é a dificuldade em manusear biomassa com alto teor de umidade e cinzas (PATRA; SHETH, 2015).

4.2.1.3. Crossdraft

Um gaseificador do tipo *crossdraft* consiste de um reator de leito móvel e co-corrente, no qual o combustível é alimentado a partir do topo, enquanto o ar será injetado a partir de um bocal localizado ao lado do gaseificador. Ao contrário do que ocorre com seus congêneres *downdraft* e *updraft*, este sistema libera o produto pela parede lateral oposta ao ponto de entrada do ar para a gaseificação. Devido a essa configuração, o equipamento é também conhecido como *sidedraft* (BASU, 2010).

Esse modelo de gaseificador costuma ser empregado em plantas de pequena escala que operam com biomassa. O gás que deixa a unidade encontra-se a uma temperatura que varia entre 800 – 900 °C; já a cinza é removida por sua parte inferior. Como resultado, há baixa eficiência energética global com um gás com alto teor de alcatrão (BASU, 2010; BHASKAR et al., 2011; PATRA; SHETH, 2015).

O design do *crossdraft* é menos adequado para combustíveis com altos teores de cinzas e/ou de alumina; por outro lado, o equipamento é capaz de manipular combustíveis com elevada umidade, caso seu topo esteja aberto para que a água possa por ali escapar. Os gaseificadores *crossdraft* são mais efetivos com combustíveis de carvão ou pirólise (PATRA; SHETH, 2015).

4.2.2. Leito Fluidizado

Os gaseificadores de leito fluidizado oferecem condições uniformes de transferência de calor e massa, por promoverem excelente mistura entre combustível e agente oxidante. Isso garante uma distribuição uniforme do material no leito e, portanto, apenas certa quantidade de substrato parcialmente reagido é removido com a cinza (HIGMAN; BURG, 2008). Outras vantagens desse tipo de gaseificador são os baixos custos, bom potencial de *scale-up*, e facilidade de operação (HOSSAIN; CHARPENTIER, 2015). Além disso, a troca aprimorada de calor e massa aumenta a eficiência geral da conversão de carbono, e a qualidade do biochar é mais uniforme, como resultado da temperatura relativamente uniforme no gaseificador (YOU et al., 2018).

A perda de fluidização (defluidização) originada de aglomerações do leito, é uma limitação recorrente nos gaseificadores dessa categoria (PATRA; SHETH, 2015). Os dois principais tipos de gaseificadores de leito fluidizado são os de: leito borbulhante e leito circulante (PATRA; SHETH, 2015).

4.2.2.1. Leito Fluidizado Borbulhante

O leito fluidizado borbulhante está entre os sistemas mais populares para uso com biomassa. Nesses gaseificadores, a matéria-prima é alimentada pela extremidade superior do sistema enquanto o agente gaseificante é introduzido pelo fundo do reator (HOSSAIN; CHARPENTIER, 2015).

A temperatura do leito é mantida entre 700 – 900 °C quando o sistema opera com biomassa, e abaixo de 980°C para carvão, a fim de evitar que haja fusão de cinzas, e conseqüente, aglomeração (BASU, 2010). O controle da temperatura ocorre por intervenções sobre a relação [ar/biomassa]. Dependendo das condições a que sejam submetidos, os gaseificadores de leito borbulhante podem ser subclassificados como de baixa ou alta temperatura. Eles podem operar a pressões que variam desde a atmosférica, até mais elevadas (BASU, 2010).

A biomassa é pirolisada na camada quente formando carvão, compostos gasosos e alcatrão. Já o alcatrão reage com o material aquecido, gerando um produto gasoso de baixo teor desse

contaminante ($1,0 - 3,0 \text{ g/Nm}^3$) (PATRA; SHETH, 2015). As cinzas que derivam de materiais inorgânicos que a ele estejam associados, são drenadas pelo fundo do leito.

4.2.2.2. Leito Fluidizado Circulante

O gaseificador de leito fluidizado circulante baseia-se no mecanismo de circulação contínua do material do leito entre o recipiente de reação e um separador do tipo ciclone. Nesse equipamento, a cinza será removida, ao passo que o material do leito, bem como o carvão, serão recirculados para o recipiente de reação (PATRA; SHETH, 2015).

O modelo tem um apelo especial para gaseificação de biomassa devido ao longo tempo de residência que o sistema proporciona para o gás. O leito fluidizado circulante é bastante recomendável para uso com combustíveis com alto grau de volatilidade (BASU, 2010). Além disso, a velocidade de fluidização deste leito é maior que a do leito borbulhante, de modo que as partículas possam ser suspensas em toda a altura do leito (YOU et al., 2018).

4.2.3. Fluxo Arrastado

O gaseificador de fluxo arrastado é visto como sendo uma tecnologia promissora, que opera a altas temperaturas ($>1400 \text{ }^\circ\text{C}$), com partículas pequenas, e que pode atingir elevadas taxas de conversão com baixo tempo de residência (YOU et al., 2018). Esses predicados fazem do gaseificador um sistema de alta capacidade. Exatamente por necessitar de muita energia para seu pleno funcionamento, o sistema potencializa o craqueamento secundário de alcatrão, reduzindo assim as quantidades produzidas desse contaminante (HOSSAIN; CHARPENTIER, 2015). Esse tipo de gaseificador tem um rendimento elevado de *syngas* (BHASKAR et al., 2011).

A biomassa não é a matéria-prima mais recomendada para o gaseificador de fluxo arrastado. Em primeira instância, isso se justifica pelo restrito tempo de residência no interior do reator, condição que, praticamente, exclui quaisquer combustíveis que não sejam de fato muito finos, como é o caso das biomassas (materiais fibrosos). Além disso, esse modelo requer que a cinza seja fundida.

No caso específico da biomassa, essa exigência é de difícil atendimento por conta dos teores de óxido de cálcio (CaO) e metais alcalinos que integram sua composição. A presença desses compostos eleva o ponto de fusão da cinza e assim, grandes quantidades de O₂ devem ser empregadas para que esse limite seja alcançado. Ao contrário, para biomassa com alto teor de álcali, o ponto de fusão das cinzas é menor, assim como, e por consequência, a quantidade de O₂ requerida. Segundo Basu (2010) os cuidados com a cinza de biomassa se justificam por conta de seu caráter agressivo sobre os materiais de construção do gaseificador, particularmente, do revestimento interno.

4.3. Parâmetros

Os parâmetros que mais influenciam na gaseificação de biomassa são:

- Razão de Equivalência (ER): parâmetro importante para o processo de gaseificação, por representar a influência combinada de outras condições operacionais, como as taxa de fluxo de ar, e de consumo de combustível, e o tempo de operação total (SINGH; KALIA, 2017). A variável remete ao valor da relação ar-combustível real utilizada no processo, dividida pela relação ar-combustível teórica (estequiométrica). O fator de ar estabelece, portanto, uma relação entre as quantidades queimada e gaseificada de combustível (LORA et al., 2012).
- Temperatura: é o parâmetro de influência mais significativa sobre o desempenho de um gaseificador, dado que as principais reações de gaseificação são endotérmicas. Com o aumento da temperatura, as concentrações dos gases de síntese produzidos também se elevam, ao mesmo tempo que os teores de CO₂, CH₄ e H₂O são reduzidos (HOSSAIN; CHARPENTIER, 2015). A temperatura tem efeito considerável sobre a taxa de produção de cinzas, que se constitui na maior fonte de perda de energia do sistema (LORA et al., 2012).
- Agente gaseificante: o agente utilizado para gaseificar a matéria carbonácea desempenha papel importante no processo. Isso porque as características e quantidade desse ativo conferem certas propriedades ao gás de síntese e assim, acabam selecionando sua aplicação. Esses agentes podem ser ar, O₂ puro, vapor

de água ou, CO_2 . O ar, embora extremamente barato em comparação a seus congêneres, acaba por gerar um gás com elevada taxa de diluição em N_2 e baixo poder calorífico. Por outro lado, a gaseificação conduzida com O_2 puro pode produzir gás de alta qualidade, mas com custos associados apreciáveis, quando o processo ocorre em instalações de grande porte. A gaseificação com vapor produz gás rico em H_2 , mas que devido a baixa reatividade, precisa receber calor de fonte externa. (COUTO et al., 2017), entretanto produz um gás com alto teor H_2 e com alto poder calorífico (LORA et al., 2012).

- Umidade: um excessivo teor de umidade (>50%) na alimentação pode afetar negativamente o desempenho do gaseificador, uma vez que grande parte da energia administrada ao sistema será consumida na evaporação da água dentro da zona de secagem (SINGH; KALIA, 2017). Quanto mais seco for o combustível, melhor será a eficiência de gaseificação. Secadores do tipo escaninhos perfurados, transportadores de correia, e rotativos em cascata são utilizados com frequência para secagem da matérias-primas previamente à sua entrada no reator de gaseificação (HOSSAIN; CHARPENTIER, 2015).
- Granulometria: as partículas menores possuem áreas de superfície e tamanho de poro elevados, e que se revertem em condições mais eficientes de transferência de calor e gaseificação. Por conta disso, matérias-primas de menor granulometria resultam em maiores rendimentos de produção de gás (HOSSAIN; CHARPENTIER, 2015).

4.4. Etapas de gaseificação

Um processo típico de gaseificação se inicia pela secagem completa da biomassa, ao que se segue a degradação térmica (ou pirólise) desse reagente. Os produtos da pirólise (gás, sólido e líquido) reagem entre si e com o agente gaseificante para formar o produto final. Na maior parte dos gaseificadores comerciais, a demanda térmica das etapas de secagem, pirólise e de ativação de reações endotérmicas advém de reações de combustão, portanto, exotérmicas, que acontecem no gaseificador. A Figura 4.1 ilustra as principais transformações que ocorrem no

sistema, de forma que apresenta os principais produtos intermediários e os finais que se formam na gaseificação (BASU, 2010).

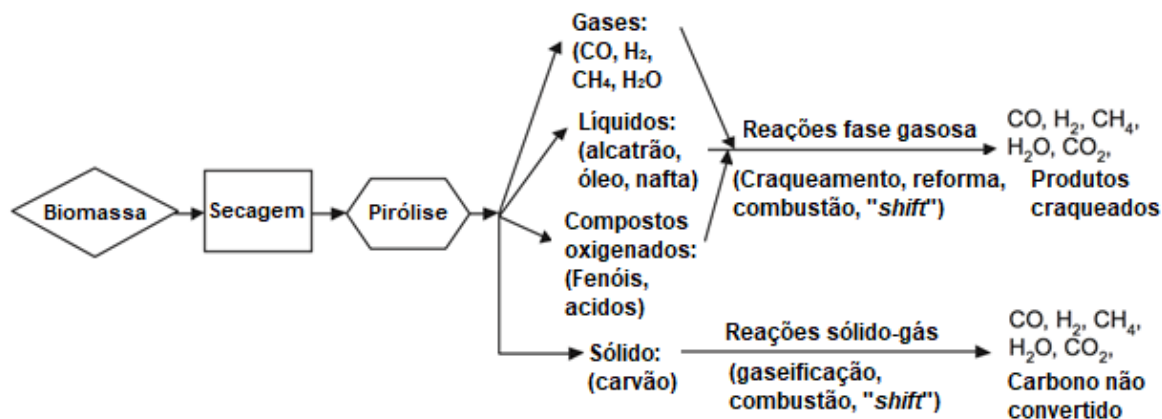


Figura 4.1 - Sequência de etapas da gaseificação.

Fonte: (BASU, 2010 - adaptado).

4.4.1. Secagem

Para produção de gás com elevado poder calorífico, é necessário secar ao extremo a biomassa. Muito embora esta possa chegar a ter até 90% de umidade (u), a grande maioria dos gaseificadores opera com ativos contendo entre $10 < u (\%) < 20$ (BASU, 2010). A taxa de secagem depende de fatores tais como: (i) área de superfície do combustível; (ii) diferença entre as temperaturas de alimentação e dos gases quentes; (iii) velocidade de recirculação a umidade relativa desses gases; e (iv) da difusividade interna da umidade no combustível (DOGRU et al., 2002). Tendo em conta valores típicos para todos esses requisitos, o processo de secagem costuma ocorrer a temperaturas entre 100 – 200 °C (PATRA; SHETH, 2015).

4.4.2. Pirólise

Na etapa de pirólise ocorre a decomposição térmica da biomassa em meio redutor, provocando assim a liberação de material volátil. Como produtos, aparecem uma mistura gasosa contendo CO, H₂, CO₂ e gases de hidrocarbonetos, pequenas quantidades de alcatrão vaporizado, e

resíduo sólido em forma de carvão (equação 4.1) (PATRA; SHETH, 2015). A temperatura do processo na região em que ocorre a pirólise varia entre 230 – 700 °C (MØLLER, 2010).



4.4.3. Oxidação

O processo de oxidação, que dado caráter exotérmico consiste de uma combustão, opera com ar em excesso. Essa condição contrasta com a da gaseificação, na qual a quantidade de O₂ é controlada para converter a matéria-prima em combustíveis úteis, de forma a preservar ao máximo a energia química do combustível original (REZAIYAN; CHEREMISINOFF, 2005; FLETCHER, 2017).

Nesta etapa os produtos voláteis da pirólise são em verdade parcialmente oxidados por intermédio de reações altamente exotérmicas, resultando no aumento rápido da temperatura o meio que pode chegar até cerca de 1200 °C. O calor gerado durante processo é reaproveitado pelas etapas de secagem e pirólise, bem como nas reações de gaseificação (DOGRU et al., 2002). As reações de combustão são mais rápidas do que as de gaseificação quando ambas ocorrem em condições semelhantes (BASU, 2010).

4.4.4. Redução

Conhecida como gaseificação propriamente dita, essa etapa envolve reações entre hidrocarbonetos, vapor, CO₂, O₂ e H₂. O carvão é convertido no produto gasoso após ter contato com gases quentes das zonas superiores do gaseificador (DOGRU et al., 2002). O carbono produzido pela pirólise de biomassa não é necessariamente puro; na verdade, esse apresenta certo teor de hidrocarbonetos que, de sua parte se compõe também de hidrogênio e oxigênio (BASU, 2010).

O carvão de biomassa costuma ser mais poroso e reativo do que o coque produzido por carbonização a alta temperatura. A gaseificação opera a temperaturas elevadas, entre 800 – 1100°C, que superam, portanto, aquelas atingidas pelo processo de pirólise (MØLLER, 2010).

4.5. Gaseificação de biomassa

O objetivo da gaseificação de biomassa é converter o conteúdo energético desse substrato em um gás que se preste a uma ampla variedade de aplicações. Esse processo costuma ser considerado como tecnologia de energia renovável se observado sob a perspectiva da procedência de sua matéria-prima principal (REZAIYAN; CHEREMISINOFF, 2005).

A gaseificação da biomassa resulta na produção de um combustível gasoso constituído por CO, H₂, CO₂, CH₄, óxidos de nitrogênio (NO_x), N₂, vapor de água, alcatrão, compostos de enxofre e particulados (KUMAR; SHUKLA, 2016). Essa composição variada faz com que o gás possa ser aproveitado para diversas finalidades, dentre as quais se incluem: combustíveis para motores a explosão, substituição de óleo combustível em fornos que se prestem a aplicação direta de calor, e síntese de metanol, caso no qual, inclusive, o processo mostra-se economicamente viável. Registros antigos feitos por Rajvanshi (1986) já davam conta de que gaseificação de biomassa poderia ser um processo mais atraente para produção de ativos energéticos do que as sínteses de etanol ou de biogás, pelo fato de abranger uma gama mais variada de matérias-primas. No entanto, a otimização dos custos relativos à produção de etanol a partir de cana-de-açúcar fez com que esse processo passasse a ter preferência sobre a gaseificação de biomassa. Por outro lado, a variabilidade apontada por Rajvanshi (1986) de insumos potenciais que podem servir a esse processo permanece sendo um trunfo para sua rápida disseminação, principalmente em escala econômica.

De acordo com Twigg e Dupont (2014), as tecnologias de gaseificação de biomassa ainda não atingiram o estágio de comercialização em nenhum grau significativo, apesar de um número razoável de instalações de demonstração de vários tamanhos espalhadas pelo mundo. Até o momento, as usinas de gaseificação de biomassa destinam-se principalmente à produção de biocombustíveis usando a tecnologia de produção de combustíveis líquidos ou para geração de calor e energia, por exemplo, utilizando ciclos combinados de gaseificação integrada (IGCC). Apesar disso, a maioria dos projetistas de usinas de gaseificação de biomassa afirma que seus principais desafios tecnológicos estão na otimização do estágio de produção de *syngas*.

4.5.1. Biomassa de cana-de-açúcar

A cana-de-açúcar tem um papel de extrema importância no *grid* energético brasileiro. Ela é a principal matéria-prima para a produção de etanol no país, cuja eficiência é superior à rota a partir de milho, visto que a energia fóssil demandada por esta rota é muito superior à requerida por aquela. A relação entre energia produzida e energia fóssil consumida é igual a 1,34 para o milho e 9,00 para a cana (DIAS, 2008).

Segundo Goldemberg (2010), a produção de etanol de cana no Brasil se baseia exclusivamente na tecnologia de primeira geração, em que o caldo é fermentado. Esse caldo representa apenas 1/3 de todo o conteúdo energético da planta, e o restante ficando para o bagaço e palha. O estado de São Paulo é o principal produtor de cana-de-açúcar do Brasil, com 333,3 milhões de toneladas na safra 2018/2019, resultando em aproximadamente 93,32 milhões de toneladas de bagaço (UNICA, 2019). Além disso, segundo o *Center of Strategic Studies Management* (CGEE), a cada tonelada de cana cultivada, são produzidos 140 kg_(base seca) de palha, outros 140 kg_(base seca) de bagaço e 83-90 L de etanol (MESA-PÉREZ et al., 2013). Visto que a composição da cana-de-açúcar varia ao longo do tempo, das condições de clima e solo e da região, dentre outros fatores, diferentes valores são encontrados na literatura e na indústria para variáveis como produção de caldo, quantidade de bagaço e palha, e conseqüentemente seus produtos derivados, como açúcar, etanol e eletricidade (DIAS, 2011). A Tabela 4.1 e Tabela 4.2 mostram diferentes caracterizações do bagaço e palha da cana, respectivamente, encontrados na literatura.

O bagaço de cana-de-açúcar é o resíduo fibroso obtido após a extração do caldo rico em sacarose do caule da cana-de-açúcar. O bagaço tem sido considerado um resíduo de biomassa agrícola de grande importância como combustível para a produção sustentável de energia elétrica e vapor para alimentar a usina, e o excedente de energia elétrica é vendido ao *grid* nacional (GOLDEMBERG, 2010; ANUKAM et al., 2016). Goldemberg (2010) ainda enfatiza que a gaseificação de biomassa é uma “tecnologia de segunda geração” disruptiva, e que há expectativas para a viabilidade comercial para a década que compreende de 2015-2025.

A palha, outro resíduo lignocelulósico da cana-de-açúcar, tornou-se ainda mais interessante após a assinatura do Protocolo Agroambiental pelo Governo do Estado de São Paulo e a União

da Indústria de Cana-de-Açúcar (UNICA), que estabelece o fim progressivo da queima da cana-de-açúcar em áreas mecanizáveis e não mecanizáveis. O prazo final para extinguir a queima da cana em áreas mecanizáveis e não mecanizáveis foram os anos de 2014 e 2017, respectivamente (GÓMEZ et al., 2010). Com os incentivos do governo e da UNICA, a fração da área de colheita de cana com queima na pré-colheita no Estado de São Paulo caiu de 77% para 15% entre 2005 e 2014. Enquanto isso, o percentual de colheita mecânica de cana-de-açúcar sem queima na pré-colheita quadruplicou no mesmo período (DU et al., 2018). Esse fato acarreta sobra de palha no campo, que apresenta alto potencial para uso na produção de energia, seja por meio de tratamentos bioquímicos (hidrólise) ou termoquímicos (combustão, pirólise e gaseificação) (MESA-PÉREZ et al., 2013).

Tabela 4.1 - Caracterização do bagaço de cana-de-açúcar.

Análise Imediata (% mássica)	(ARDILA et al., 2012)	(MAVUKWANA et al., 2013)	(SAHOO; RAM, 2015)
Umidade	5,9	6,8	-
Carbono fixo (% base seca)	14,0	11,9	-
Compostos Voláteis (% base seca)	78,6	82,5	-
Cinzas (%base seca)	7,4	5,6	-
Análise Elementar (% base seca)	(ARDILA et al., 2012)	(MAVUKWANA et al., 2013)	(SAHOO; RAM, 2015)
Carbono	45,20	47,50	44,60
Hidrogênio	5,40	5,90	6,20
Oxigênio	41,80	40,70	46,84
Nitrogênio	0,20	0,26	0,20
Enxofre	0,02	0,04	0,50
Cinzas e outros	0,03	5,60	-

Tabela 4.2 - Caracterização da palha de cana-de-açúcar.

Análise Imediata (% mássica)	(AZAD; ISLAM; AMIN, 2014)	(RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2015)	(MESA-PÉREZ et al., 2013)
Umidade	13,5	8,42±0,30	10,4
Carbono fixo (% base seca)	11,6	9,51±0,53	13,0
Compostos Voláteis (% base seca)	84,5	86,64±0,53	74,0
Cinzas (% base seca)	2,7	3,85±0,21	16,4
Análise Elementar	(AZAD; ISLAM; AMIN, 2014)	(RUEDA-ORDÓÑEZ; TANNOUS, 2015)	(MESA-PÉREZ et al., 2013)
Carbono	46,20	42,94±0,25	43,20
Hidrogênio	6,20	6,26±0,16	6,69
Oxigênio	43,00	46,65±0,18	33,20
Nitrogênio	0,50	0,31±0,05	0,30
Enxofre	0,10	-	0,20
Cloro	0,10	-	-

A quantificação do material lignocelulósico é outra maneira de caracterizar a biomassa. Sendo que o material lignocelulósico é composto pela celulose, hemicelulose, pelo material extrativo e pela lignina. A Tabela 4.3 e Tabela 4.4 mostram as composições lignocelulósicas do bagaço e da palha, respectivamente.

Tabela 4.3 - Composição lignocelulósica do bagaço de cana-de-açúcar.

Componentes	(DIAS, 2011)	(BERECHE, 2011)	(MORAIS et al., 2016)	(MOKHENA et al., 2018)
Celulose (%)	42,8	40,0	43,4	41,0-55,0
Hemicelulose (%)	25,8	33,0	25,6	20,0-27,5
Lignina (%)	22,1	22,0	23,2	18,0-26,3
Extrativos/outros (%)	7,5	5,0	7,8	7,0

Tabela 4.4 - Composição lignocelulósica da palha de cana-de-açúcar.

Componentes	(GÓMEZ et al., 2010)	(OLIVEIRA et al., 2013)	(SZCZERBOWSKI et al., 2014)	(SALINA, 2018)
Celulose (%)	44,0	39,8±0,3	37,8	40,4
Hemicelulose (%)	32,3	28,6±0,2	30,6	30,4
Lignina (%)	20,4	22,5±0,1	23,8	22,0
Extrativos/outros (%)	3,2	8,6±0,6	7,8	7,2

Alguns estudos já foram relatados na literatura sobre a gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar como matéria-prima para a produção de gás de síntese, além de estudar a influência das condições operacionais considerados nevrálgicos para essa tecnologia, como citadas na seção 4.3. No entanto, não foi encontrado nenhum estudo que se propusesse a analisar a produção de gás de síntese a partir da palha de cana-de-açúcar, seja por meio de experimento laboratorial ou simulação computacional.

Ardila e colaboradores (2012) investigaram a influência das condições operacionais (razão de equivalência (ER) e injeção de vapor) na gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em gaseificador de Leito Fluidizado Circulante com o uso da ferramenta computacional Aspen Plus[®]. E concluíram que a concentração de CO₂ no gás de síntese aumenta com o aumento da ER, contudo a de CO e de H₂ diminuem. Já com a injeção de vapor, esse se comporta de maneira inversamente proporcional a concentração de CO, e a concentração de CO₂ não varia significativamente com a variação desse parâmetro.

Mavukwana e colaboradores (2013) elaborou um estudo cujo objetivo foi desenvolver uma simulação no Aspen Plus[®] para analisar a conversão do bagaço de cana-de-açúcar em gás de síntese por gaseificação em leito fluidizado e comparar os dados modelados com dados experimentais relatados na literatura para validação. Como resultado, foi verificado que os dados da simulação subestimam a formação de CH₄ e superestimam ligeiramente a formação de H₂. No entanto, os dados gerais foram considerados congruentes com os dados experimentais relatados na literatura.

Já Sahoo e Ram (2015) realizaram experimentos para determinar os efeitos de diferentes parâmetros (temperatura de gaseificação, razão de equivalência, razão vapor/biomassa (S/B) e materiais (areia e lama vermelha) do leito) na gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar em

leito fluidizado para produção de hidrogênio. Como resultado obtiveram uma correlação para o rendimento de hidrogênio usando o rendimento de H_2 observado experimentalmente em função dos parâmetros do sistema com base na análise dimensional. Assim, informações aproximadas sobre o rendimento de H_2 com diferentes amostras de biomassa podem ser obtidas antes da experimentação real. Foi observado também uma eficiência do gaseificador de conversão de carbono de 86,41%, que é considerada satisfatória. Além disso, ante aos diversos cenários testados, pode-se concluir que, ER de 0,25, razão S/B de 0,5 e uso de 1:1 de lama vermelha e mistura de areia para o material do leito, são as condições ideais para a gaseificação da cana-de-açúcar, uma vez que a temperatura de gaseificação foi reduzida para 700 °C com quantidade satisfatória de rendimento de H_2 , que é muito importante economicamente. Os autores ainda afirmam que relatórios de análise energética indicam que a gaseificação do bagaço da cana é ecologicamente correta e muito lucrativa.

4.6. Usos do gás de síntese

Dentre as diversas aplicações do gás de síntese, podem-se destacar como as mais usuais a geração de calor, ao que se seguem cogeração, produção de metanol, gás natural sintético (GNS), de hidrocarbonetos e de amônia, como já supracitado.

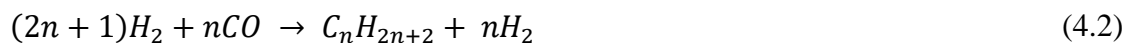
Cogeração de Energia: os sistemas de cogeração baseados no gás de síntese produzem calor e eletricidade a uma eficiência variável entre 45 – 60%. Para essa finalidade, é necessário que o gás de síntese esteja livre de alcatrão e de particulados, para evitar possíveis obstruções nas partes móveis de motores, turbinas e compressores. Contaminantes como NH_3 , ácido fórmico, além de vapores alcalinos podem também danificar os equipamentos, sendo por isso necessária sua remoção durante a etapa de limpeza do gás (GRIFFIN; SCHULTZ, 2012).

O uso de gás de síntese em unidades de geração de eletricidade vem se tornando frequente. Nessas plantas, o carvão é gaseificado para produzir *syngas* que serve como combustível em ciclo combinado de gás e vapor, ao qual está acoplada uma turbina de alta eficiência (RODDY, 2013).

Produção de metanol: a síntese de metanol (CH_4O) é uma reação catalítica e exotérmica que ocorre em fase gasosa a temperaturas entre 200 – 400°C e pressões de 50 – 300 bar. Nessa

reação CO, CO₂ e H₂, reagem entre si sempre em proporção molar de aproximadamente [11:4:1], para formar CH₄O na superfície do catalisador de cobre e óxido de zinco. O CH₄O pode não ser o produto desejado; nesses casos o álcool segue para outros estágios de processo para ser convertido em intermediários como polipropileno, olefinas, polietileno, surfactantes, glicóis e óxido de etileno, além de outros orgânicos. Para a produzir CH₄O o *syngas* dever ser dessulfurizado, a fim de evitar que haja envenenamento do catalisador (GRIFFIN; SCHULTZ, 2012; RODDY, 2013).

Produção de Hidrocarbonetos (Fischer-Tropsch): o processo (ou síntese) de Fischer-Tropsch trata de gerar hidrocarbonetos a partir da interação entre H₂ e CO na presença de catalisador à base de ferro e cobalto. A transformação ocorre em condições moderadas de temperatura (200 – 350 °C), mas sob pressões elevadas (20 – 40 bar). A reação global que simboliza o processo em questão é retratada pela equação (4.2) (STEYNBERG; DRY, 2004).



Nota-se que, conforme se eleva o número de mols (n) envolvidos na reação, a razão molar entre H₂ e CO tende a ser de [2:1]. Essa proporção, tal como as condições de operação supracitadas, são otimizadas para produzir o hidrocarboneto desejado; dentre estes se encontram, diesel, querosene de aviação e nafta.

CAPÍTULO 5

AVALIAÇÃO DE CICLO DE VIDA – ACV

O conceito de Ciclo de Vida compreende o conjunto dos estágios de um sistema antrópico presente na Tecnosfera que são necessários para que um certo produto (ou serviço) atenda com a eficiência que dele se espera, as funções para as quais este foi concebido. De maneira ampla, esses estágios são classificados em extração dos recursos, manufatura, uso e descarte final do produto. A conexão entre eles ocorre por meio de estágios de transporte (SILVA; KULAY, 2019). A Figura 5.1 descreve de maneira esquemática os estágios que compõem o Ciclo de Vida de um produto.

Por analogia, e extensão, Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) pode ser entendida como uma técnica de gestão cujo intuito é gerar um diagnóstico quantitativo do desempenho ambiental do conjunto de etapas antrópicas (ciclo de vida) que devem ser cumpridas para que um produto – processo, ou serviço – cumpra com os propósitos para os quais esse foi produzido (ou exercitado) (SILVA, 2012).



Figura 5.1 - Esquema da Análise de Ciclo de vida de um produto.
Fonte: (CERVANTES, 2015).

De acordo com a abordagem descrita pela *International Organization for Standardization* – ISO, a partir da norma NBR ISO 14040 (ABNT, 2009a) a técnica de ACV compreende quatro etapas estruturais; quais sejam: (i) Definição de Objetivo e Escopo; (ii) Análise do Inventário; (iii) Avaliação de Impactos Ambientais, e (iv) Interpretação.

A partir da representação esquemática indicada na Figura 5.2 pode-se perceber que essas fases são interdependentes e iterativas. Isso quer dizer que as decisões metodológicas tomadas em determinado momento de aplicação da técnica poderão provocar revisões de outras etapas a ela conectadas. Por outro lado, essa interligação gera homogeneidade metodológica e permite readequações sucessivas durante o avanço do estudo (SILVA; KULAY, 2006).

A *Definição de Objetivos* arbitra de maneira inequívoca sobre os objetivos do estudo, os motivos e aplicações para os quais este será desenvolvido e o público-alvo a que seus resultados se destinam.



Figura 5.2 - Estágios do estudo ACV.
Fonte: (ABNT NBR ISO 14040, 2009)

Na *Definição de Escopo* são estabelecidas premissas e orientações de caráter geral para realização de um estudo. São esses os casos de, por exemplo, a função a ser exercitada pelo objeto da análise, bem como uma quantificação desse exercício (Unidade Funcional, UF); fronteiras do sistema de produto (com o meio ambiente e com outros sistemas antrópicos); diretrizes orientativas para o processo de coleta de dados; tipo e qualidade dos dados; procedimentos para tratamento de multifuncionalidades; critérios de exclusão de dados; métodos e categorias de impacto ambiental; tratamento de incertezas; e tipo e formato do relatório (ABNT, 2009a, 2009b).

Na *Análise de Inventário* são coletados os dados capazes de representar aspectos ambientais, ou seja, correntes materiais e energia que circulam através das fronteiras entre o processo em análise e o meio ambiente. É usual que sejam determinadas também as quantidades dos bens de produção que geram o produto em análise, além dele mesmo, e de subprodutos obtidos ao longo do ciclo de vida. A série de informações a serem levantadas se completa com a determinação dos fluxos intermediários – que interligam dois estágios do processo em análise –, e fluxos de produto –que também serão empregados pelo processo em análise, mas advêm outros processos antrópicos (GUNADY et al., 2012). Os dados utilizados em estudos de ACV podem ser de duas procedências: (i) obtidos a partir de levantamentos de campo (dados primários); ou, (ii) serem coletados junto à literatura (dados secundários).

A coleta de dados gera um conjunto de informações que ainda não pode ser utilizado. Para torná-los efetivos aos fins de diagnóstico a que se destinam, estes deverão ser tratados para compor o Inventário de Ciclo de Vida (ICV). Cabe a um membro da equipe executante do estudo verificar se os requisitos de qualidade dos dados foram atendidos a contento, realizar balanços de massa e energia para aferir a consistência dos parâmetros levantados (e de seus valores), e correlacionar essas quantidades à UF (ou fluxo de referência, RF). Esse procedimento é conhecido no jargão da técnica como tratamento dos dados.

Dados quantitativos, usados na comparação de materiais, ou processos, e dados qualitativos, adotados na descrição de aspectos ambientais, ou de estágios do ciclo de vida cujos consumos e emissões não puderem ser quantificáveis, poderão ser desconsiderados a partir da aplicação dos chamados critérios de exclusão de dados (*cut-off criteria*). Tais critérios permitem identificar quais aspectos ambientais deverão compor cada processo elementar; ou seja, o

menor nível de um sistema de produto para o qual é possível quantificar correntes de matéria e energia de entrada e saída (ABNT, 2009b).

Durante a elaboração do ICV, devem também ser incorporados critérios para tratamento de situações de multifuncionalidade, a fim de proceder a uma ponderação coerente de aspectos ambientais entre os múltiplos produtos gerados em determinado processo do sistema de produto (MARTINHO, 2014).

A alocação consiste do procedimento mais usual para essa ponderação, muito embora sua aplicação seja recomendada apenas em última instância. Essa consiste de uma partição dos consumos e emissões geradas até o ponto em que ocorre a situação de multifuncionalidade entre o produto principal e os subprodutos gerados naquele mesmo estágio (FERREIRA, 2012). Os critérios adotados com mais frequência pela alocação baseiam-se em propriedades, ou mesmo características físicas dos produtos (p.e. quantidade de matéria, ou conteúdo energético), ou em seus valores comerciais (SUGAWARA, 2012). Tal como se havia referido antes, o uso de procedimentos de alocação é uma questão controversa. A NBR ISO 14040 (ABNT, 2009a) recomenda evitar a alocação sempre que possível, seja através da subdivisão de certos processos ou expandindo os limites do sistema para incluir as funções adicionais relacionadas a ele (LUO et al., 2009).

A *Avaliação de Impactos Ambientais do Ciclo de Vida (AICV)* analisa as magnitudes e significâncias dos efeitos potenciais causados pelo ciclo de vida do produto sobre o meio ambiente e o ser humano, no âmbito do atendimento da função (MARTINHO, 2014).

Segundo a norma NBR ISO 14044 (ABNT, 2009b), a AICV é composta por elementos obrigatórios e opcionais. Como elementos obrigatórios têm-se: Seleção de categorias de impactos e de seus respectivos indicadores; Classificação; Caracterização; e, Definição do Perfil de Impacto Ambiental.

A Seleção das Categorias de Impacto Ambiental atua sobre resultados do ICV, em especial, nos aspectos ambientais de maior relevância para o estudo. Algumas das categorias de impactos de uso mais frequentes em estudo dessa natureza são: Mudança Climática; Depleção da Camada de Ozônio; Acidificação; Depleção de Recursos Abióticos; Eutrofização, Formação de Foto-oxidantes, Depleção de Recursos Hídricos e Fontes Fósseis, Transformação e Ocupação do Solo, Toxicidade Humana e Ecotoxicidade, entre outros.

A correlação das categorias de impacto com os dados do ICV ocorre em dois momentos: (i) em termos qualitativos – segundo procedimento de Classificação –; e, (ii) por meio de uma interação quantitativa – a qual se denomina Caracterização (MARTINHO, 2014).

Como elementos opcionais da AICV a NBR ISO 14044 (ABNT, 2009b) indica os procedimentos de Normalização e Ponderação. A Normalização consiste da conversão dos resultados da etapa de Caracterização a uma mesma base de referência. O procedimento de Normalização está condicionado a disponibilidade de fatores confiáveis, que reflitam (ou se aproximam ao máximo) das condições gerais de avaliação (SUGAWARA, 2012).

A Ponderação trata de atribuir pesos para as diferentes categorias de impacto, com base na percepção, ou entendimento, de profissionais ligados (direta ou indiretamente) à análise em realização (SILVA, 2012). Da aplicação desse procedimento se origina o Indicador Único de desempenho ambiental associado ao produto, ou serviço em análise. A Ponderação é tratada como elemento opcional de AICV por conta da subjetividade que lhe é inerente (SUGAWARA, 2012).

Por fim, a etapa de *Interpretação* compreende uma avaliação dos resultados do estudo com vistas ao estabelecimento de recomendações e conclusões. Esta análise crítica tem como objetivo combinar, resumir e discutir as constatações da análise de inventário e da avaliação de impacto, de maneira iterativa com os objetivos e escopo da ACV, bem como da natureza e da qualidade dos dados coletados (MARTINHO, 2014).

As conclusões e recomendações originárias de estudo de ACV devem refletir objetivamente os resultados de suas fases executivas (de Análise de Inventário, e de Avaliação de impacto), e de verificação (Interpretação). Para tanto, estas não devem fugir aos princípios fixados pela fase de Definição de Objetivo e Escopo, assim como, não podem ser baseadas em interpretações pessoais, uma vez que essas podem influenciar as futuras tomadas de decisão para as quais a ACV poderá dar suporte (SUGAWARA, 2012).

5.1. Estudos de ACV relacionados a produção de syngas partir de biomassa

Muresan, Cormos e Agachi (2014) aplicaram a metodologia de avaliação do ciclo de vida (ACV) para avaliar o impacto ambiental de duas tecnologias diferentes de produção de

hidrogênio baseadas em gaseificação: por gaseificação a vapor de biomassa em um sistema de leito fluidizado duplo (GLFD) e por gaseificação de carvão e biomassa usando a tecnologia de fluxo arrastado (GFA). Nas duas vias, a planta de gaseificação, a produção de matérias-primas, o pré-processamento e o transporte estão incluídos na avaliação do ciclo de vida e também na entrega de hidrogênio aos consumidores. Os casos do GLFD têm menor potencial de aquecimento global do que os casos da GFA. Também o potencial fóssil de depleção abiótica e o potencial de toxicidade humana são menores. Contudo, essa análise sugere, no entanto, que a Avaliação do Ciclo de Vida (ACV) foi aplicada sob uma abordagem estreita de “portão a portão”, o que condicionaria bastante os resultados obtidos.

Já Suwatthikul e colaboradores (2017) estudaram a reverberação de três parâmetros críticos na gaseificação (temperatura de gaseificação, razão de equivalência, e razão de vapor e biomassa), por meio da análise de sensibilidade, com o objetivo de atingir condições de autossuficiência energética na gaseificação de biomassa a vapor com o uso do software ASPEN Plus®. Adicionalmente, fizeram a análise ambiental da tecnologia em questão comparando com o modelo tradicional, não autossuficiente, com o uso da técnica da Avaliação de Ciclo de Vida, com uma abordagem “portão-ao-portão”, analisando as categorias de impactos Mudanças Climáticas (MC) e ecotoxicidade marinha (EM). O estudo concluiu que o cenário autossuficiente energeticamente produz um impacto menor em relação às duas categorias de impacto analisadas (MC e EM). Além disso, concluíram também que o aumento da temperatura e da relação [vapor/biomassa] podem melhorar o processo de gaseificação a vapor. De forma que, as eficiências de conversão de hidrogênio e carbono aumentam, a mesmo tempo que aquelas associadas a dióxido de carbono, monóxido de carbono e metano diminuem. Além disso, a elevação da taxa de equivalência (ER) favorece as produções de CO₂ e CO, e resulta em ganho de eficiência de conversão de carbono; contudo, a seletividade para a combustão é também maior, o que prejudica a eficiência global do processo.

Cardoso e colaboradores (2018) avaliaram, por meio da técnica de Avaliação de Ciclo de Vida (ACV), com abordagem “berço-ao-portão”, os impactos ambientais e energéticos associados a cogaseificação de bagaço e palha de cana-de-açúcar em reatores de Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante (GLFB) e Gaseificador de Fluxo Arrastado (GFA). Apesar da robustez da modelagem e simulação na etapa de gaseificação, cujo comportamento foi simulado com o software computacional CSFMB®, o modelo não teve a mesma precisão nas etapas colocadas

à montante e a jusante dela, casos em que coeficientes de rendimentos, conversões e seletividade, foram estimados sem o mesmo rigor. De qualquer forma, a análise realizada nesse caso é bastante conclusiva no que se refere a análise de tendências. Como resultado, Cardoso e colaboradores concluíram que por possuir umidade inferior à do bagaço, a palha necessita de menos energia para atender às especificações que a convertam em matéria-prima efetiva para a produção de *syngas*. Por conta disso, as situações que levam em conta esse ativo demonstram ter melhor desempenho ambiental e energético. Quanto ao desempenho dos gaseificadores, o GFA apresentou desempenho superior ao do GLFB, pelo fato daquele ser desenvolvido para operar em largas escalas, obtendo assim alto rendimento com consumos relativamente reduzidos de utilidade.

5.2. Estudos de ACV relacionados a produção de amônia a partir de biomassa

Gilbert e colaboradores (2014) realizaram um estudo sobre a viabilidade econômica da redução de carbono para produzir amônia a partir da gaseificação de biomassa, usando uma abordagem tecno-econômica e a técnica de ACV. Nesse estudo, simulou-se no programa Aspen Plus[®] da Aspentech[®], uma planta de produção de amônia a 30 bar de pressão, com uma produção de 1200 t/d pela rota de oxidação parcial. Nesse processo, a gaseificação ocorre em fluxo arrastado a 1200°C, alimentado com cavacos de madeira a 12% de umidade, granulometria de 2,0 mm, e ar enriquecido com O₂ (55%_{w/w}) como agente gaseificante. Os autores adotaram uma abordagem do tipo ‘berço-ao-portão’ para efetuar a quantificação de carbono. Os achados de pesquisa indicaram reduções de até 65% na emissão de GEE em comparação com a rota tradicional que parte de gás natural. Os autores advertem, porém, que a tecnologia é bastante sensível a oscilações de preço da amônia.

Arora e colaboradores (2017) compararam o desempenho ambiental e viabilidade econômica da produção de NH₃ a partir de biomassa originárias de três diferentes países: (i) madeira da Austrália; (ii) *pellet* de palha da Índia; e (iii) bagaço-de-cana do Brasil. Para a análise de desempenho ambiental aplicou-se ACV, também com abordagem do tipo ‘berço-ao-portão’. Admitiu-se que a síntese do NH₃ ocorreria em planta de pequena escala, e que o H₂ seria produzido em gaseificador de leito fluidizado duplo. Essa unidade foi também simulada no Aspen Plus[®]. Como resultados desse esforço Arora e colaboradores observaram ser o cenário

indiano mais economicamente favorável que os demais que integravam a série. Já o cenário brasileiro proporcionou o menor potencial de geração de GEE. Além disso, chamou a atenção também o fato de os perfis econômico e ambiental serem influenciados pela procedência da biomassa.

Já Singh, Dincer e Rosen (2017) investigaram, com o uso da técnica de Avaliação de Ciclo de Vida, usando os métodos CML 2001 e Eco-indicator 99, cinco vias de produção de amônia (reforma a vapor do gás natural, gaseificação de biomassa, gaseificação de carvão, eletrólise da água usando energia solar e eólica), a fim de determinar seus desempenhos relativos nas categorias de impacto, no método CLM: acidificação, depleção de recursos abióticos, ecotoxicidade aquática, eutrofização, mudanças climáticas, toxicidade humana; já no método Eco-indicator: saúde humana, qualidade do ecossistema e recursos. Como resultado, as vias de reforma com metano e gaseificação de carvão mostraram os maiores impactos negativos em termos de mudanças climáticas. Já a via por eletrólise com energia solar tem um impacto ambiental negativo significativo em termos de acidificação, eutrofização e toxicidade humana. A rota da biomassa prova ser a mais ambientalmente benigna. O alto custo de alguns insumos renováveis para a produção de eletricidade é um detrimento a energias renováveis, havendo baixo custo os sistemas com energias renováveis são alternativas credíveis aos combustíveis fósseis.

Esse levantamento permitiu concluir que, ao menos até o presente momento, são escassos os desenvolvimentos científicos que procedam avaliações de fundo ambiental e energético da síntese de amônia a partir de biomassa, em particular, daquela oriunda de cana-de-açúcar. Por conta disso, entende-se que a condução de uma análise de tal natureza para uma destilaria autônoma de etanol hidratado – a fim de que se possa fazer uso de palha e de bagaço como matérias-primas da produção da amônia – permitirá, ainda que em parte, preencher a referida lacuna.

CAPÍTULO 6

MÉTODO DE TRABALHO

A fim de atender de maneira efetiva e consistente aos propósitos a que se destina, esta pesquisa foi estruturada na forma das seguintes ações:

a) Revisão de literatura

Fundamentação, a partir de fontes consistentes e referenciáveis, da temática a ser abordada (de produção de NH_3 a partir de biomassa) seguida de identificação de aspectos tecnológicos e condições operacionais relacionadas aos processos em análise, bem como, dos consumos de recursos (materiais e energéticos) e emissões (de mesmas naturezas) que estivessem associadas às mesmas transformações.

A busca daquelas informações, foi empreendida junto aos portais científicos Scopus, Web of Science e Google Acadêmico utilizando, de forma individual ou associada, as seguintes palavras-chaves: *Biomass gasification, syngas production, ammonia production, ammonia synthesis, life cycle assessment, environmental performance, energy efficiency, energy conservation, sugarcane bagasse, sugarcane straw, fertilizers, gaseificação de biomassa, produção de amônia, fertilizantes, bagaço de cana-de-açúcar, palha de cana-de-açúcar, e conservação energética (ou de energia)*.

A cobertura temporal para a coleta inicial de dados compreendeu, em princípio, o período 2010 – 2018. No entanto, informações mais longevas, procedentes de produções originais (ou consagradas) foram também adicionadas ao acervo, nos casos em que não foram encontrados dados contidos no intervalo definido para a coleta.

Como produto desse levantamento foram obtidos 150 documentos, dos quais 90 correspondem a artigos técnicos, 20 compreendem livros ou capítulos de livro sobre a temática, outros 14 são documentos oficiais, e os demais 26 referem-se a documentos técnicos referenciáveis.

b) *Especificação dos arranjos tecnológicos a partir das alternativas selecionadas junto a literatura*

Aplicação de critérios objetivos com vistas a determinar os arranjos tecnológicos que seriam avaliados pelo estudo. Para essa avaliação foram considerados aspectos tais como: (i) o grau de expressão da tecnologia em estudo dentro do cenário produtivo a que a mesma está associada; (ii) o potencial de utilização do arranjo para os fins a que a pesquisa se destina; além de, (iii) a disponibilidade de dados para elaboração de modelos robustos e representativos das realidades sob análise.

Os arranjos tecnológicos em questão compreendem especificamente as rotas de processo de gaseificação (segmento que circunscreve ainda: o tipo de gaseificador; operações de preparação ou acabamento realizadas a montante e a jusante desse equipamento; e, condições regulares de operação de todas essas transformações), e de síntese da amônia (assim como procedimentos e tratamentos colocados *a priori* e *a posteriori* desta).

Como não poderia deixar de ser, o processo Haber-Bosch foi selecionado para representar a síntese de NH_3 em virtude de sua recorrência e tradição para aquela manufatura. Além disso, optou-se pelo arranjo alternativo de oxidação parcial como via de obtenção desse ativo. Dentre as opções discutidas na Revisão de Literatura, decidiu-se que o processamento de *syngas* a partir de biomassa (tanto bagaço, como palha de cana-de-açúcar) seria analisada em maiores detalhes para os gaseificadores de leito fluidizado circulante (GLFC) e fluxo arrastado (GFA). A opção pelo GLFC levou em conta as conclusões obtidas por Cardoso e colaboradores (2018) por conta da comparação, também sob as perspectivas ambiental e energética, entre o GFA e o Gaseificador de Leito Fluidizado Borbulhante (GLFB). Tal como já fora discutido na seção 5.1, o GFA alcançou resultados superiores aos de seu homólogo naquele desenvolvimento. Por conta disso, optou-se por contrapor GFA e GLFC com o intuito de verificar se o leito fluidizado circulante poderia eventualmente vir a se tornar uma alternativa ao GFA, exatamente em função de seus desempenhos naquelas mesmas dimensões.

Como relação aos fluidos gaseificantes foram também selecionadas duas alternativas; quais sejam: (i) ar atmosférico, em virtude de sua disponibilidade (e portanto, baixo custo associado), e da capacidade de produzir um gás com elevados teores de N_2 (requisito essencial para a síntese da amônia); e (ii) vapor de água, também devido aos custos reduzidos (ao menos, em relação

aos do oxigênio), as facilidades de obtenção e manejo (também aferida quanto ao O₂), e também por conta de seu potencial de geração de gás concentrado em H₂, sempre dentro dos patamares esperados para esse componente fluído.

c) Formulação de modelo robusto

A formulação de modelos robustos e representativos dos arranjos processuais completos que descrevem a síntese de NH₃ desde as rotas alternativas, foi possível apenas a partir da utilização do programa computacional Aspen Plus[®] de Aspentech[®].

d) Verificação dos desempenhos energético e ambiental da produção de NH₃ via rotas alternativas

A ACV foi aplicada tendo em conta os consumos e emissões materiais e energéticos associados a cada uma das rotas selecionadas para síntese de NH₃, com vistas a aferir seus desempenhos ambiental e energético. Devido às próprias características do sistema, a técnica foi aplicada com enfoque metodológico do ‘berço-ao-portão’. A caracterização da dimensão energética foi feita em termos de Demanda de Energia Primária (DEP), ao passo que impactos na forma Mudanças Climáticas (MC) representaram a vertente ambiental para efeito de análise.

Com vistas a produzir resultados mais conclusivos as dimensões energética e ambiental foram investigadas tanto de maneira individualizada, como de forma coletiva. Para implementar essa segunda abordagem foi necessário fazer uso de procedimentos de normalização a fim de que os resultados energéticos e ambientais de cada situação pudessem ser relacionados para compor um Indicador Único de Desempenho. Detalhes complementares sobre a condução do processo de análise dos desempenhos ambiental e energético da produção de NH₃ são apresentados mais adiante na seção preambular do Capítulo 8.

CAPÍTULO 7

MODELAGEM E SIMULAÇÃO COMPUTACIONAL

Neste capítulo, serão descritos os modelos, considerações e premissas que foram adotados para realizar a simulação do sistema de uma planta de síntese de NH_3 que estivesse acoplada a uma destilaria autônoma de etanol que não exporta energia elétrica. A amônia é sintetizada pela rota de oxidação parcial a partir de bagaço e palha de cana.

As simulações foram realizadas usando o software Aspen Plus® v.9.0 (Aspen Tech Inc., EUA) e se basearam em balanços de massa e energia, e no equilíbrio químico do processo. O programa Aspen® consiste de ‘pacotes’ que correspondem à unidade de operação, e que podem ser usados para simular diversas operações industriais (PARVEZ et al., 2016).

A cana-de-açúcar é transportada do campo até a usina, onde é moída, resultando em caldo – que é enviado para a produção de etanol, e bagaço, do qual parte seguirá para cogeração a fim de produzir energia e vapor para a usina, e o restante, será aproveitado na produção da amônia. A palha é cominuída no campo e segue para a usina em condições de ser aproveitada na síntese da amônia. A Figura 7.1 ilustra de maneira resumida, e genérica, o sistema em estudo.

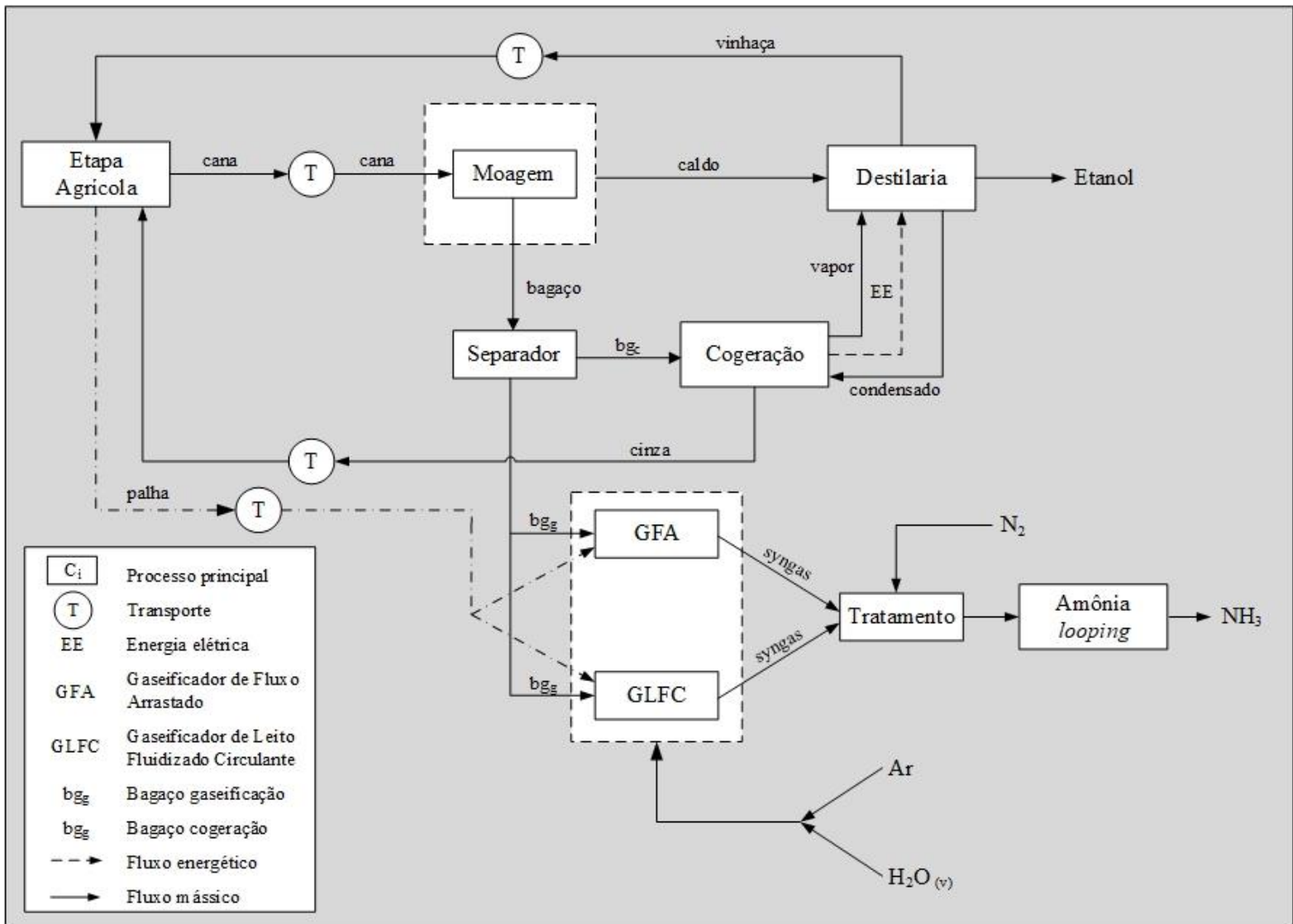


Figura 7.1 - Visão geral do sistema de estudo.
 Fonte: Autor

7.1. Descrição, modelagem e simulação do processo de produção de etanol e energia elétrica a partir da cana de açúcar

Esta seção descreve o processamento de etanol a partir da cana-de-açúcar, e suas modelagem e simulação, as quais, aliás, se apoiam nos desenvolvimentos de Dias (2008) e Bereche (2011). Aplicou-se o pacote termodinâmico NRTL para a análise, pelo fato deste fazer determinações da temperatura de ebulição da sacarose mais próximas às obtidas na literatura, do que aquelas obtidas por outros métodos de mesma natureza (DIAS, 2008).

7.1.1. Especificação dos componentes no simulador

Para declarar as subcorrentes em MIXED e CISOLID na simulação do processamento de etanol escolheu-se a classe MIXCISLD de parâmetros. A CISOLID é indicada para caracterização de correntes convencionais na fase sólida, mas que não participam no equilíbrio de fase, enquanto a MIXED descreve componentes convencionais que atingem o equilíbrio de fase. A Tabela 7.1 apresenta os componentes selecionados no simulador. Outras premissas foram ainda adotadas para efeito de simulação do processo. São elas:

- Açúcares redutores foram considerados como sendo ($C_6H_{12}O_6$);
- Componentes não-sacarídeos foram representados por cloreto de potássio (KCl) e ácido aconítico ($C_6H_6O_6$);
- A terra que fica aderida a cana foi descrita a partir de óxido de silício (SiO_2).

A ausência de alguns componentes na biblioteca de Aspen Plus[®] obrigou sua caracterização no mesmo ambiente; o procedimento foi adotado para celulose, hemicelulose, lignina e levedura. Para tanto, foram usados índices e parâmetros disponíveis nos relatórios do NREL (WOOLEY; PUTSCHE (1996)) e do CTBE (CHAGAS; BONOMI; CAVALETT (2015)), atual LNBR.

Tabela 7.1 - Componentes definidos no simulador.

Nome do componente	Tipo	Fórmula
Ácido acético	Convencional	C ₂ H ₄ O ₂
Ácido aconítico	Convencional	C ₆ H ₆ O ₆
Hidróxido de cálcio	Convencional	Ca(OH) ₂
Dióxido de carbono	Convencional	CO ₂
Etanol	Convencional	C ₂ H ₆ O
Sacarose	Convencional	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁
Dextrose	Convencional	C ₆ H ₁₂ O ₆
Glicerol	Convencional	C ₃ H ₈ O ₃
Óxido de potássio	Convencional	K ₂ O
Cloreto de potássio	Convencional	KCL
Ácido sulfúrico	Convencional	H ₂ SO ₄
Dióxido de silício	Sólido	SiO ₂
Água	Convencional	H ₂ O
Celulose	Sólido	C ₆ H ₁₀ O ₅
Oxigênio	Convencional	O ₂
Nitrogênio	Convencional	N ₂
Ciclohexano	Convencional	C ₆ H ₁₂
Dióxido de enxofre	Convencional	O ₂ S
Isobutanol	Convencional	C ₄ H ₁₀ O
3-metil-1-butanol	Convencional	C ₅ H ₁₂ O
Ácido ortofosfórico	Convencional	H ₃ PO ₄
Óxido de cálcio	Convencional	CaO
Fosfato de cálcio	Sólido	Ca ₃ (PO ₄) ₂
Hidróxido de Sódio	Convencional	NaOH
Hemicelulose	Sólido	C ₅ H ₈ O ₄
Lignina	Sólido	C ₁₀ H _{11,6} O _{3,9}
Levedura	Sólido	CH _{1,8} O _{0,9} N _{0,145}
Amônia	Convencional	H ₃ N
Hidrogênio	Convencional	H ₂
Ácido succínico	Convencional	C ₄ H ₆ O ₄

7.1.2. Limpeza da cana e extração do caldo

A cana chega à usina com cerca de 0,6%_{w/w} de terra, precisando por isso ser limpa. Para efeito de simulação esse processo foi representado por um *Splitter* admitindo-se $\eta = 70\%$ de remoção.

Considerou-se também e como base de cálculo uma entrada de 500 t/h de cana suja na usina, cuja composição é apresentada na Tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Composição da cana-de-açúcar que chega na usina.

	MIXED	CISOLID
Celulose		44,9
Hemicelulose		26,5
Lignina		24,0
Sacarose	16,0	
Dextrose	0,69	
Minerais (K ₂ O)	0,23	
Cloreto de Potássio	1,82	
Ácido Aconítico	0,65	
Água	80,5	
Terra (SiO ₂)		4,53
Insumos (H ₃ PO ₄)	0,03	

A falta de uma operação unitária que descrevesse a moenda, fez com que ela fosse modelada também por um *Splitter*. Nesse caso, foram considerados todos os ternos das moendas, dessa forma essa possui apenas alimentação de cana e água de embebição e os produtos bagaço e caldo misto. O caldo segue para o processo de produção de etanol, e o bagaço para a cogeração e gaseificação. Os parâmetros adotados estão presentes na Tabela 7.3.

Tabela 7.3 - Parâmetros adotados para a limpeza e moagem.

Parâmetro	Valor
Eficiência da remoção de impurezas no sistema de limpeza (%)	70,0
Perdas de cana no sistema de limpeza	0,50
Eficiência de extração de açúcares na moenda (%)	96,2
Água de embebição, (kg de água/t de cana)	300
Temperatura da água de embebição, (°C)	50
Umidade do bagaço (%)	50,0
Conteúdo de minerais no caldo cru (%)	8,40
Temperatura do caldo aquecido (°C)	70,0
Pureza do caldo cru (%)	85,0

7.1.3. Tratamento físico-químico do caldo

O tratamento do caldo se inicia pela adição de ácido fosfórico. O caldo fosfatado será aquecido para então haver a adição de cal, que também é realizada em um tanque. As quantidades de leite de cal e de ácido fosfórico estão apresentadas na Tabela 7.4. Nesse último tanque ocorre a primeira reação química do processo, como descrito na equação 7.1, com conversão de 100% para o ácido fosfórico. A Figura 7.2 descreve as operações de limpeza, moagem, adição de fosfato e aquecimento do caldo.

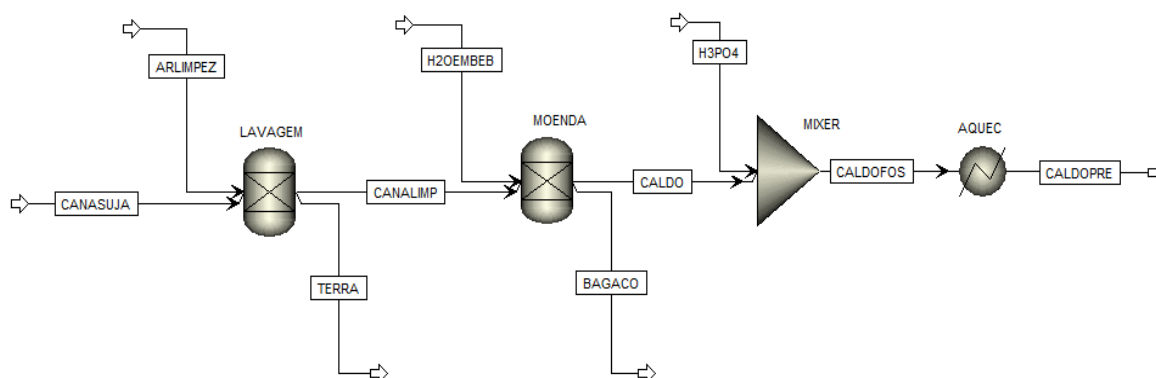
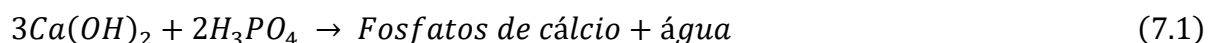


Figura 7.2 - Fluxograma das operações limpeza, moagem, fosfatação e aquecimento.
Fonte: Autor



O caldo calado é misturado ao reciclo do filtrado obtido no filtro do lodo dos decantadores e pressurizado. O caldo sofre um segundo aquecimento, para então passar por um balão de flash atmosférico, utilizado para sua desaeração. Não se considerou a existência de incondensáveis na solução, de forma que o flash separa apenas água. Além disso, usou-se o bloco *Flash* para simular a operação de flasheamento.

Parte dos açúcares redutores são arrastados junto ao lodo, que se compõem também de terra, fibras e sais. Em seguida, o lodo obtido no decantador recebe água de lavagem de modo a

diminuir as perdas na torta. Na Figura 7.3 o decantador aparece representado pelo equipamento *DECANTAD*.

O lodo é encaminhado ao filtro, que também foi modelado como um *Splitter*. O bagacilho é adicionado ao filtro, para elevar a retenção de sólidos. Os parâmetros adotados para representar tais operações constam da Tabela 7.4. A Figura 7.3 descreve o tratamento do caldo.

Tabela 7.4 - Parâmetros adotados nas operações de tratamento do caldo

Parâmetro	Valor
Pressão de descarga da bomba <i>BOMBA1</i> (bar)	2,5
Temperatura após o aquecimento (°C)	105
Pressão do tanque de flash (bar)	0,97
Umidade do lodo (%)	83
Água para o preparo da cal (kg água/kg CaO)	16
Consumo de CaO (kg/t cana)	0,50
Água lavagem da torta de filtro (m ³ /t cana)	0,03
Conteúdo de sacarose na torta de filtro (%)	2,0
Bagacilho (kg/t cana)	5,0

7.1.4. Concentração do caldo

Após o tratamento, o caldo clarificado, com uma concentração de aproximadamente 15% Brix, é dividido em duas partes. Uma delas é concentrada nos evaporadores, removendo parte da água, até alcançar 65%_{m/m} em massa. Após a concentração, as duas partes são misturadas a fim de alcançar uma concentração de 22% para ser esterilizado e então alimentar os fermentadores.

Considerou-se um sistema de evaporação com cinco efeitos para concentrar o caldo. Dada a ausência de uma operação unitária que representasse o arranjo, adotou-se um sistema composto por separador, válvula e trocador de calor como mostra a Figura 7.4. Os parâmetros adotados se encontram na Tabela 7.5.

Tabela 7.5 - Parâmetros adotados nas operações de concentração do caldo e preparo do mosto.

Parâmetro	Valor
Brix do xarope CALDEVAP (%)	65
Pressão de operação do 1º efeito (bar)	1,69
Pressão de operação do 2º efeito (bar)	1,35
Pressão de operação do 3º efeito (bar)	1,01
Pressão de operação do 4º efeito (bar)	0,529
Pressão de operação do 5º efeito (bar)	0,200
Brix mosto final MOSTFIN (%)	19

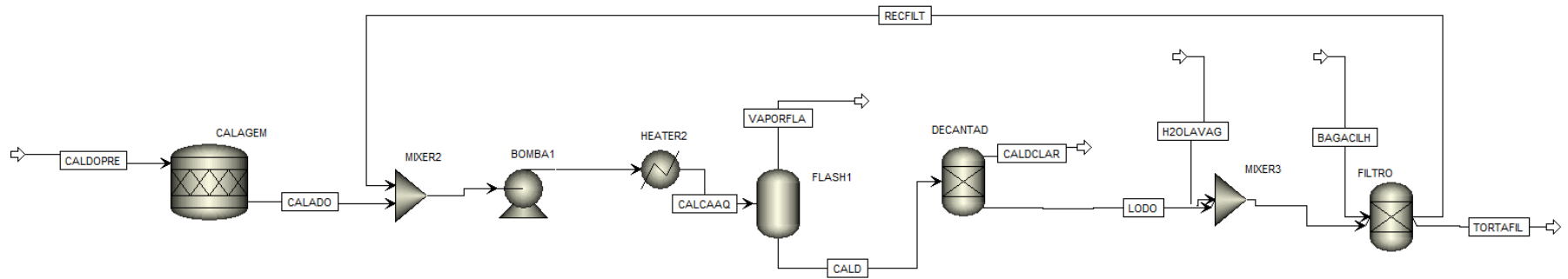


Figura 7.3 - Fluxograma das operações calagem, aquecimento do caldo, flasheamento, decantação e filtração.
 Fonte: Autor

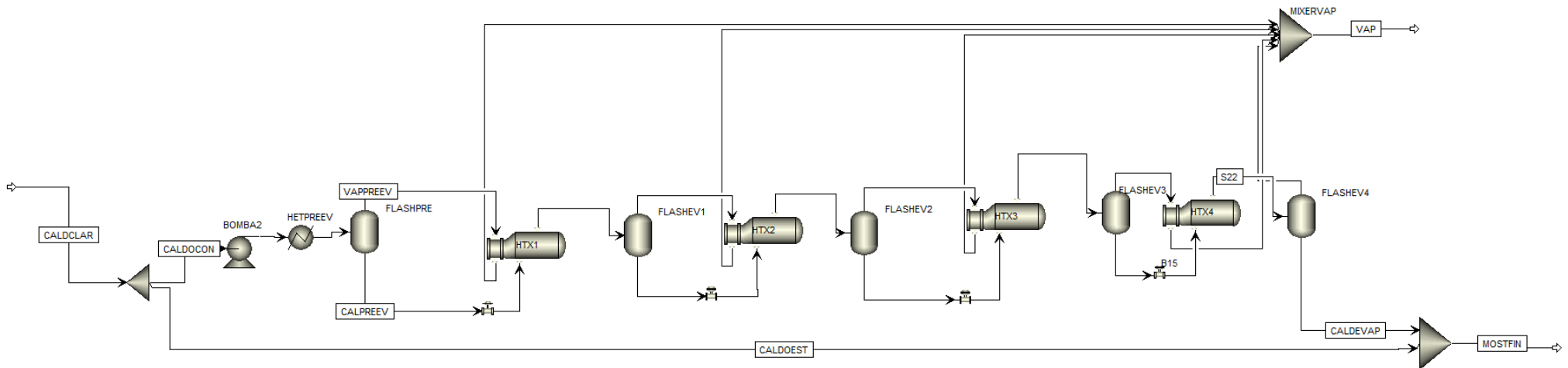


Figura 7.4 - Fluxograma da operação de concentração do caldo.
 Fonte: Autor

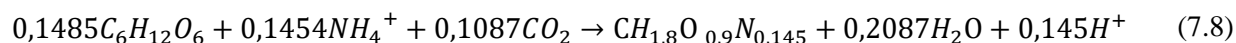
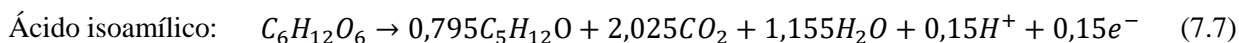
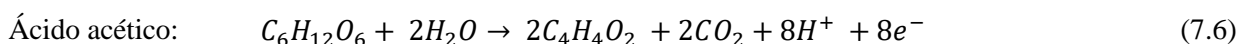
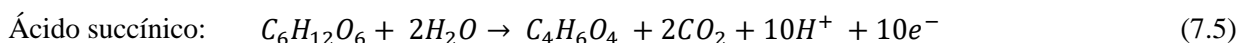
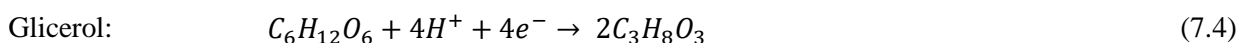
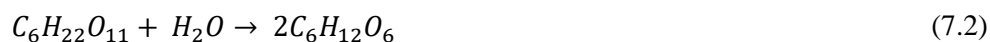
7.1.5. Esterilização e fermentação

Para inativar termicamente contaminantes bacterianos que têm efeito negativo ao processo, propõe-se realizar uma esterilização do mosto de caldo de cana por tratamento térmico anteriormente a etapa de fermentação. Os parâmetros adotados estão descritos na Tabela 7.7.

Já o processo de fermentação alcoólica consiste em um processo biológico em que ocorre uma série de reações química catalisadas, normalmente, pela levedura *Saccharomyces cerevisiae*. Os açúcares fermentescíveis do mosto são convertidos em etanol, e o CO₂ será então emitido como um dos subprodutos desse processo. Esse CO₂ arrasta uma quantidade de etanol que é recuperada com o uso de uma coluna de absorção.

Ao final da fermentação, o vinho é centrifugado, com a finalidade de recuperar as leveduras, para então esse creme de leveduras ser tratado com ácido sulfúrico e retornar ao processo. Enquanto o vinho delevedurado segue para a etapa de destilação com uma concentração alcoólica de 8,0 a 9,0 °GL.

Como apresenta a Figura 7.5 todas as dornas de fermentação estão representadas pelo bloco *FERMENTA*, que foi modelado como um reator estequiométrico. Nesse reator ocorrem as reações 7.2 a 7.7, em que se considera a sacarose sendo hidrolisada pela glucose e frutose (7.2), e então convertidas a etanol e dióxido de carbono (7.3). E havendo a formação de subprodutos como glicerol, ácido succínico, ácido acético e ácido isoamílico, como descrito nas equações (7.4) a (7.7). Já a equação 7.8 descreve a formação da levedura, como reporta (BERECHE, 2011), considerando o nitrogênio no mosto na forma de amônio sendo derivado das impurezas do caldo.



Para a simplificação dos cálculos, os íons H^+ e NH_4^+ foram substituídos pelos componentes H_2 e NH_3 , segundo Bereche (2011). Por outro lado, por não serem considerados componentes nitrogenados na cana, admitiu-se que a corrente de nutrientes (NUTRI) adicionada ao tanque de tratamento de levedura seria composta por amônia, e teria por fim permitir a formação de levedura (equação 7.8).

Para efeito de balanço, usou-se a premissa de que quantidade de NH_3 adicionado e calculada pelo simulador é igual a zero na saída do reator *FERMENTA*. A Tabela 7.6 traz as conversões adotadas nas equações que ocorrem no reator *FERMENTA*. Além disso, é importante ressaltar que foi considerado que as reações ocorrem em série.

Tabela 7.6 - Conversões adotadas para reações no fermentador

Equação	Produto	Conversão (%)
7.2	Dextrose	100,00
7.3	Etanol	89,00
7.4	Glicerol	2,58
7.5	Ácido succínico	0,29
7.6	Ácido acético	1,15
7.7	Ácido Isoamílico	$3,1 \cdot 10^{-4}$
7.8	Levedura	1,29

Tabela 7.7 - Parâmetros adotados para o processo de fermentação.

Parâmetro	Valor
Temperatura na saída da esterilização (°C)	130
Temperatura na saída do resfriamento (°C)	32
Temperatura do fermentador (°C)	34
Carga térmica do <i>SEPARADORI</i> (kW)	0
Pressão <i>SEPARADORI</i> (bar)	1,013
Pressão <i>ABSORCAO</i> (bar)	1,013
Concentração em massa de células de levedura (%base úmida) no CREME	76
Ácido sulfúrico para o tratamento da levedura (kg/m^3 de etanol)	5
Purga (%)	20

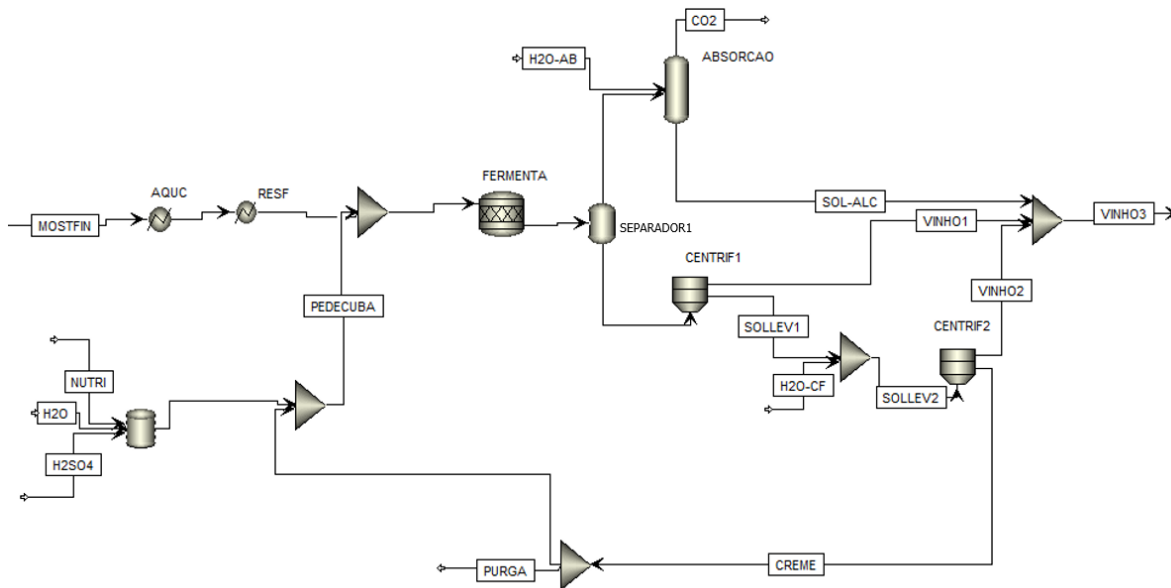


Figura 7.5 - Fluxograma da unidade de fermentação.

Fonte: Autor.

7.1.6. Destilação e retificação

Nesta etapa é realizado a recuperação do etanol do vinho final e a obtenção do álcool etílico hidratado carburante (AEHC). O padrão empregado pelas destilarias é um modelo consolidado que se compõe por um conjunto de coluna destiladora com esgotadora, depuradora e concentradora de cabeça (colunas *A*, *A1* e *D*), e sendo a retificação da flegma realizada em conjunto esgotador (coluna *B*). A Figura 7.6 apresenta o fluxograma do processo de destilação e retificação no simulador. Ainda, de acordo com Bereche (2011), o AEHC obtido deve ter uma concentração de etanol na faixa de 92,6 a 93,8% base mássica (°INPM).

A coluna *A1* é conhecida como a coluna depuradora de vinho e tem a finalidade de aquecer, purificar o vinho de substâncias de alta volatilidade e de gases contaminantes. Já a coluna *A* é conhecida como coluna esgotadora do vinho, onde próximo ao topo é produzido a flegma em fase de vapor, que vai para a coluna *B*, e no fundo a vinhaça. A coluna *D* é onde os produtos voláteis do vinho são concentrados, e no fundo dela é obtido a flegma líquida que é destinada a coluna *B*.

A coluna *B*, que representa a coluna *B* e *BI* da realidade, é a coluna esgotadora, constituída de aproximadamente 40 estágios da *B* e 13 da *BI*. Do topo desta sai o etanol, e do fundo a flegmaça, e das laterais o óleo fúsel. A Tabela 7.8 apresenta os parâmetros adotados para a simulação da destilação.

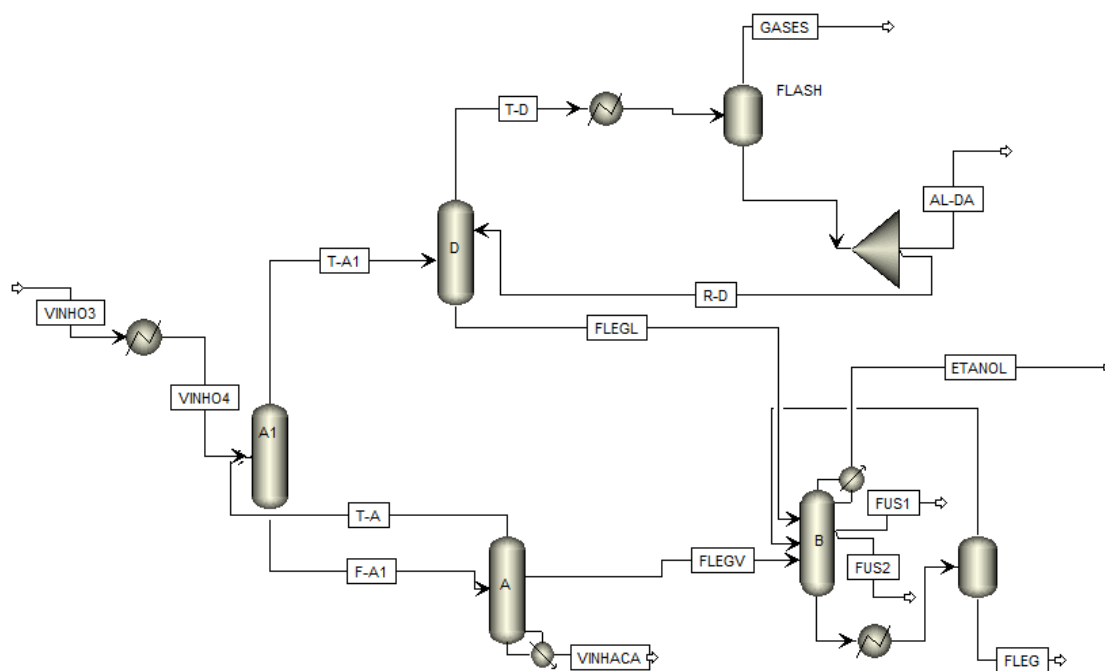


Figura 7.6 - Fluxograma do processo de destilação e retificação em Aspen Plus®

Fonte: Autor

Tabela 7.8 - Parâmetros adotados para o processo de destilação.

Parâmetro	Valor
Pressão da corrente VINHO4 (bar)	1,4
Temperatura da corrente VINHO4 (°C)	81
Coluna A	
Número de estágios	19
Pressão do topo (bar)	1,393
Posição de retirada do vapor de flegma	2
Fluxo mássico de vapor (t/h)	15
Vazão da vinhaça (t/h)	428,8
Coluna A1	
Número de estágios	8
Pressão do topo (bar)	1,36
Coluna D	
Número de estágios	6
Pressão do topo (bar)	1,338
Pressão do separador <i>Flash</i> (bar)	1,33
Fração de recirculação da corrente de refluxo	0,99
Coluna B	
Número de estágios	46
Pressão do topo (bar)	1,16
Posição da alimentação do vapor de flegma	22
Posição da alimentação da flegma líquida	22
Vazão do óleo fúsel (n° estágio 41) (kg/h)	88
Vazão do óleo fúsel (n° estágio 19) (kg/h)	30
Conteúdo de etanol na corrente ETANOL (% _{m/m})	91,13
Razão de L etanol produzido/t cana moída	82,93

7.1.7. Cogeração

Foi adotado um ciclo a vapor com turbinas de contrapressão com parâmetros de vapor gerado na caldeira de 22 bar e 300°C, uma vez que esse é o padrão nas usinas brasileiras não exportadoras de energia elétrica. A produção específica de bagaço na moenda foi adotada em 293 kg de bagaço/t cana processada (ENSINAS, 2008). O consumo de vapor adotado foi de 500 kg de vapor/t de cana processada. A cogeração é composta por caldeira a vapor, turbinas, dessuperaquecedor, desaerador, processo, condensador e bombas, como mostrado na Figura 7.7.

A simulação da caldeira é composta por um reator *RSTOIC* (*FORNALHA*), onde ocorre a combustão do bagaço, e por três trocadores de calor *HEATX* que representam o superaquecedor (*SUPRAQ*), o evaporador (*EVAPORA*) e o pré-aquecedor (*PREAR*).

Os pré-aquecedores de ar são trocadores de calor usados para aquecer o ar primário, e as vezes o ar secundário. Já o superaquecedor tem a finalidade de elevar a temperatura do vapor acima da temperatura de saturação. E o evaporador representa os tubos e tubulões que formam a parte do sistema de circulação de vapor d'água que estão em contato com os gases quentes.

As turbinas foram modeladas como sendo isentrópicas, usando a operação unitária do Aspen Plus® *Turbine*, o sistema de turbinas é constituído pela turbina de acionamento direto (*TM*) e a de geração (*TEG*), com eficiência mecânica de 98,2%. O processo (*PROCESSO*) é representado utilizando a operação unitária *Heat Exchanger*. Já os dessuperaquecedores e o desaerador são modelados utilizando a operação unitária *Mixer*.

Os parâmetros adotados parâmetros adotados estão apresentados na Tabela 7.9.

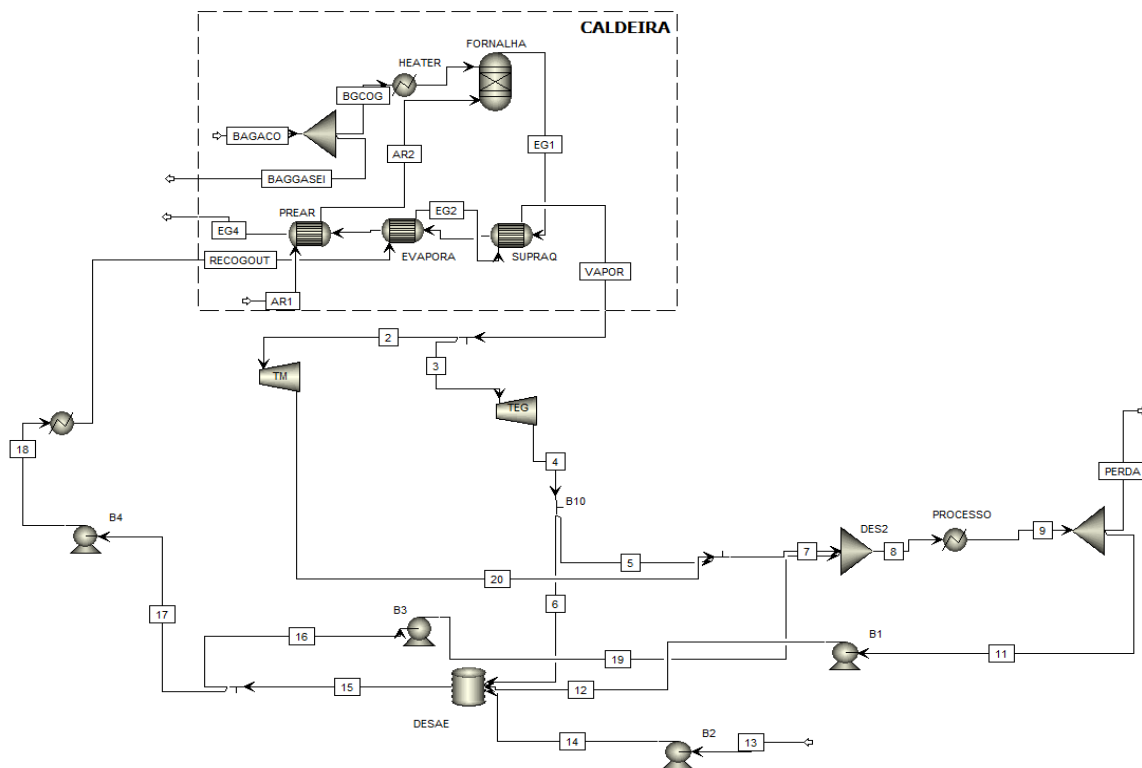


Figura 7.7 - Fluxograma da cogeração.

Fonte: Autor

Tabela 7.9 - Parâmetros adotados na cogeração

Parâmetro	Valor
Bagaço fornecido à caldeira (t/h)	94,077
Ar de combustão (t/h)	461,728
Água de reposição (t/h)	10
Consumo bomba de retorno do condensado <i>B1</i> (kW)	3,5
Consumo bomba de água de reposição <i>B2</i> (kW)	6,1
Consumo bomba de água desuperaquecedor <i>B3</i> (kW)	0,17
Consumo bomba de alimentação da caldeira <i>B4</i> (kW)	27,7
Perda de vapor (t/h)	10
Calor do processo (MW)	160,394
Potência das turbinas de acionamento direto <i>TM</i> (kW)	8300
Energia elétrica gerada nas turbinas de geração <i>TEG</i> (kW)	10705,7
Fluxo mássico dos gases de exaustão (t/h)	555,805
Temperatura dos gases de exaustão da saída da fornalha (°C)	1187
Temperatura dos gases de exaustão na saída do superaquecedor (°C)	1116
Temperatura dos gases de exaustão na saída do evaporador (°C)	279
Temperatura dos gases de exaustão na saída do pré-ar (°C)	113
Temperatura dos gases de exaustão na saída da caldeira (°C)	113
Calor trocado no superaquecedor (MW)	15,30
Calor trocado no evaporador (MW)	170
Calor trocado no pré-aquecedor de ar (MW)	29,52
Fluxo mássico de vapor de processo (t/h)	250,955
Fluxo mássico de vapor gerado(t/h)	252
Fluxo mássico de vapor para turbinas de acionamento direto (t/h)	120,493
Pressão de saída das turbinas de acionamento direto (bar)	2,5
Temperatura de saída das turbinas de acionamento direto (°C)	171,23
Eficiência isentrópica das turbinas de acionamento direto (%)	0,55
Fluxo mássico de vapor para turbinas <i>TEG</i> (t/h)	131,507
Pressão de saída das turbinas <i>TEG</i> (bar)	2,5
Temperatura de saída das turbinas <i>TEG</i> (°C)	147,28
Eficiência isentrópica das turbinas <i>TEG</i> (%)	0,65
Pressão de alimentação da caldeira (bar)	27,7
Temperatura da água de alimentação da caldeira (°C)	100

7.2. Descrição, modelagem e simulação de gaseificação de biomassa de cana

O bagaço excedente da moenda, que não vai para a cogeração, é destinado ao processo de gaseificação, precisando, inicialmente passar por um tratamento de secagem para então poder ir para o gaseificador. A modelagem tanto do bagaço, como do processo e a respectiva simulação são descritas na seção 7.2.1. Da mesma forma, a palha passa pelo processo de secagem, para então ser gaseificada. A modelagem tanto da palha, como do processo e a respectiva simulação são descritas na seção 7.2.2.

O processo de moagem da biomassa acontece só nos casos em que o gaseificador exija uma granulometria baixa, sendo o caso do gaseificador de Fluxo Arrastado. Por outro lado, o arranjo com Leito Fluidizado dispensa essa etapa.

Tal como já especificado na seção (b) – Capítulo 6, foram adotados para efeito deste estudo os gaseificadores de Fluxo Arrastado (GFA) e de Leito Fluidizado Circulante (GLFC), bem como ar e vapor d'água como agentes gaseificantes. As etapas do processo de gaseificação em reator de fluxo arrastado e de leito fluidizado circulante são modeladas em algumas etapas na simulação do Aspen Plus[®]: (i) zona de desvolatilização (pirólise); (ii) zona de combustão; (iii) zona de redução (gaseificação) e (iv) separação gás-sólido.

Da Figura 7.8 a Figura 7.11 são representados os processos de gaseificação ocorridos no GFA e no GLFC tendo vapor e ar como agentes gaseificantes. A simulação para o GLFC se apoiou em dados de Gómez-Barea e Leckner (2010); Meng (2012); Ramzan e colaboradores (2015) e Wibisono (2016). Já o modelo computacional para o GFA partiu de parâmetros obtidos junto a Wang e Kinoshita (1993); Biagini e colaboradores (2009); Kong e colaboradores (2013); Barrera, Salazar e Pérez (2014); e Adeyemi e Janajreh (2015). As premissas assumidas para efeito de simulação da gaseificação foram:

- i. O processo ocorre em regime contínuo e permanente;
- ii. Os gaseificadores são isotérmicos;
- iii. As cinéticas são modeladas com a lei de Power-law;
- iv. Os elementos N, S e Cl (palha) na biomassa são ignorados na simulação;

- v. A composição dos sólidos é homogênea por todo leito;
- vi. As cinzas são consideradas inertes.

A associação entre opções de tecnologia de gaseificação, tipo de agente gaseificante, origem da biomassa envolvida no processo, conduziram ao estabelecimento oito cenários possíveis de análise. As especificidades que definem cada possibilidade aparecem indicadas na Tabela 7.10. As utilidades requeridas pelo processo são supridas por meio da queima de gás natural em fornalhas, e a energia elétrica proveniente do *grid* brasileiro.

Tabela 7.10 - Cenários de estudo

Cenários	Biomassa de cana	Tipo de gaseificador	Agente gaseificante
C1	Bagaço	Fluxo arrastado	Vapor
C2	Bagaço	Fluxo arrastado	Ar
C3	Palha	Fluxo arrastado	Vapor
C4	Palha	Fluxo arrastado	Ar
C5	Bagaço	Leito Fluidizado Circulante	Vapor
C6	Bagaço	Leito Fluidizado Circulante	Ar
C7	Palha	Leito Fluidizado Circulante	Vapor
C8	Palha	Leito Fluidizado Circulante	Ar

7.2.1. Gaseificação de bagaço de cana-de-açúcar

Os componentes declarados na simulação seguem na Tabela 7.12. Os componentes ditos não convencionais, a saber CHAR1, CHAR2 e ASH, foram modelados respectivamente a partir dos parâmetros PROXANAL, ULTANAL e SULFANAL com entalpia igual a HCOALGEN e densidade DCOALIGT. Já o TAR foi modelado baseado no trabalho de Font Palma (2013). Segundo de Souza-Santos (2010), o TAR é uma mistura composta por moléculas orgânicas e inorgânicas relativamente pesadas que escapam da matriz sólida como gases e líquidos em forma de névoa. Por outro, lado o CHAR é o resíduo sólido remanescente no gaseificador.

O pacote termodinâmico adotado para o caso presente foi o NRTL, com vistas a manter a harmonia com a simulação anterior. Essa abordagem é também amplamente recomendada para simulações que tenham em conta biomassa como matéria-prima ou insumo.

Como mencionado antes na seção 4.5.1, a composição do bagaço está condicionada a vários parâmetros. Assim, e tal como ocorreu antes (seção 7.1) adotou-se uma média provável para essa matéria-prima, que segue indicada na Tabela 7.11. Essa descrição foi usada também na etapa de gaseificação.

Tabela 7.11 - Composição do bagaço na simulação no Aspen Plus®

Composto	Fração mássica (%)
Celulose	20,5
Hemicelulose	12,1
Lignina	11,0
Sacarose	1,92
Cloreto de Potássio	3,72
Água	50,0
Terra (SiO ₂)	0,57
Insumos (H ₃ PO ₄)	0,05

Tabela 7.12 - Componentes declarados na simulação no Aspen Plus®.

Nome do componente	Tipo	Fórmula
Sacarose	Convencional	$C_{12}H_{22}O_{11}$
Dextrose	Convencional	$C_6H_{12}O_6$
Glicerol	Convencional	$C_3H_8O_3$
Óxido de potássio	Convencional	K_2O
Cloreto de potássio	Convencional	KCL
Ácido sulfúrico	Convencional	H_2SO_4
Dióxido de silício	Sólido	SiO_2
Água	Convencional	H_2O
Celulose	Sólido	$C_6H_{10}O_5$
Oxigênio	Convencional	O_2
Nitrogênio	Convencional	N_2
Ácido ortofosfórico	Convencional	H_3PO_4
Óxido de cálcio	Convencional	CaO
Hemicelulose	Sólido	$C_5H_8O_4$
Lignina	Sólido	$C_{10}H_{11,6}O_{3,9}$
Amônia	Convencional	H_3N
Hidrogênio	Convencional	H_2
Sulfeto de Hidrogênio	Convencional	H_2S
Metano	Convencional	CH_4
Carbono	Convencional	C
Enxofre	Convencional	S
CHAR1	Não convencional	-
CHAR2	Não convencional	-
ASH	Não convencional	-
Ácido cianídrico	Convencional	HCN
Etileno	Convencional	C_2H_4
Etano	Convencional	C_2H_6
Propileno	Convencional	C_3H_6
Propano	Convencional	C_3H_8
Benzeno	Convencional	C_6H_6
Oxigênio	Convencional	O_2
Monóxido de Carbono	Convencional	CO
Óxido de nitrogênio	Convencional	NO
Dióxido de nitrogênio	Convencional	NO_2
TAR	Sólido	-

7.2.1.1. Gaseificador de Fluxo Arrastado (GFA)

No que se refere ao GFA, o reator *RYIELD* (model ID: *PYROLYS*), foi usado para simular a decomposição da corrente do bagaço. Nessa etapa, a biomassa é convertida em H₂, H₂O, CO, CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₆, O₂, C₃H₈, C₃H₆, C₆H₆ e TAR, o rendimento dessa etapa é mostrado na Tabela 7.13, que fora obtida a partir da simulação no software CSFMB (CARDOSO et al., 2018).

Em seguida, os sólidos e gases são separados e seguem para a etapa de combustão em um *RSTOIC* (model ID: *COMBUST*), em que os gases são convertidos em CO₂ e H₂O, e os sólidos em C, H₂ e H₂O. Na sequência, a etapa de gaseificação é simulada com reator *RPFR* (model ID: *GASIFIER*), e o *syngas* é separado das cinzas por um ciclone. O *syngas* é formado por CO₂, CO, H₂, H₂O, O₂ e N₂, dependendo do agente gaseificante utilizado. As reações que ocorrem no *RPFR* e suas respectivas cinéticas aparecem na Tabela 7.14, a mesmo tempo que a Tabela 7.15 traz os parâmetros adotados neste processo de gaseificação. A Figura 7.8, na página 82, ilustra o fluxograma do processo da gaseificação do bagaço em GFA.

Tabela 7.13 - Rendimento declarado no reator de Pirólise

Composto	<i>Basis Yield</i> (molar)
H ₂	8,28.10 ⁻⁴
H ₂ O	1,21.10 ⁻²
CO	7,49.10 ⁻⁴
CO ₂	7,50.10 ⁻⁵
CH ₄	1,23.10 ⁻³
C ₂ H ₄	2,65.10 ⁻⁴
C ₂ H ₆	2,06.10 ⁻⁴
C ₃ H ₆	1,00.10 ⁻⁵
C ₃ H ₈	9,00.10 ⁻⁶
C ₆ H ₆	9,50.10 ⁻⁵
TAR	6,52.10 ⁻³
O ₂	5,78.10 ⁻³

Tabela 7.14 - Reações e suas respectivas cinéticas no reator de gaseificação em GFA.

Número da Reação	Reação	EA (kJ/mol) ¹	k (1/s) ¹
7.9	$C + CO_2 \rightarrow 2 CO$	77,39	36,16
7.10	$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	121,6	15170
7.11	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	0,004189	19,21
7.12	$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$	0,07301	36,15

¹(WANG; KINOSHITA, 1993)

Tabela 7.15 - Parâmetros adotados na simulação da gaseificação de bagaço em GFA.

Parâmetro	Valor
Umidade do bagaço na saída do secador (%)	10
Energia requerida pela moagem (kW)	292
Potência <i>PUMPI</i> (kW)	3,32
Temperatura na entrada da <i>Pirolise</i> (°C)	232
Temperatura no reator <i>COMBUSTA</i> (°C)	2107
Temperatura no reator <i>GASIFIER</i> (°C)	2000
Comprimento do reator <i>GASIFIER</i> (m)	2,0
Diâmetro do reator <i>GASIFIER</i> (m)	1,5
Pressão do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	24,318
Razão vapor/carbono da biomassa	2,0
Temperatura do vapor na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (°C)	424
Pressão do vapor na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	24
Razão de equivalência	0,25
Temperatura do ar na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (°C)	604
Pressão do ar na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	24

7.2.1.2. Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante (GLFC)

No GLFC, o *RYIELD* (model ID: *PYROLYS*) é usado para simular a decomposição da corrente do bagaço, como já descrito na seção anterior. No *RSTOIC* (model ID: *CONVER*), em que parte do carbono reage com hidrogênio produzindo benzeno, metano e etano. Na sequência, a etapa de gaseificação é simulada em três partes diferentes, modelando as reações heterogêneas do leito em um *RCSTR* (model ID: *BED-ZONE*), seguido de um *RPFR* onde ocorrem as reações homogêneas do leito (model ID: *UPZONE*), e por fim a saída do leito, onde também ocorrem reações homogêneas, foi modelada a partir de um *RCSTR* (model ID:

EXITZONE). As reações que ocorrem nesses gaseificadores são descritas na Tabela 7.16 com suas respectivas cinéticas.

O *syngas* produzido é separado das cinzas por um ciclone, de forma que parte dos sólidos retorna ao processo, e a outra sai na corrente de cinzas. O *syngas* produzido é composto principalmente por CO₂, CO, H₂, H₂O, O₂ e N₂, dependendo do agente gaseificante utilizado. A Figura 7.9, na página 83, ilustra o fluxograma do processo da gaseificação do bagaço em GLFC. Já a Tabela 7.17 mostra os parâmetros adotados nesse cenário.

Tabela 7.16 - Reações e suas respectivas cinéticas no reator de gaseificação em GLFC

Número da Equação	Reação	EA (kJ/mol) ¹	k
BEDZONE			¹ (1/s)
7.9	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	77,39	36,16
7.10	$C + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	121,62	15170
7.11	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	0,004189	19,21
GASIFIER/EXITZONE			² (kmol ⁻¹ .m ³ .s ⁻¹)
7.13	$CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	126	1.10 ¹⁰
7.14	$H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$	109	2,2.10 ⁹
7.15	$CH_4 + H_2O \rightarrow H_2 + CO$	125	3.10 ⁸
7.16	$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	12,56	2778
7.17	$CH_4 + 0,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2$	126	4,4.10 ¹¹
7.18	$C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$	209,205	6,45e ¹⁵
7.19	$C_6H_6 + 3O_2 \rightarrow 6CO + 3H_2$	202,641	1,58 ¹⁵

¹(WANG; KINOSHITA, 1993); ²(GÓMEZ-BAREA; LECKNER, 2010)

Tabela 7.17 - Parâmetros declarados na simulação de gaseificação de bagaço em GLFC.

Parâmetro	Valor
Umidade do bagaço na saída do secador (%)	10
Temperatura na entrada da <i>PIROLISE</i> (°C)	232
Pressão no reator de <i>PIROLISE</i> (bar)	1,013
Temperatura no reator <i>COMBUSTA</i> (°C)	810
Temperatura no reator <i>BEDZON</i> (°C)	810
Pressão no reator <i>BEDZON</i> (bar)	1,013
Temperatura no reator <i>GASIFIER</i> (°C)	850
Comprimento do reator <i>GASIFIER</i> (m)	10
Diâmetro do reator <i>GASIFIER</i> (m)	10
Pressão do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	1,013
Temperatura no reator <i>EXITZONE</i> (°C)	850
Pressão do reator <i>EXITZONE</i> (bar)	1,013
Razão vapor/carbono da biomassa	2,0
Temperatura do vapor na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (°C)	424
Pressão do vapor na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	1,013
Razão de equivalência	0,25
Temperatura do ar na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (°C)	360
Pressão do ar na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	1,013

7.2.2. Gaseificação de palha de cana-de-açúcar

O modelo cinético utilizado para gaseificação de palha baseia-se nos desenvolvimentos de Ranzi, Deviagi e Frassoldati (2017a; 2017b) e Salina (2018). A simulação usa 58 compostos para representar os produtos e intermediários formados durante o processo. Sua simulação ocorre como se os mesmos fossem respectivamente de tipos convencionais, sólidos, ou até mesmo não convencionais.

Os compostos utilizados na simulação assim como a sua nomenclatura, forma molecular e tipo são apresentados na Tabela 7.18. Aqueles representados tendo a letra “G” no início são denominados *Trapped compounds*, usados para representar o carvão, sendo por isso sólidos. Os intermediários, tanto da celulose (CELLA) como da hemicelulose (HEC1 e HEC2), foram simulados como os mesmos compostos primários. Compostos que não estão na base de dados do Aspen Plus[®] foram declarados segundo Ranzi, Debiagi e Frassoldati (2017a, 2017b) e Salina (2018).

Tabela 7.18 - Compostos declarados no Aspen Plus® para simulação.

Identificação	Tipo	Nome do componente	Fórmula
ACAC	Convencional	ÁCIDO ACÉTICO	C ₂ H ₄ O ₂
ACROL	Convencional	ACROLEÍNA	C ₃ H ₄ O
ALD3	Convencional	N-PROPIONALDEÍDO	C ₃ H ₆ O
ANISOLE	Convencional	METIL-FENIL-ETHER	C ₇ H ₈ O
C ₂ H ₄	Convencional	ETILENO	C ₂ H ₄
G{C ₂ H ₄ }	Sólido	ETILENO	C ₂ H ₄
C ₂ H ₅ OH	Convencional	ETANOL	C ₂ H ₆ O
C ₃ H ₆ O ₂	Convencional	ACETOL	C ₃ H ₆ O ₂
CEL	Sólido	LEVOGLUCOSANA	C ₆ H ₁₀ O ₅
CELLA	Sólido	LEVOGLUCOSANA	C ₆ H ₁₀ O ₅
CH ₂ O	Convencional	FORMALDEÍDO	CH ₂ O
CH ₃ OH	Convencional	METANOL	CH ₄ O
CH ₃ CHO	Convencional	ACETALDEÍDO	C ₂ H ₄ O
G{CH ₃ OH}	Sólido	METANOL	CH ₄ O
CH ₄	Convencional	METANO	CH ₄
G{CH ₄ }	Sólido	METANO	CH ₄
CHAR	Sólido	CARBONO GRAFITE	C
CINZAS	Não convencional		
CO	Convencional	MONÓXIDO DE CARBONO	CO
CO ₂	Convencional	DIÓXIDO DE CARBONO	CO ₂
G {CO ₂ }	Sólido	DIÓXIDO DE CARBONO	CO ₂
G{COH ₂ }	Sólido	FORMALDEÍDO	CH ₂ O
G {CO}	Sólido	MONÓXIDO DE CABONO	CO
COUMARYL	Convencional	ETIL-BENZOATO	C ₉ H ₁₀ O ₂
FE2MACR	Convencional	TRANS-2,5-ÁCIDO DIMETOXICINÂMICO	C ₁₁ H ₁₂ O ₄
FFA	Convencional	ÁCIDO LINOLEICO	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
FURF	Convencional	FURFURAL	C ₅ H ₄ O ₂
GLYOX	Convencional	GLIOXAL	C ₂ H ₂ O ₂
H ₂	Convencional	HIDROGÊNIO	H ₂
H ₂ O	Convencional	ÁGUA	H ₂ O
G{H ₂ }	Convencional	HIDROGÊNIO	H ₂
WATER	Convencional	ÁGUA	H ₂ O
HAA	Convencional	GLICOLALDEÍDO	C ₂ H ₄ O ₂
HCE1	Sólido	ÁCIDO GLUTÁRICO	C ₅ H ₈ O ₄
HCE2	Sólido	ÁCIDO GLUTÁRICO	C ₅ H ₈ O ₄
HCEL	Sólido	ÁCIDO GLUTÁRICO	C ₅ H ₈ O ₄
HCOOH	Convencional	ÁCIDO FORMICO	CH ₂ O ₂
HFMU	Convencional	5-HIDROXIMETILFURFURAL	C ₆ H ₆ O ₃
HMWL	Convencional		
ITANN	Convencional		
LIG	Sólido		
LIGC	Sólido		
LIGCC	Sólido		
LIGH	Sólido		
LIGO	Sólido		
LIGOH	Sólido		
LVG	Convencional	LEVOGLUCOSAN	C ₆ H ₁₀ O ₅
N ₂	Convencional	NITROGÊNIO	N ₂
NO	Convencional	ÓXIDO NITRICO	NO
NO ₂	Convencional	DIÓXIDO DE NITROGÊNIO	NO ₂
O ₂	Convencional	OXIGÊNIO	O ₂
PALHA	Não convencional		
PHENOL	Convencional	FENOL	C ₆ H ₆ O
G{PHENO}	Sólido	FENOL	C ₆ H ₆ O
TGL	Sólido		
XYLAN	Convencional	ÁCIDO GLUTÁRICO	C ₅ H ₈ O ₄
CATEC-01	Sólido	HIDRATO DE CATEQUINA	C ₁₅ H ₁₂ O ₇
AIR	Convencional	AR	AIR

Como indicado na seção 4.5.1 e reforçado em outro momento deste capítulo, a composição da cana varia em função de diversos parâmetros, afetando assim a composição da palha. Esse obstáculo foi contornado adotando-se uma composição média provável, baseada em taxa de frequência, e que aparece descrita na Tabela 7.19. A modelagem da palha ocorreu admitindo ser esta não convencional, e com parâmetros PROXANAL, ULTANAL e SULFANAL com entalpia igual a de HCOALGEN.

Tabela 7.19 - Composição da palha declarada no Aspen Plus®.

Parâmetro	Valor
Proxanal	
Umidade	0,130
Carbono fixo	0,0782
Materiais voláteis	0,654
Cinzas	0,137
Ultanal	
Cinzas	0
Carbono	0,484
Hidrogênio	0,065
Nitrogênio	0
Cloretos	0
Enxofre	0
Oxigênio	0,452
Sulfanal	
Orgânico	0
Sulfatos	0
Pirita	0

7.2.2.1. Gaseificador de Fluxo Arrastado (GFA)

No sistema GFA, a palha entra no *RYIELD* (model ID: *CONVER*), a fim de seus componentes fossem convertidos em celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. Em sequência essa ação, ocorre a pirólise, descrita pelo reator *RCSTR* (model ID: *PYROL*) quando se desenvolvem as reações indicadas na Tabela 7.21.

Concluída essa etapa há separação de gases e sólidos e decomposição desses, para que então os gases sofram combustão no *RYIELD* (model ID: *COMBUST*) quando são convertidos em

CO₂, CO, N₂, H₂O, H₂ e O₂. A gaseificação, que completa a sequência de transformações, foi simulada via *RPFR* (model ID: *GASIFIER*), tendo em conta as reações da Tabela 7.14. A partir disso, o *syngas* será separado das cinzas em um splitter. Sendo o *syngas* composto principalmente por CO₂, CO, H₂, H₂O, O₂, C₂H₄ e N₂, dependendo do agente gaseificante utilizado. O fluxograma desse processo é apresentado na Figura 7.10. Os parâmetros adotados para esse sistema estão na Tabela 7.20.

Tabela 7.20 - Parâmetros adotados na gaseificação da palha em GFA.

Parâmetro	Valor
Umidade da palha na saída do secador (%)	8,25
Energia requerida pela moagem (kW)	462,36
Potência <i>PUMPI</i> (kW)	1249
Temperatura na entrada da <i>PIROLISE</i> (°C)	200
Temperatura no reator <i>COMBUST</i> (°C)	485
Temperatura no reator <i>GASIFIER</i> (°C)	2000
Comprimento do reator <i>GASIFIER</i> (m)	0,3
Diâmetro do reator <i>GASIFIER</i> (m)	0,2
Pressão do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	24,318
Razão vapor/carbono da biomassa	2,0
Temperatura do vapor na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (°C)	604
Pressão do vapor na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	24
Razão de equivalência	0,25
Temperatura do ar na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (°C)	604
Pressão do ar na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	24,318

Tabela 7.21 - Reações que ocorrem no reator de pirólise com respectivas cinéticas.

Nº	Reações de pirólise	k (s ⁻¹), EA (1/s)
Celulose		
7.20	CELL → CELLA	$1.5 \times 10^{14} \times \exp(-47000/RT)$
7.21	CELLA → 0.4 HAA + 0.05 GLYOX + 0.15 CH ₃ CHO + 0.25 HMFU + 0.35 ALD3 + 0.15 CH ₃ OH + 0.3 CH ₂ O + 0.61 CO + 0.36 CO ₂ + 0.05 H ₂ + 0.93 H ₂ O + 0.02 HCOOH + 0.05 C ₃ H ₆ O ₂ + 0.05 G{CH ₄ }	$2.5 \times 10^6 \times \exp(-19100/RT)$
7.22	CELLA → LVG	$3.3 \times T \times \exp(-10000/RT)$
7.23	CELL → 5 H ₂ O + 6 CHAR	$6 \times 10^7 \times \exp(-31000/RT)$
Hemicelulose		
7.24	HCEL → 0.70 HCE1 + 0.30 HCE2	$1 \times 10^{10} \times \exp(-31000/RT)$
7.25	HCE1 → 0.6 XYLAN + 0.2 C ₃ H ₆ O ₂ + 0.12 GLYOX + 0.2 FURF + 0.4 H ₂ O + 0.08 G{H ₂ } + 0.16 CO	$3 \times T \times \exp(-11000/RT)$
7.26	HCE1 → 0.4 H ₂ O + 0.79 CO ₂ + 0.05 HCOOH + 0.69 CO + 0.01 G{CO} + 0.01 G{CO ₂ } + 0.35 G{H ₂ } + 0.3 CH ₂ O + 0.9 G{COH ₂ } + 0.625 G{CH ₄ } + 0.375 G{C ₂ H ₄ } + 0.875 CHAR	$1.8 \times 10^{-3} \times T \times \exp(-3000/RT)$
7.27	HCE2 → 0.2 H ₂ O + 0.275 CO + 0.275 CO ₂ + 0.4 CH ₂ O + 0.1 C ₂ H ₅ OH + 0.05 HAA + 0.35ACAC + 0.025 HCOOH + 0.25 G{CH ₄ } + 0.3 G{CH ₃ OH} + 0.225 G{C ₂ H ₄ } + 0.4 G{CO ₂ } + 0.725 G{COH ₂ }	$5 \times 10^9 \times \exp(-31500/RT)$
Lignina		
7.28	LIGC → 0.35 LIGCC + 0.1 COUMARYL + 0.08 PHENOL + 0.41 C ₂ H ₄ + 1.0H ₂ O + 0.7 G{COH ₂ } + 0.3 CH ₂ O + 0.32 CO + 0.495 G{CH ₄ }	$1 \times 10^{11} \times \exp(-37200/RT)$
7.29	LIGH → LIGOH + 0.5 ALD3 + 0.5 C ₂ H ₄ + 0.2 HAA + 0.1 CO + 0.1 G{H ₂ }	$6.7 \times 10^{12} \times \exp(-37500/RT)$
7.30	LIGO → LIGOH + CO ₂	$3.3 \times 10^8 \times \exp(-25500/RT)$
7.31	LIGCC → 0.3 COUMARYL + 0.2 PHENOL + 0.35 HAA + 0.7 H ₂ O + 0.65 CH ₄ + 0.6 C ₂ H ₄ + H ₂ + 1.4 CO + 0.4 G{CO} + 6.75 CHAR	$1 \times 10^4 \times \exp(-24800/RT)$
7.32	LIGOH → 0.9 LIG + H ₂ O + 0.1 CH ₄ + 0.6 CH ₃ OH + 0.05 G{H ₂ } + 0.3 G{CH ₃ OH} + 0.05 CO ₂ + 0.65 CO + 0.6 G{CO} + 0.05 HCOOH + 0.85 G{COH ₂ } + 0.35 G{CH ₄ } + 0.2 G{C ₂ H ₄ } + 4.25 CHAR	$1 \times 10^8 \times \exp(-30000/RT)$
7.33	LIG → 0.7 FE2MACR + 0.3 ANISOLE + 0.3 CO + 0.3 G{CO} + 0.3 CH ₃ CHO	$4 \times T \times \exp(-12000/RT)$
7.34	LIG → 0.6 H ₂ O + 0.4 CO + 0.2 CH ₄ + 0.4 CH ₂ O + 0.2 G{CO} + 0.4 G{CH ₄ } + 0.5 G{C ₂ H ₄ } + 0.4 G{CH ₃ OH} + 2 G{COH ₂ } + 6 CHAR	$8.3 \times 10^{-2} \times T \times \exp(-8000/RT)$
7.35	LIG → 0.6 H ₂ O + 2.6 CO + 1.1 CH ₄ + 0.4 CH ₂ O + C ₂ H ₄ + 0.4 CH ₃ OH	$1 \times 10^7 \times \exp(-24300/RT)$
Extrativos		
7.36	TGL → ACROL + 3 FFA	$7 \times 10^{12} \times \exp(-45700/RT)$
7.37	TANN → 0.85 FENOL + 0.15 G{PHENOL} + G{CO} + H ₂ O + ITANN	$2 \times 10^1 \times \exp(-10000/RT)$
7.38	ITANN → 5 CHAR + 2 CO + H ₂ O + G{COH ₂ }	$1 \times 10^3 \times \exp(-25000/RT)$

7.2.2.2. Gaseificador de Leito Fluidizado Circulante (GLFC)

No GLFC, a palha entra no *yield reactor*, *RYIELD* (model ID: *CONVER*), que é usado para converter nos seus componentes constituintes como celulose, hemicelulose, lignina e extrativos. Na sequência, ocorre a pirólise, representado pelo reator RCSTR (model ID: *PYROL*), ocorrendo as reações descritas Tabela 7.21. Posteriormente, houve separação entre gases e sólidos, seguida de sua decomposição. Nessas condições os gases foram queimados em um *RYIELD* (model ID: *COMBUST*), sendo convertidos em CO₂, CO, H₂, H₂O, O₂ e N₂. Essa corrente, assim como a de sólido decomposto, seguem para a gaseificação.

A etapa de gaseificação foi simulada de forma semelhante à usada para o bagaço, havendo os três reatores, em que o *BEDZONE* simula reações heterogêneas, enquanto o *GASIFIER* e *EXITZONE* simulam as reações homogêneas, essas descritas na Tabela 7.16. Os parâmetros adotados estão descritos na Tabela 7.22, e o fluxograma deste processo é descrito na Figura 7.11.

Tabela 7.22 - Parâmetros adotados na gaseificação de palha em GLFC.

Parâmetro	Valor
Umidade da palha na saída do secador (<i>DRYER</i>) (%)	8,13
Temperatura na entrada da <i>PIROLISE</i> (°C)	200
Pressão no reator de <i>PIROLISE</i> (bar)	1,013
Temperatura no reator <i>COMBUSTA</i> (°C)	557
Temperatura no reator <i>BEDZON</i> (°C)	810
Pressão no reator <i>BEDZON</i> (bar)	1,013
Temperatura no reator <i>GASIFIER</i> (°C)	850
Comprimento do reator <i>GASIFIER</i> (m)	5
Diâmetro do reator <i>GASIFIER</i> (m)	5
Pressão do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	1,013
Temperatura no reator <i>EXITZONE</i> (°C)	850
Pressão do reator <i>EXITZONE</i> (bar)	1,013
Razão vapor/carbono da biomassa	2,0
Temperatura do vapor na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (°C)	424
Pressão do vapor na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	1,013
Razão de equivalência	0,25
Temperatura do ar na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (°C)	360
Pressão do ar na entrada do reator <i>GASIFIER</i> (bar)	1,013

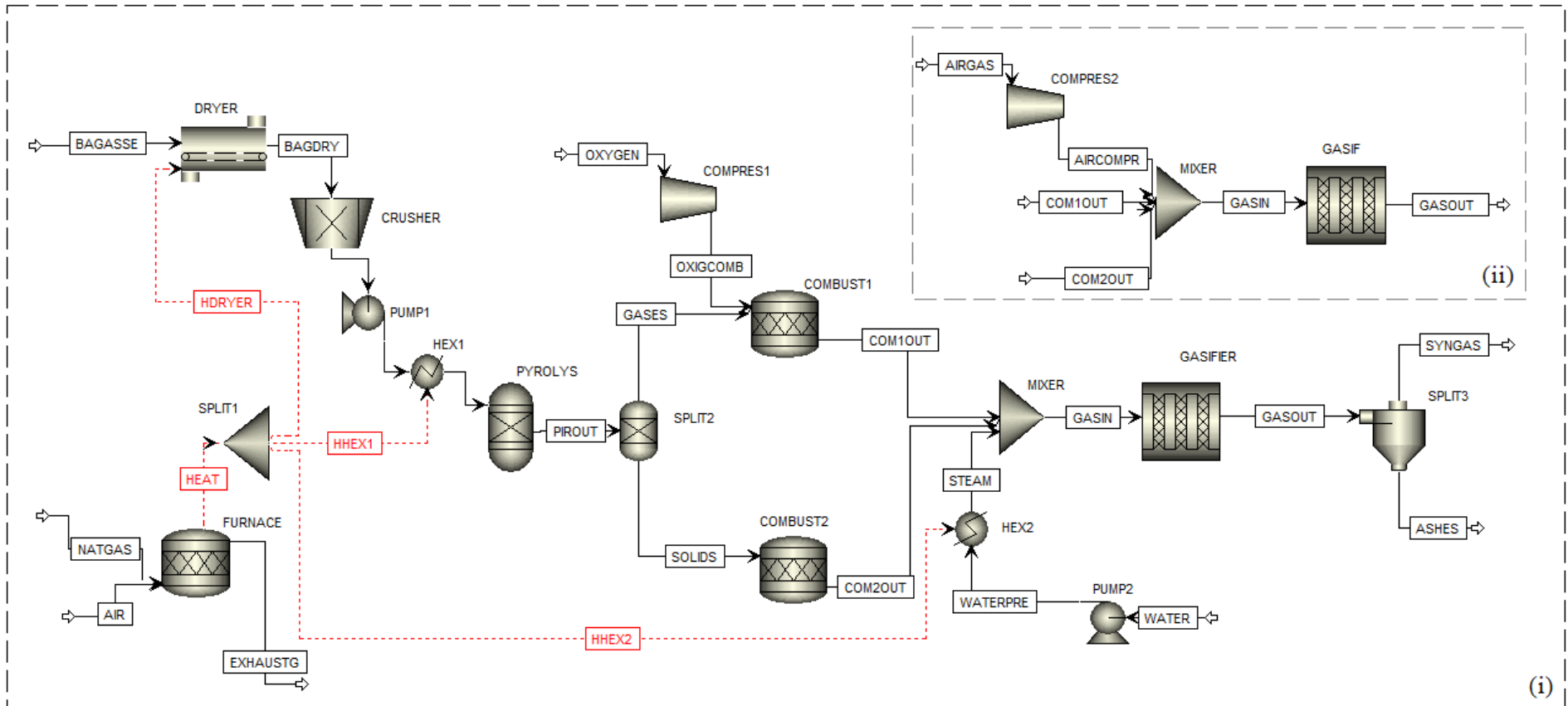


Figura 7.8 - Fluxograma da gaseificação de bagaço em GFA.

Fonte: Autor

Legenda: **Bagasse**: bagaço; **Dryer**: secador; **Bagdry**: bagaço seco; **Crusher**: moedor; **Pump**: bomba; **HEX**: trocador de calor; **Pyrolys**: Reator de pirólise; **Pirout**: Saída da pirólise; **Split**: separador; **Furnance**: forno; **Natgas**: Gás Natural; **Air**: ar; **Exhaustg**: Gás chaminé; **Heat**: corrente de calor; **Hdryer**: Corrente de Calor para Secador; **Hhex**: corrente de calor para o heater; **Gases**: gases; **Oxigcomb**: O₂ Combustão; **Oxygen**: O₂; **Compress**: compressor; **Combust**: unidade de combustão; **Comout**: Saída da unidade de combustão; **Solids**: sólidos; **Steam**: corrente de vapor; **Waterpre**: água pressurizada; **Water**: corrente de água; **Mixer**: misturador; **Gasin**: corrente de alimentação gaseificador; **Gasifier**: gaseificador; **Gasout**: corrente de saída gaseificador; **Syngas**: gás de síntese; **Ashes**: cinzas; **Airgas**: corrente de ar; **Aircomp**: corrente de ar comprimido.

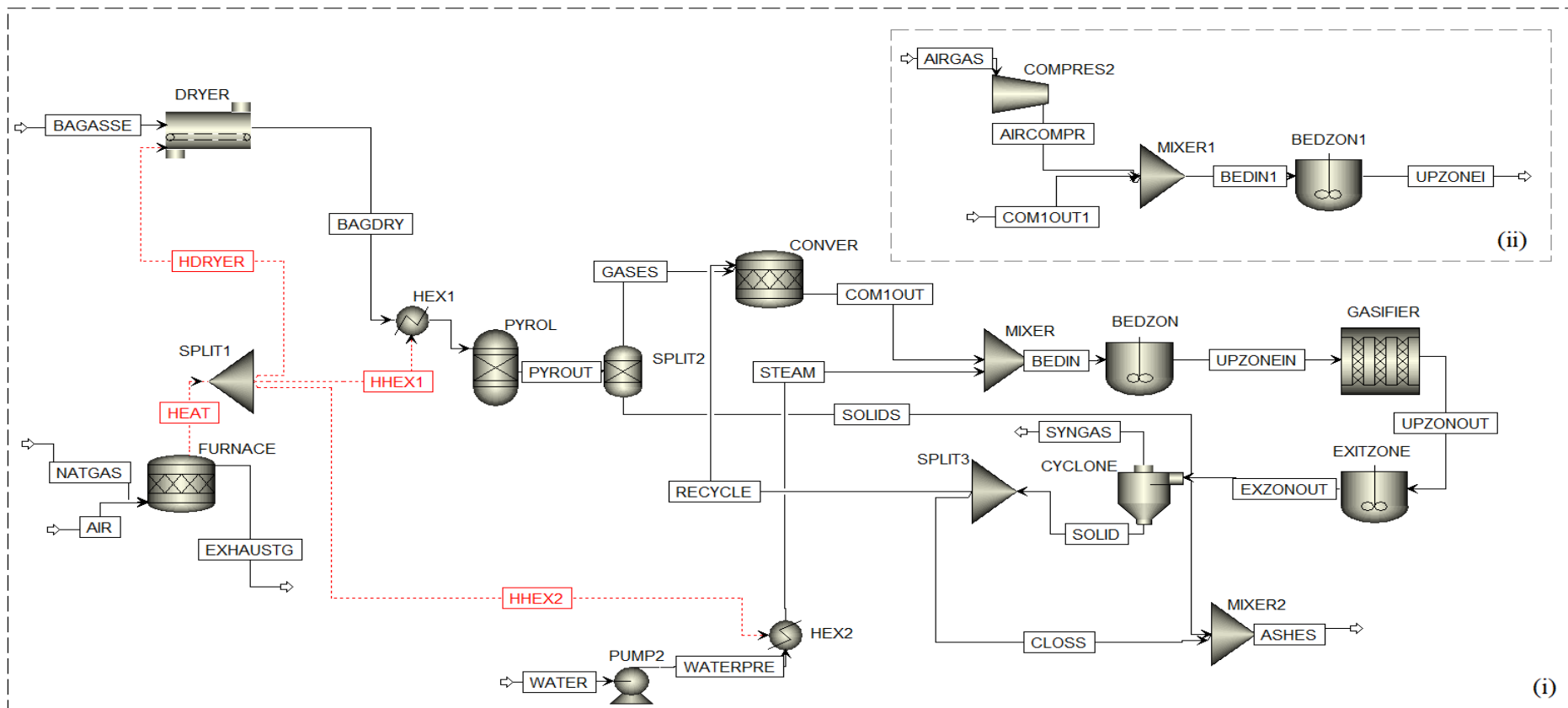


Figura 7.9 - Fluxograma da gaseificação de bagaço em GLFC

Fonte: Autor

Legenda: **Bagasse**: bagaço; **Dryer**: secador; **Hex**: trocador de calor; **Pyrol**: unidade de pirólise; **Pirout**: corrente de saída da unidade de pirólise; **Split**: separador; **Furnance**: forno; **Natgas**: Gás Natural; **Air**: corrente de ar; **Exhaustg**: Gás chaminé; **Heat**: corrente de calor; **Hdryer**: Corrente de Calor para o Secador; **Hhex**: corrente de calor para o heater; **Gases**: gases; **Conver**: conversor; **Recycle**: reciclo; **Bedin**: entrada do leito; **Bedzon**: zona do leito; **Upzonei**: entrada topo do leito; **Upzon**: Zona topo do leito; **Upzonout**: saída do topo do leito; **Exitzone**: saída do leito; **Exzonout**: saída do gaseificador; **Cyclone**: ciclone; **Closs**: perdas do ciclone; **Compress**: compressor; **Combut**: unidade de combustão; **Comout**: corrente de saída da unidade de combustão; **Solids**: sólidos; **Steam**: corrente de vapor; **Waterpre**: água pressurizada; **Water**: corrente de água; **Mixer**: misturador; **Gasin**: corrente de alimentação gaseificador; **Gasifier**: gaseificador; **gasout**: corrente de saída gaseificador; **Syngas**: gás de síntese; **Ashes**: cinzas; **Airgas**: corrente de ar; **Aircomp**: corrente de ar comprimido.

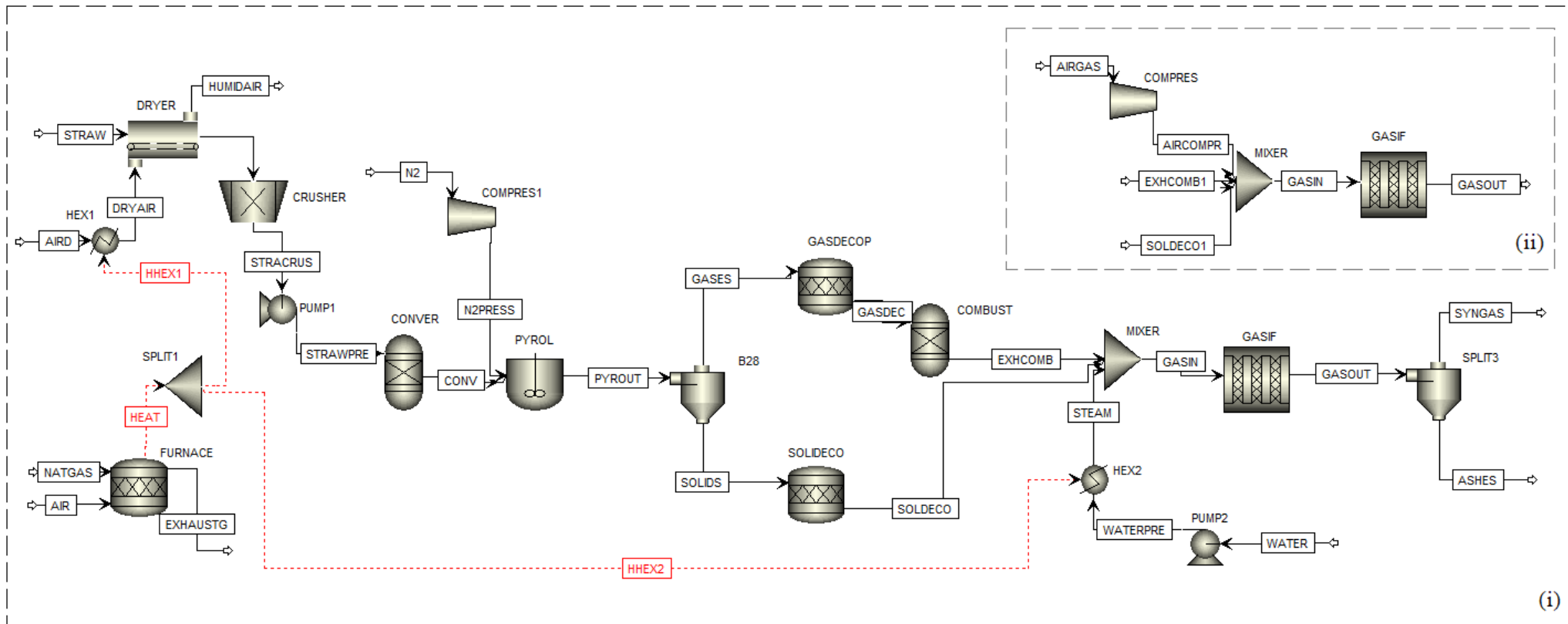


Figura 7.10 - Fluxograma da gaseificação de palha em GFA.

Fonte: Autor

Legenda: **Straw**: palha; **Dryer**: secador; **Humidair**: corrente de ar úmido; **Aird**: corrente de ar do secador; **Dry air**: corrente de ar seco; **Crusher**: moedor; **Stracrus**: palha moída; **Pump**: bomba; **Strawpre**: palha pressurizada; **Conver**: conversor; **N2press**: nitrogênio pressurizado; **N2**: nitrogênio; **Hex**: trocador de calor; **Pyrol**: unidade de pirólise; **Pirout**: corrente de saída da unidade de pirólise; **Split**: separador; **Furnace**: forno; **Natgas**: gás natural; **Air**: corrente de ar; **Exhaustg**: gás de chaminé; **Heat**: corrente de calor; **Hdryer**: corrente de calor para o secador; **Hhex**: corrente de calor para o heater; **Gases**: gases; **Gasdecop**: decompositor do gas; **Gasdec**: gas decomposto; **Solideco**: sólido decomposto; **Compres**: compressor; **Combust**: unidade de combustão; **Comout**: corrente de saída da unidade de combustão; **Solids**: sólidos; **Steam**: corrente de vapor; **Waterpre**: água pressurizada; **Water**: corrente de água; **Mixer**: misturador; **Gasin**: corrente de alimentação gaseificador; **Gasif**: gaseificador; **gasout**: corrente de saída gaseificador; **Syngas**: gás de síntese; **Ashes**: cinzas; **Airgas**: corrente de ar; **Aircomp**: corrente de ar comprimido; **Gasin**: corrente de alimentação gaseificador; **Gasifier**: gaseificador; **Gasout**: corrente de saída gaseificador.

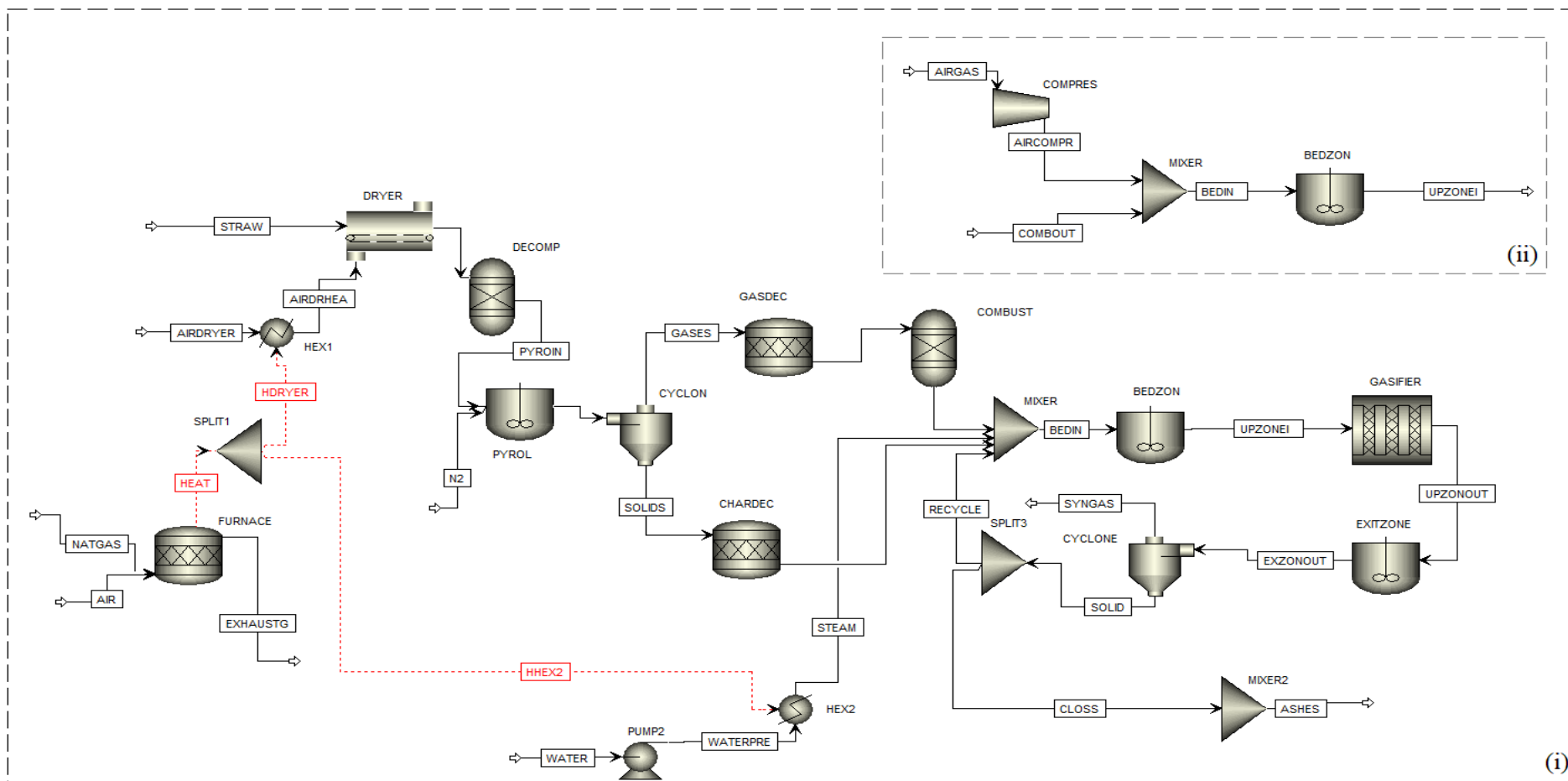


Figura 7.11 - Fluxograma da gaseificação da palha em GLFC.

Fonte: Autor

Legenda: **Straw:** palha; **Dryer:** secador; **Humidair:** corrente de ar úmido; **Aird:** corrente de ar do secador; **Dry air:** corrente de ar seco; **Dryer:** secador; **Decomp:** decompositor; **Pump:** bomba; **Hex:** trocador de calor; **Pyroin:** corrente de entrada na etapa de pirólise; **Pyrol:** unidade de pirólise; **Pirout:** corrente de saída da unidade de pirólise; **Cyclone:** ciclone; **Split:** separador; **Furnance:** forno; **Natgas:** gás natural ; **Air:** corrente de ar; **Exhaustg:** gases de chaminé; **Heat:** corrente de calor; **Hdryer:** corrente de calor para o secador; **Hhex:** corrente de calor para o heater; **Gases:** gases; **Gasdec:** gas decomposto ; **Recycle:** reciclo; **Bedin:** entrada do leito ; **Bedzon:** zona do leito; **Upzonei:** entrada topo do leito; **Upzon:** zona do topo do leito; **Upzonout:** saída do topo do leito; **Exitzone:** saída do leito; **Exzonout:** saída do gaseificador; **Comout:** corrente de saída da unidade de combustão; **Solids:** sólidos; **Chardec:** decomposição do char ; **Steam:** corrente de vapor; **Waterpre:** água pressurizada; **Water:** corrente de água; **Mixer:** misturador; **Gasin:** corrente de alimentação gaseificador; **Gasifier:** gaseificador; **Gasout:** corrente de saída gaseificador; **Syngas:** gás de síntese; **Ashes:** cinzas; **Airgas:** corrente de ar; **Aircomp:** corrente de ar comprimido.

7.3. Descrição, modelagem e simulação de síntese de amônia a partir de biomassa

O gás de síntese (*syngas*) produzido na seção anterior é tratado e então transformado em amônia, como descrito nesta seção, de forma que são modelados e simulados os oito cenários descritos na Tabela 7.10, a fim de atender um dos objetivos deste trabalho.

As utilidades quentes requeridas pelo processo são supridas por meio da queima de gás natural em fornalhas, as utilidades frias por sistemas de refrigeração e a energia elétrica proveniente do *grid* brasileiro. O Apêndice A traz como exemplificação os códigos da modelagem e simulação do C1 no Aspen Plus®.

7.3.1. Purificação do gás de síntese

O gás de síntese (*syngas*) produzido pelo processo de gaseificação é então tratado para que todos os componentes indesejados, a saber, diferentes de H_2 e N_2 , sejam eliminados, uma vez que atrapalham de alguma forma o processo de produção da amônia, seja por ser venenoso aos catalisadores, ou concorrente na reação. Em vista da composição do gás de síntese variar, principalmente, de acordo com a tecnologia de gaseificador, biomassa e agente gaseificante utilizados, diferentes processos de purificação precisam ser empregados para tratar cada uma das rotas estudadas. Da Figura 7.12 a Figura 7.19 são ilustradas as diferentes configurações de processo de purificação.

Assim que o H_2 é purificado e misturado ao N_2 na proporção estequiométrica desejada para o processo, a mistura gasosa segue para um compressor, e daí para o processo de síntese da amônia *per se*. No presente estudo essa transformação foi denominada de looping da amônia.

Para os processos em que o gás de síntese é produzido em gaseificação a vapor, o excesso de vapor que não será convertido no reator de *Shift* deverá ser removido. Dessa forma, a primeira operação é uma coluna de absorção (*ABSGLYC*) com trietilenoglicol (TEG), e foi modelada em um Splitter, em seguida, a corrente desumidificada do *syngas* vai para a operação de *Shift* e a corrente de fundo do absorvedor, rica em água e TEG, é então purificada para que o TEG

seja reutilizado. Essa operação foi modelada baseado no trabalho de Kamin, Bono e Leong (2017).

Já aqueles cenários que não tem excesso de umidade, vão direto para o reator de *Shift*, contudo, para que ocorra a reação e a concentração de CO adequada, segundo a literatura, seja atingida, é necessário que haja adição de vapor. No reator *Shift (WGS)*, o CO reage com água e produz CO₂ e H₂. Esse reator é modelado usando o reator *RSTOIC* do Aspen Plus[®], e a reação está discretizada na Equação 7.39.



Na sequência, o gás sofre remoção de CO₂ em um equipamento denominado neste trabalho, como *Rectisol (RECTISOL)*. O processo, que se dá por absorção em contracorrente, faz uso de metanol como fluido absorvente. Essa modelagem baseou-se no trabalho de Sun e Smith (2013), e essa operação foi modelada utilizando a operação unitária *RadFrac* do Aspen Plus[®]. O metanol coletado na parte de baixo da torre de absorção deixa o sistema em condições de ser ainda comercializado.

Após a remoção do CO₂, o gás é encaminhado para a última operação de purificação. Essa dependerá da concentração de N₂ que esse gás possui. Se a concentração for superior a quantidade estequiométrica desejada para o looping da amônia, esse gás passará por uma coluna de destilação criogênica (*CRIOG*) para remover esse N₂ e outros contaminantes que ainda estão presentes. A modelagem da torre baseou-se nos desenvolvimentos efetuados por Li, Li, Yang (2014) e Al-Sobhi e colaboradores (2018). Além disso, fez-se uso da operação unitária *RadFrac* do Aspen[®] para descrever o comportamento da operação.

Para os casos em que o gás apresentou deficiência de teor de N₂, realizou-se lavagem com N₂ líquido (*N2WASH*), a fim de corrigir a relação estequiométrica entre esse componente com o hidrogênio, além de remover as impurezas constantes no meio. A modelagem da lavagem se baseou no trabalho de Xie (2001), e ocorreu pela aplicação da operação unitária *RadFrac* do Aspen[®]. A Tabela 7.23 descreve os parâmetros na etapa de purificação do gás de síntese.

Tabela 7.23 - Parâmetros no tratamento do syngas.

Parâmetro	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8
Vazão <i>syngas</i> (t/h)	55,255	53,048	119,314	110,398	53,510	51,219	117,373	106,496
Temperatura <i>syngas</i> (°C) na saída do gaseificador	2000	2202	2000	2000	850	850	850	850
Pressão <i>syngas</i> (bar)	24,318	24,318	24,318	24,318	1,013	1,013	1,013	1,013
H ₂ /CO (mol/mol)	1,38	1,40	1,10	1,22	1,60	1,24	1,41	1,31
Relação de remoção de tH ₂ O/tTEG no <i>ABSGLYC</i>	29,85	-	29,85	-	29,85	29,85	29,85	-
Número de estágios recuperador de TEG	20	-	20	-	20	20	20	-
Temperatura Reator <i>WGS</i> (°C)	350	350	350	350	350	350	350	350
Pressão Reator <i>WGS</i> (bar)	24	24	24	24	24	24	24	24
Temperatura gás entrada <i>RECTISOL</i> (°C)	-21	-21	-21	-21	-21	-21	-21	-21
Pressão gás entrada <i>RECTISOL</i> (bar)	33	33	33	33	33	33	33	33
Temperatura metanol na entrada <i>RECTISOL</i> (°C)	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50	-50
Pressão do metanol na entrada do <i>RECTISOL</i> (bar)	44	44	44	44	44	44	44	44
Número de estágios coluna <i>RECTISOL</i>	10	10	10	10	10	10	10	10
Pressão no topo do <i>RECTISOL</i> (bar)	33	33	33	33	33	33	33	33
Número de estágios coluna <i>N2WASH</i>	20	-	-	-	20	-	15	-
Pressão no topo da coluna <i>N2WASH</i>	33	-	-	-	33	-	33	-
Número de estágios coluna <i>CRIOG</i>	30	20	23	20	40	23	30	20
Pressão no topo da coluna <i>CRIOG</i> (bar)	33	33	33	33	33	33	33	33
Temperatura gás limpo na entrada do <i>COMP01</i> (°C)	0	0	0	0	0	0	0	0
Vazão de gás limpo para o <i>looping</i> da amônia (t/h)	20,69	15,68	26,12	10,10	16,12	6,18	34,93	6,31
Pressão <i>COMPR</i> (Ciclo de refrigeração) (bar)	17	17	17	17	17	17	17	17
Pressão <i>EXP</i> (Ciclo de refrigeração) (bar)	10	10	10	10	10	10	10	10
Pressão <i>COND</i> (Ciclo de refrigeração) (bar)	0	0	0	0	0	0	0	0
Fração de vapor <i>COND</i> (Ciclo de refrigeração)	0	0	0	0	0	0	0	0
Pressão <i>EVAP</i> (Ciclo de refrigeração) (bar)	0	0	0	0	0	0	0	0
Temperatura <i>FORN</i> (°C)	600	600	600	600	600	600	600	600

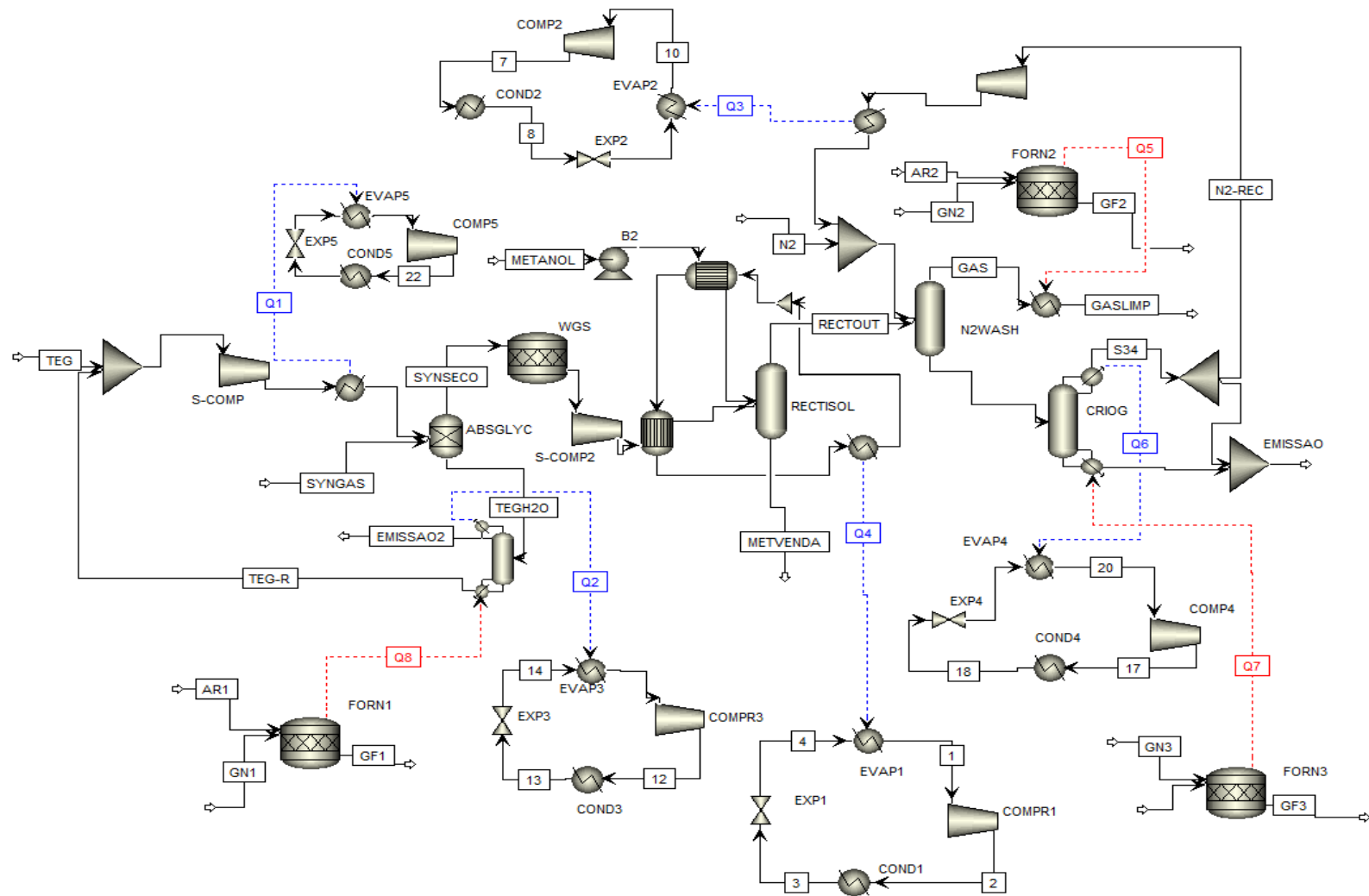


Figura 7.12 - Purificação do syngas produzido a partir de bagaço em GFA com vapor.

Fonte: Autor

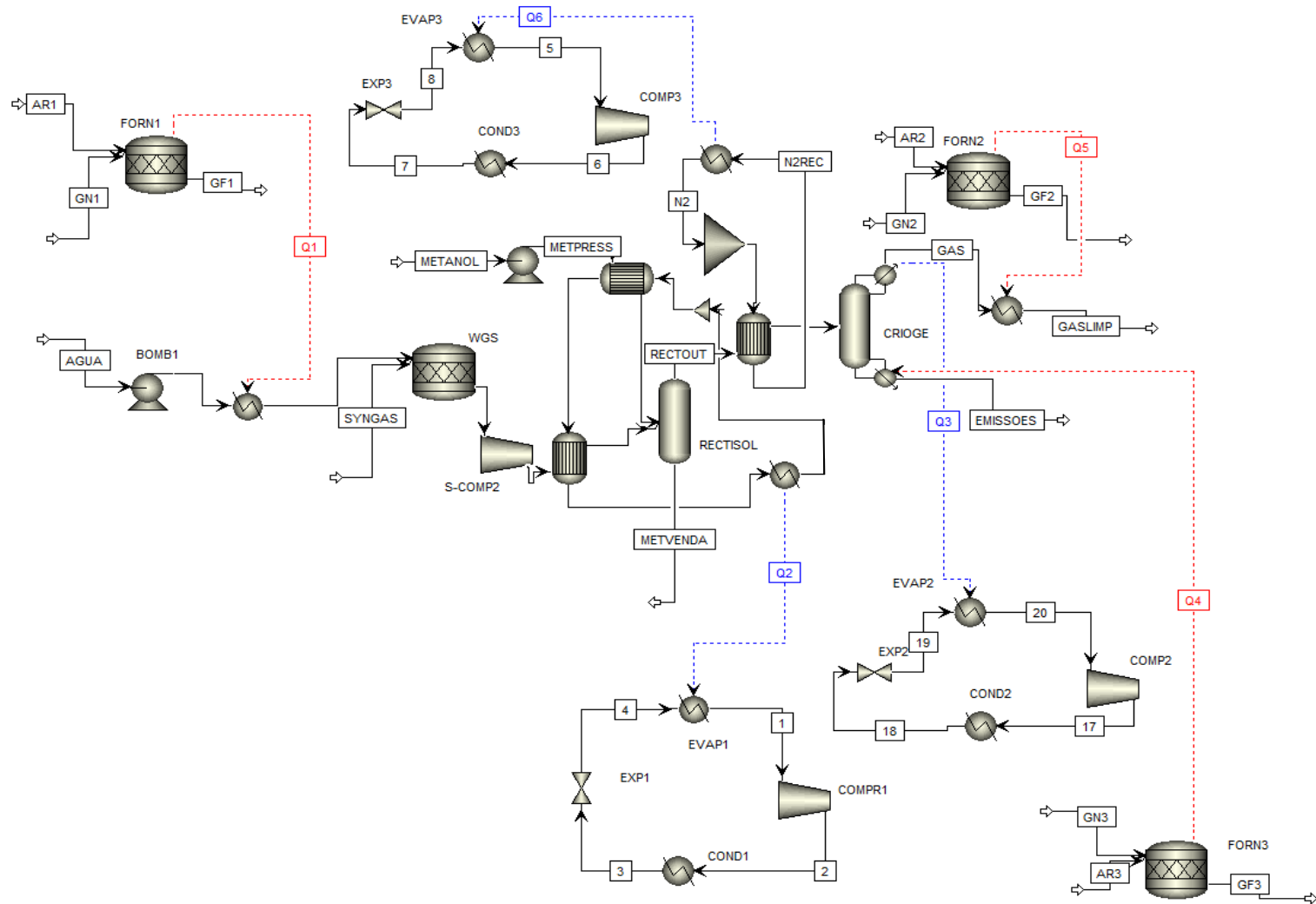


Figura 7.13 - Purificação do syngas produzido a partir de bagaço em GFA com ar.

Fonte: Autor

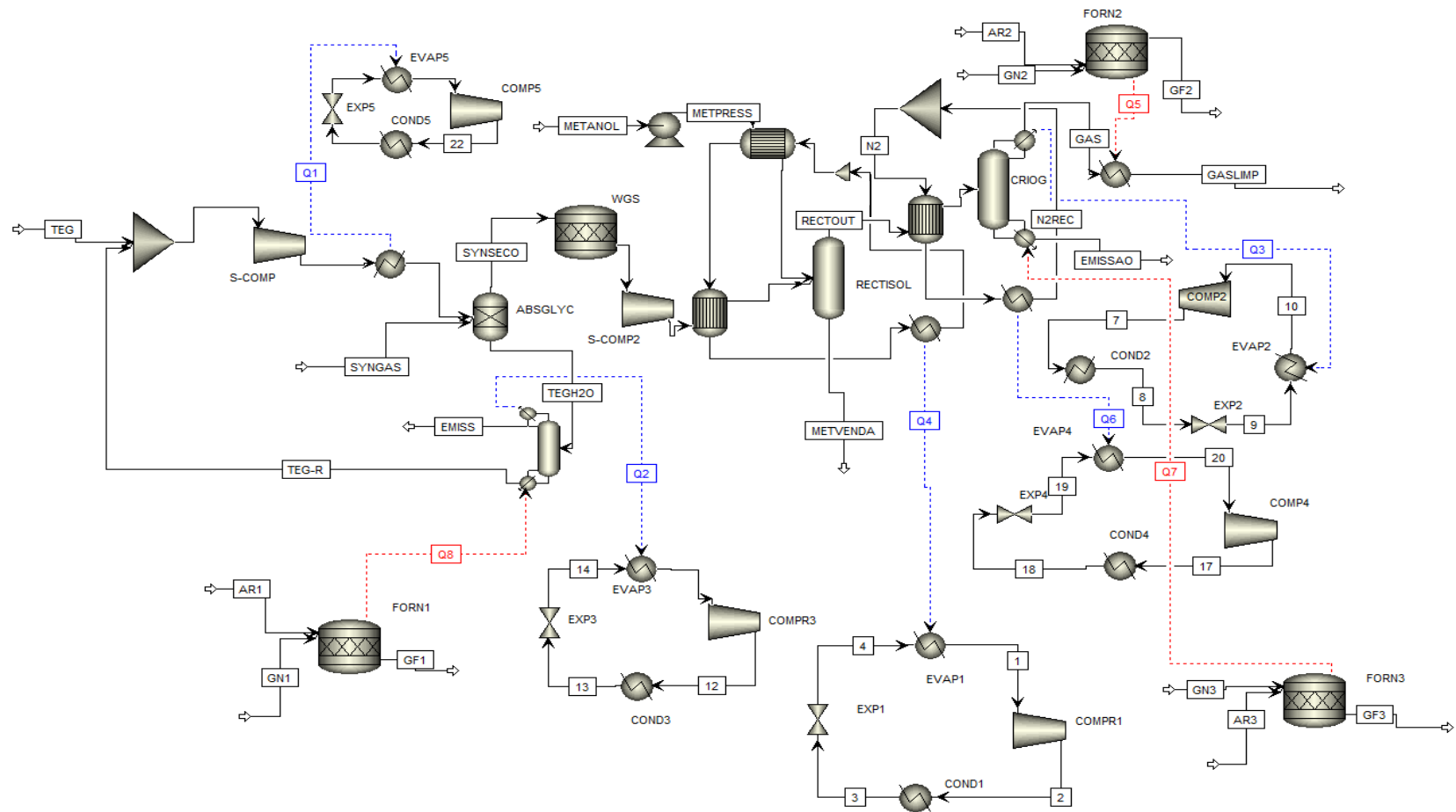


Figura 7.14 - Purificação do syngas produzido a partir de palha em GFA com vapor.
 Fonte: Autor

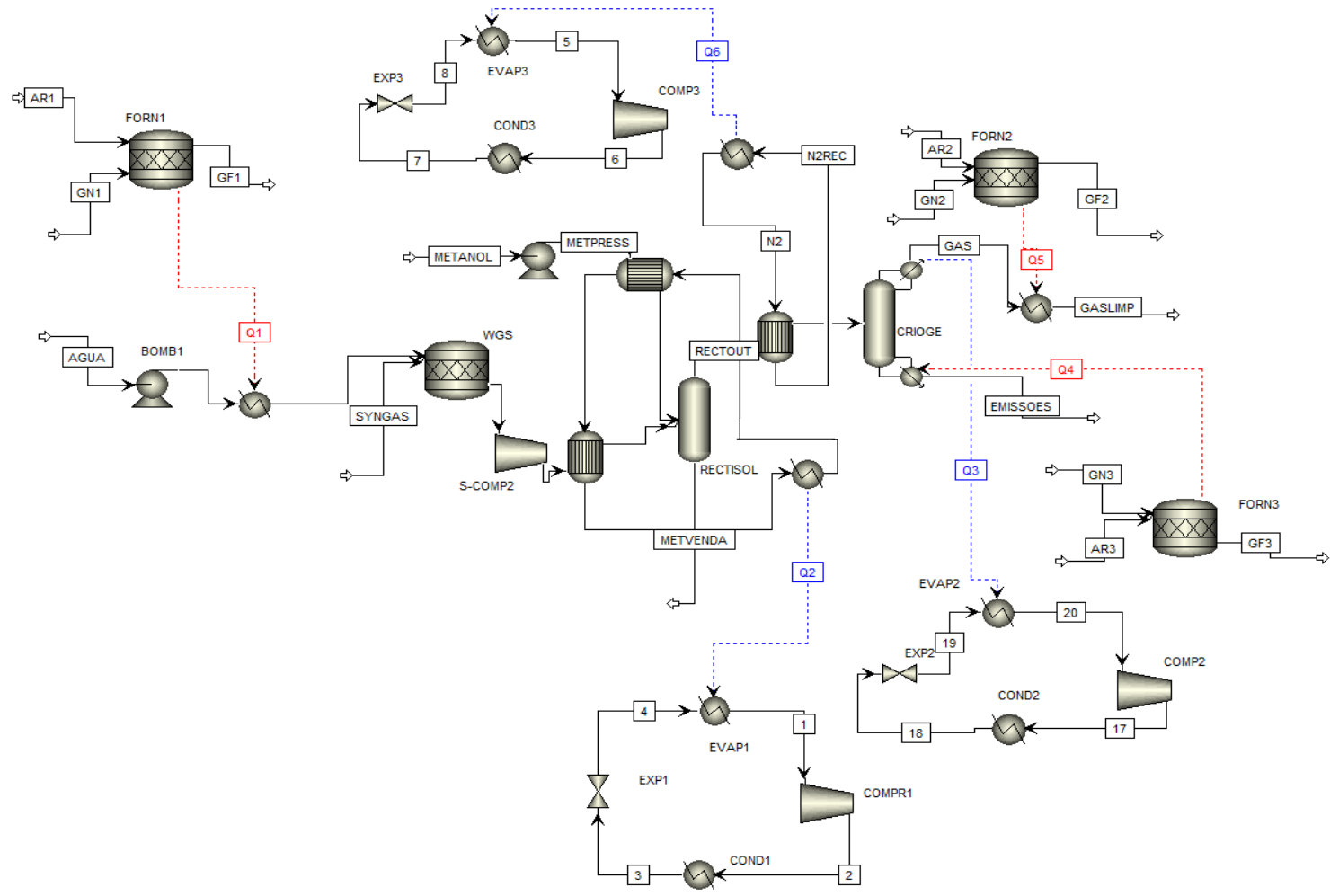


Figura 7.15 - Purificação do syngas produzido a partir de palha em GFA com ar.
 Fonte: Autor

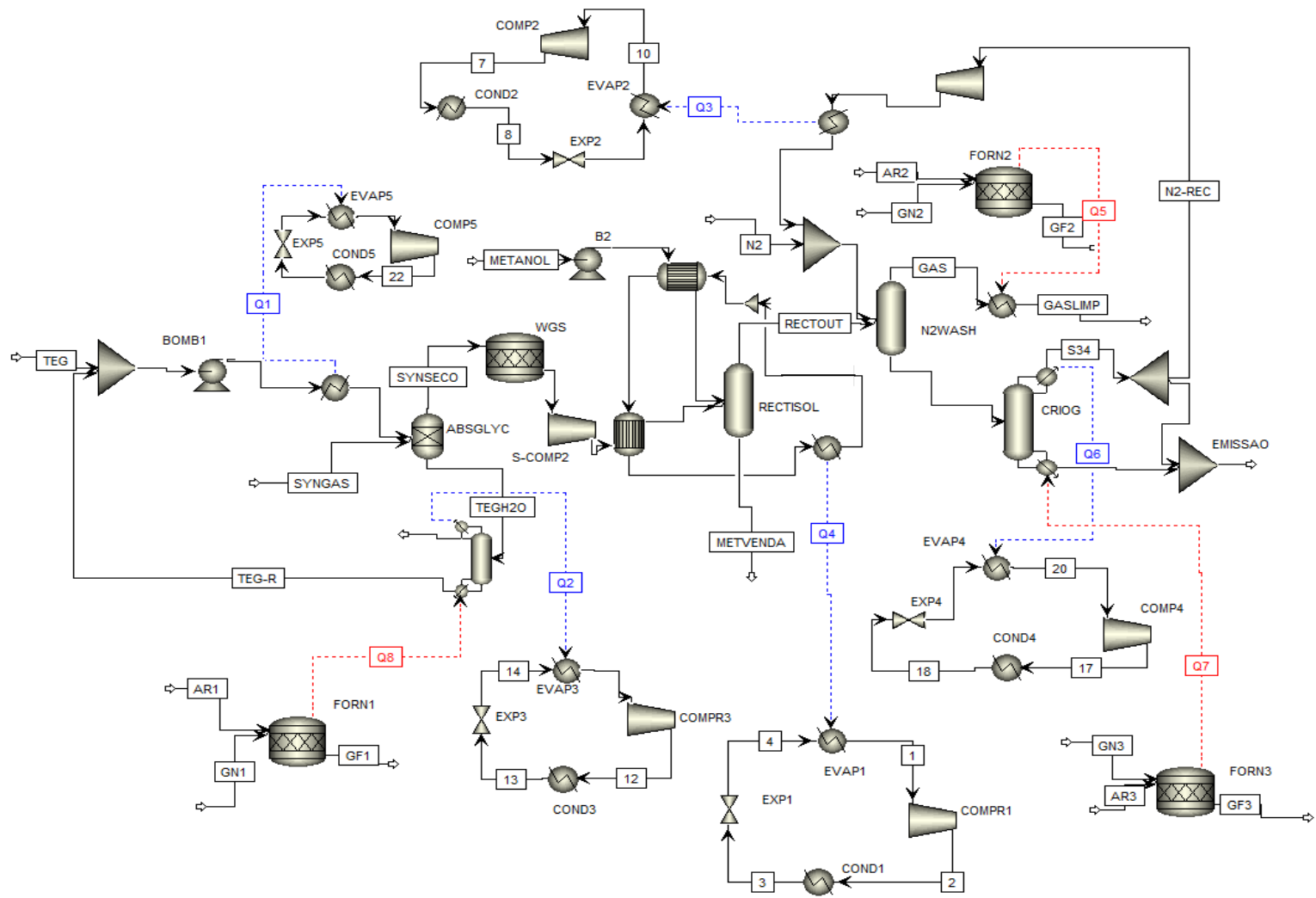


Figura 7.16 - Purificação do syngas produzido a partir de bagaço em GLFC com vapor.

Fonte: Autor

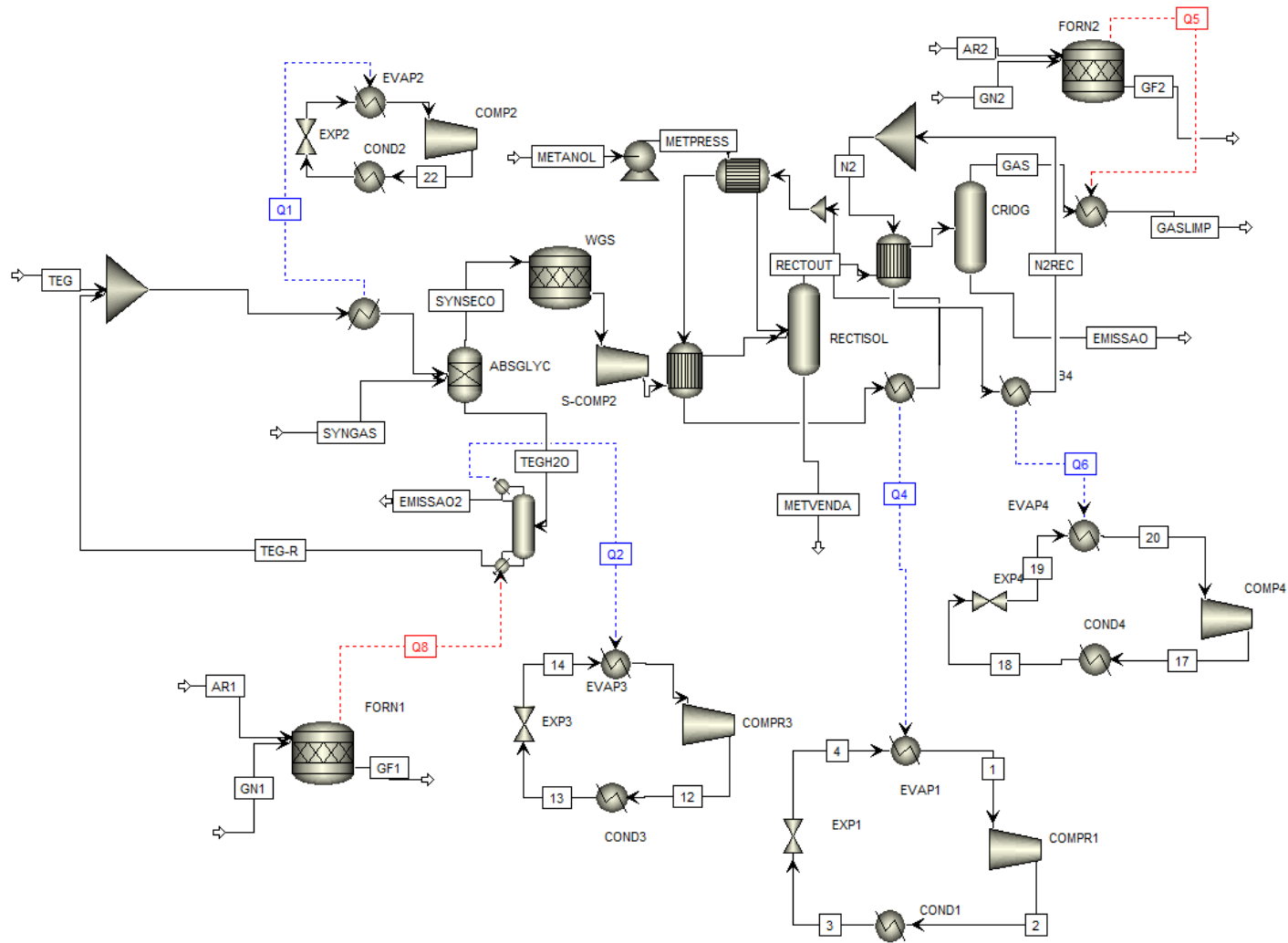


Figura 7.17 - Purificação do syngas produzido a partir de bagaço em GLFC com ar.
 Fonte: Autor

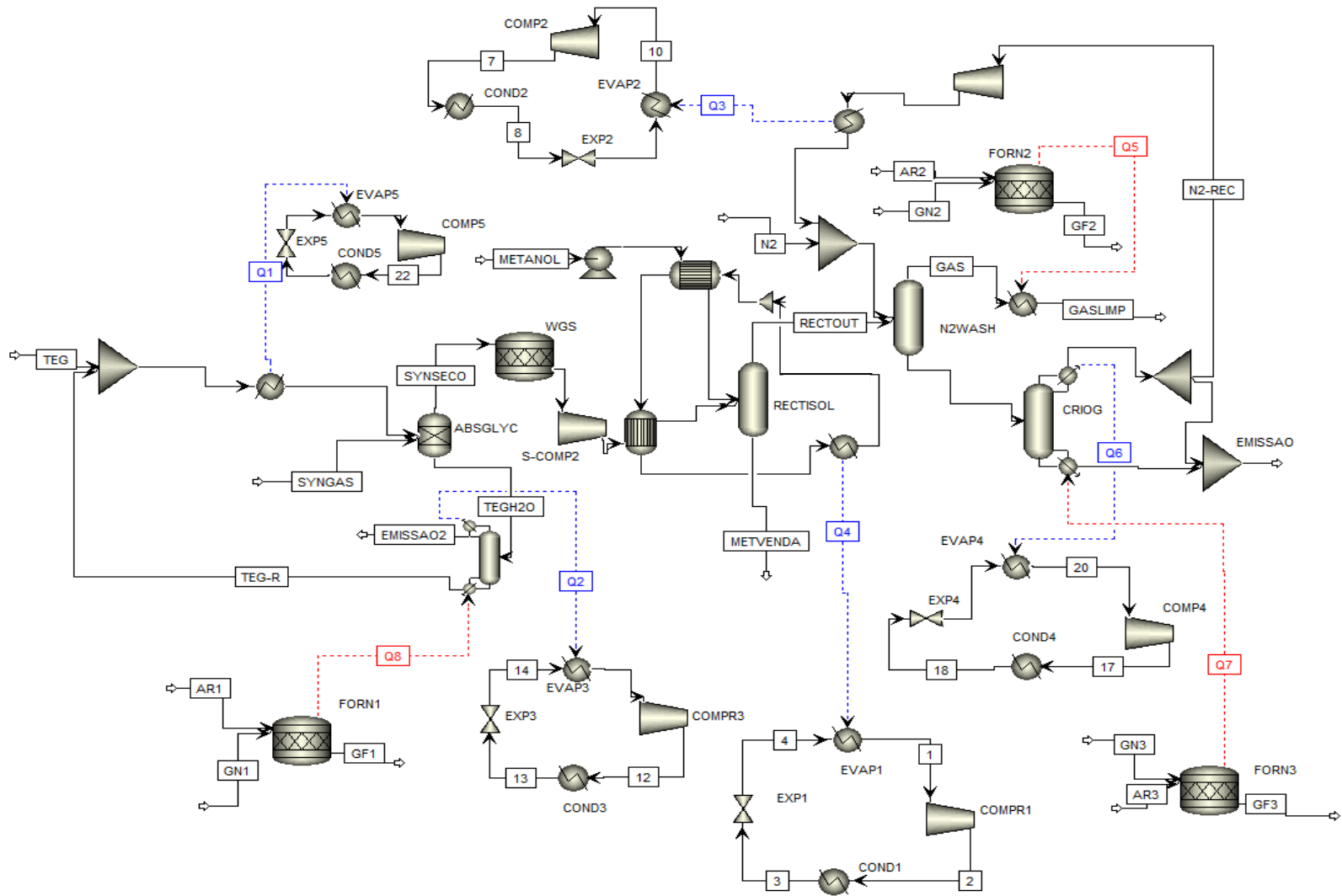


Figura 7.18 - Purificação do syngas produzido a partir de palha em GLFC com vapor.
 Fonte: Autor

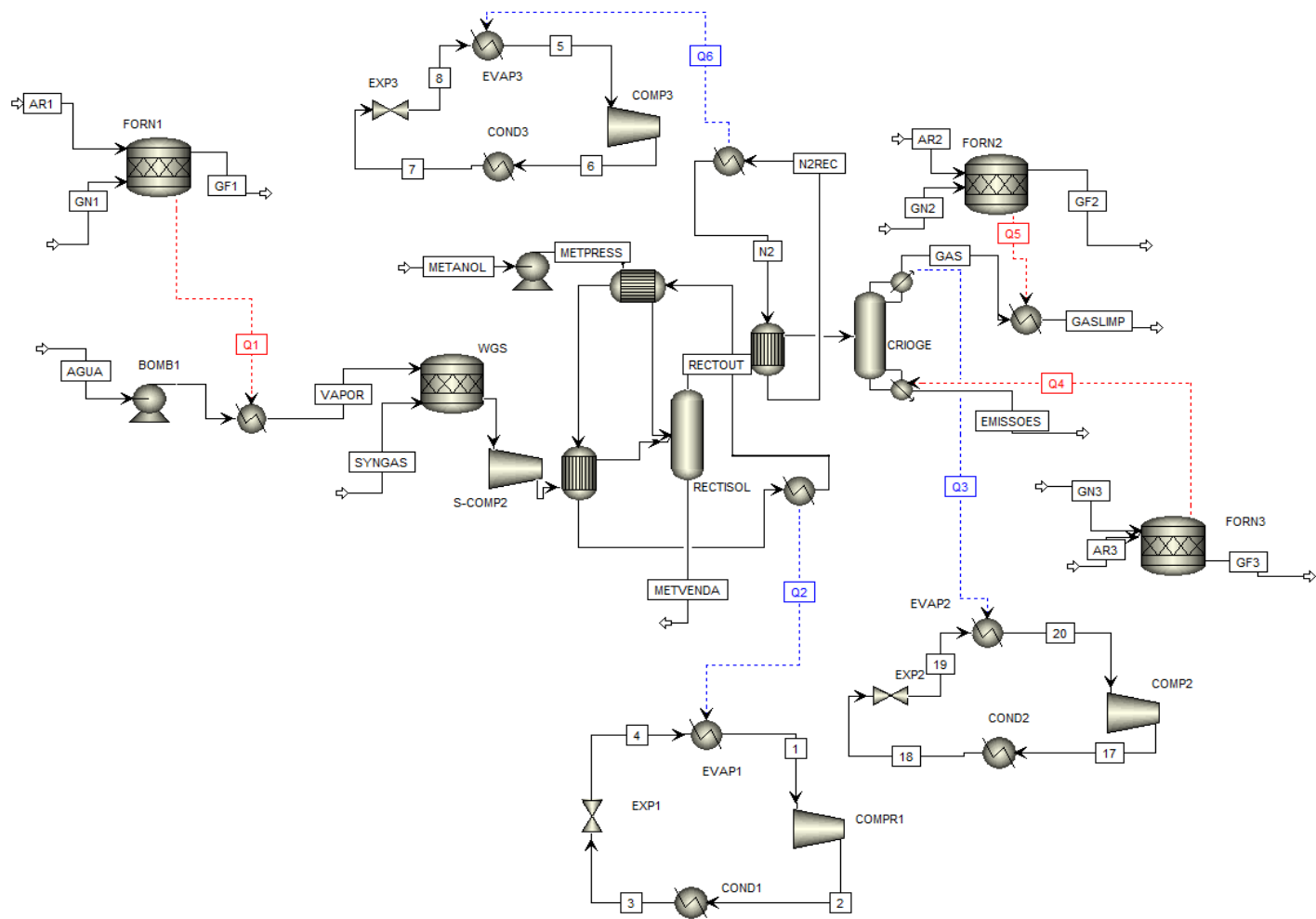


Figura 7.19 - Purificação do syngas produzido a partir de palha em GLFC com ar.
 Fonte: Autor

7.3.2. Síntese da amônia

De acordo com a literatura, (seção 3.1.1.7), escolheu-se o *looping* opção C (Figura 3.3) pelo fato desse apresentar menor desperdício de energia. As etapas de compressão e *looping* são baseadas no trabalho de Frattini e colaboradores (2016). Nesse modelo o gás purificado é comprimido por meio de um compressor inter-resfriado de vários estágios (*A-COMP01*) e depois introduzido no *looping* de síntese. O tipo de bloco utilizado para simular o compressor foi o “*MCompr*” com o método isentrópico ASME rigoroso para cálculo de eficiência, calor e consumo energético. As temperaturas de inter-resfriamento após cada estágio são de 40, 70 e 150 °C, respectivamente, ao mesmo tempo que pressão de descarga atinge 250 bar. O gás de alimentação comprimido foi misturado adiabaticamente com a corrente de gás reciclado, contendo H₂ e N₂ não reagidos, inertes e amônia em menor extensão.

Para remover a amônia residual, após o *L-MIXER1*, o fluxo de alimentação foi enviado primeiro a um trocador de calor de contracorrente e tubo (*L-HEX1*) e pré-resfriado pelo fluxo de gás do produto frio proveniente da seção de remoção de amônia (*L-MIXER2*, *EXPANDER*). O *L-HEX1* é modelado com um tipo de bloco “*HeatX*” e a temperatura de saída da corrente fria é fixada em 20 °C como especificação de bloco. O fluxo de alimentação segue para o primeiro separador de flash (*SEPI*) a 0 °C: nesse equipamento, parte da amônia residual se liquefaz, sendo separada dos gases. O fluido passa por uma válvula, quando parte é purgada, e o restante (parcela maior) segue para a seção de conversão.

Nesse ponto, a corrente de gás reagente é pré-aquecida usando o produto quente proveniente do reator de síntese (*REATOR*) em um trocador de calor de contracorrente (*L-HEX2*). O bloco do reator “*RGibbs*” é usado para modelar a síntese de amônia e o método PENG-ROB embutido, baseado na equação de estado cúbica de Peng-Robinson, é aplicado em todo o loop HB para propriedades termodinâmicas, cálculos de equilíbrio físico e químico. O reator, isotérmico e em equilíbrio termodinâmico, opera a 550 °C e 250 bar, de modo a favorecer a liberação de calor (reação exotérmica).

Os produtos resfriados são então alimentados ao segundo separador de flash, a jusante do reator (*SEP2*), operado a 20 °C e a alta pressão, de modo que o calor de condensação de amônia é menor e a maior parte da amônia produzida é aqui separada de outros gases. O gás resultante de *SEP2* representa o fluxo de reciclagem do loop Haber-Bosch. A corrente de líquido de *SEP2* é misturada com a corrente de líquido de *SEP1* em um mixer e enviada para um tambor de flash adiabático de estrangulamento (*EXPANDER*), que opera à pressão atmosférica e, portanto, a uma temperatura inferior a 30 °C. A amônia líquida pura é assim obtida como o principal produto da planta.

A pequena fração de vapores obtidos no *EXPANDER* – composta por amônia e gases não condensáveis, casos de CH₄, N₂ e H₂ –, é coletada e misturada novamente com uma pequena quantidade de amônia líquida (*L-MIXER2*), resultando no fluxo de entrada de gás frio para *L-HEX1*, subtraindo assim o calor ao fluxo de alimentação. O fluxo de gás de saída do *L-HEX1* é composto principalmente de NH₃ com pouca presença de outros gases e é o produto secundário disponível na planta, a NH₃ gasosa. Os parâmetros adotados neste processo estão presentes na Tabela 7.24. A Figura 7.20 ilustra o processo de síntese da amônia como descrito acima.

Tabela 7.24 - Parâmetros adotados looping amônia.

Parâmetro	Valor
Temperatura gás limpo entrada do <i>COMP01</i> (°C)	0
Eficiência isentrópica do <i>COMP01</i>	0,72
Eficiência mecânica do <i>COMP01</i>	1,00
Pressão de descarga do <i>COMP01</i> (bar)	250
Temperatura de saída do fluido frio <i>L-HEX1</i> (°C)	20
Temperatura de saída do fluido quente <i>L-HEX2</i> (°C)	200
Razão molar entre a purga e a corrente de entrada	0,5
Temperatura no <i>SEP1</i> (°C)	0
Pressão no <i>SEP1</i> (bar)	250
Temperatura no <i>SEP2</i> (°C)	20
Pressão no <i>SEP2</i> (bar)	250
Carga térmica do <i>EXPANDER</i> (cal/s)	0
Pressão do <i>EXPANDER</i> (bar)	1
Temperatura <i>REATOR</i> (°C)	550
Pressão <i>REATOR</i> (bar)	250
Vazão de purga/vazão alimentação do looping (mol/mol)	0,4-0,5
Conversão por passe no reator (%)	0,20-0,25

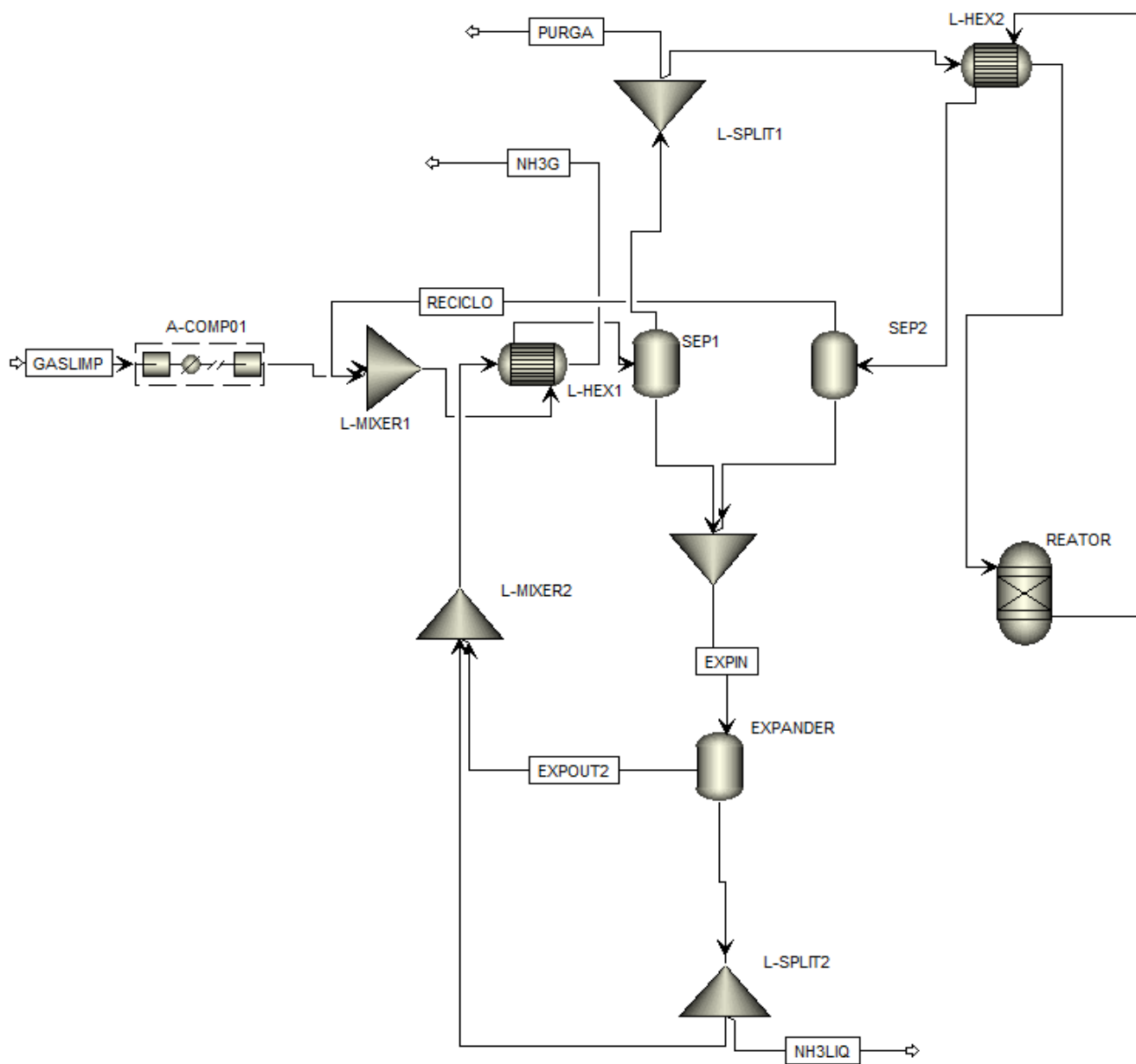


Figura 7.20 - Fluxograma do looping da amônia

Fonte: Autor

CAPÍTULO 8

AVALIAÇÃO AMBIENTAL E ENERGÉTICA

Assim como havia sido indicado previamente na seção (d) – Capítulo 6, as avaliações ambiental e energética foram conduzidas em dois níveis com intuito de gerar resultados mais conclusivos quanto aos desempenhos dos arranjos analisados em termos dessas dimensões. O primeiro nível de análise observou cada vertente de maneira individual, com o intuito de identificar etapas de cada arranjo e as respectivas condições operacionais que resultassem em impactos ambientais e energéticos. A mesma análise determinou também as contribuições dos principais precursores desses efeitos.

O segundo nível de análise tratou de associar ambos os desempenhos obtidos em cada situação sob análise, compondo assim um Indicador Único. O procedimento pretendeu não apenas gerar um resultado coletivo para cada arranjo, indicando um arranjo prevalente sobre os demais que compõem a série analisada, mas também, aferir efeitos sinérgicos ou antagônicos, derivados da integração dos enfoques que o estudo se propôs a verificar.

A formulação do Indicador Único de cada cenário (IU_i) se iniciou com determinação dos índices ambiental (IA_i) e energético (IE_i) dos arranjos. Isso ocorreu, dividindo-se o valor individual de impacto de cada situação pelo resultado médio de toda a série. IA_i e IE_i são, portanto, índices normalizados e, por isso mesmo, adimensionais, estando assim em condições serem associados. As equações 8.1 e 8.2 descrevem os processos de normalização que geraram IA e IE para um cenário genérico (i), tendo em conta que a série analisada compreende oito cenários de estudo, tal como aparece indicado na seção 7.2.

$$IA_i = \left[\frac{A_i}{\left(\frac{\sum_{k=1}^8 A_k}{8} \right)} \right] \quad (8.1)$$

$$IE_i = \left[\frac{E_i}{\left(\frac{\sum_{k=1}^8 E_k}{8} \right)} \right] \quad (8.2)$$

Sendo:

IA_{*i*}: Indicador Ambiental do cenário (*i*);

IE_{*i*}: Indicador Energético do cenário (*i*);

$\left(\frac{\sum_{k=1}^8 A_k}{8} \right)$: média dos indicadores ambientais gerados por toda a série de cenários;

$\left(\frac{\sum_{k=1}^8 E_k}{8} \right)$: média dos indicadores energéticos gerados por toda a série de cenários

Estimados IA e IE para cada situação, o valor de IU que a eles correspondente foi determinado pela produtória simples desses índices, tal como aparece indicado na equação 8.3.

$$IU_i = IA_i \times IE_i \quad (8.3)$$

Sendo:

IU_{*i*}: Indicador Único de desempenho para o cenário (*i*)

A opção pelo produto simples dos resultados que descrevem cada dimensão visou evitar efeitos de translação que potencializassem ou amortecessem cada contribuição, permitindo dessa forma (e ao menos em princípio), que uma leitura mais clara fosse feita com relação aos efeitos que a sobreposição poderia proporcionar.

8.1. Modelagem do Ciclo de Vida

Nesta análise, a Avaliação de Ciclo de Vida (ACV) foi realizada tendo em conta as premissas e orientações metodológicas gerais estabelecidas pelas normas ABNT NBR ISO 14040 e 14044 (ABNT, 2009a; 2009b). Além disso, a técnica foi aplicada segundo o enfoque atribucional para um escopo do tipo ‘berço-ao-portão’ que é próprio para avaliações que compreendem apenas o ciclo produtivo de bens de produção, ou mesmo, de consumo. Também se estabeleceu como Fluxo de Referência (FR) para esta verificação o processamento de 1,0 kg de amônia com teor de 100%_{w/w} de NH₃.

O estudo foi conduzido para os oito cenários descritos pela Tabela 7.10. A codificação definida por aquele arranjo foi também seguida pela presente análise. No que se refere à sua constituição o Sistema de Produto compreendeu as etapas de: (i) produção de cana-de-açúcar e palha, que neste caso, se torna também um dos coprodutos do processo agrícola; (ii) transporte das fontes de biomassa desde a zona de cultivo, até o complexo industrial; (iii) tratamentos preliminares da cana e sua moagem para promover a separação entre caldo e bagaço; (iv) processamento do caldo para produzir etanol hidratado (95%_{w/w}); (v) consumo de bagaço em ciclo de cogeração a vapor (ciclo Rankine) com vistas a obter calor e eletricidade em quantidades suficiente apenas para operar a etapa de moagem da cana, as operações compreendidas pela destilaria, e o referido ciclo energético; (vi) operações associadas a gaseificação das fontes de biomassa; assim como, (vii) as transformações produtivas usufruídas para síntese da amônia. As formas de ordenação, arranjo e acoplamento dessas operações obedeceram a lógica estabelecida na Figura 7.1.

Apenas dados secundários foram utilizados na construção dos modelos que permitiram verificar os desempenhos ambiental e energético dos cenários em estudo. Em particular, os consumos de recursos provenientes da Biosfera e da Tecnosfera pela etapa agrícola (p.e. água de chuva; CO₂ biogênico captado do ar; fertilizantes; agroquímicos; diesel entre outros), e emissões (para o ar, a água e o solo) geradas na mesma etapa foram coletadas junto a duas fontes. A primeira delas compreende o banco de dados ‘*sugarcane, at farm/BR U*’ da base Ecoinvent que descreve em detalhes, e de forma quantitativa, tais fluxos de matéria e energia (JUNGBLUTH et al., 2007). A segunda fonte de dados remete a documentos técnicos produzidos pelo antigo CTBE, atual LNBR (CHAGAS; BONOMI; CAVALETT (2015)).

A despeito da procedência, todas essas informações foram, sempre na medida da possibilidade, atualizadas harmonizados às condições nas quais se desenvolve o estudo, antes de serem a este incorporadas. A mais expressiva dessas adequações foi motivada pelo Protocolo Verde firmado entre o Governo do Estado de São Paulo e a UNICA, a partir do qual se antecipa de 2031 para 2017, a eliminação plena de queimadas anteriormente à colheita de cana, em áreas mecanizáveis e cuja declividade $\varphi \leq 12\%$, e em áreas não mecanizáveis com $\varphi > 12\%$ (GÓMEZ et al., 2010).

Com relação a qualidade dos dados, a Cobertura Geográfica compreende o estado de São Paulo que, por conta de ser o maior produtor de cana-de-açúcar do país, teria, ao menos em primeira aproximação, potencial para acoplar unidades de produção de *syngas* e de amônia a destilarias autônomas já instaladas. A Cobertura Temporal compreende o período 2015 – 2018. Isso indica que, não apenas os dados que perfizeram o inventário agrícola, mas também aqueles adotados para modelagem e simulação dos processamentos de etanol, do ciclo de cogeração, *syngas*, e de NH_3 , foram, na medida do possível, atualizados para aquela época. Finalmente, a Cobertura Tecnológica compreendeu os elementos, condições tecnológicas, processuais e operativas que foram descritas antes, no Capítulo 3, quanto à síntese de amônia, Capítulo 4 em termos de cana-de-açúcar, produção de etanol, e gaseificação, e no Capítulo 7, em que de fato são descritas as bases dos modelos estabelecidos para definir cada cenário em estudo. Diagramas balanceados de processo são apresentados no Apêndice B.

A única situação de multifuncionalidade, identificada inclusive de forma comum entre todos os arranjos produtivos, remete a produções conjugadas de NH_3 , nas fases líquida e gasosa. Esse caso foi tratado por meio de alocação por critério de massa. Por outro lado, o modelo conta com diversas situações de ciclos internos entre etapas de processamento que têm comportamento semelhante ao de processos (ou sistemas) multifuncionais quando observados sob a perspectiva de modelagem. Optou-se, mais uma vez, pelo uso do procedimento de alocação para solucionar todas essas situações, sendo o critério mássico aplicado de maneira recorrente. Na destilaria, tal conduta foi aplicada para as etapas de: triagem de biomassa (bagaço para cogeração e para gaseificação); decantação (caldo clarificado, e lodo, que irá gerar a torta de filtro); na separação (caldo para fermentação e concentração); na filtração (filtrado e torta de filtro); e na destilação (etanol, flegmaça, vinhaça, e óleo fúsel). O mesmo ocorreu na síntese de NH_3 , para os sistemas de refrigeração em que o nitrogênio estivesse envolvido como fluido de troca térmica.

A exceção a esse procedimento ocorreu nas circunstâncias em que os coprodutos que definiam a multifuncionalidade eram de caráter essencialmente energético, como ocorreu: na cogeração (com os vapores de alta pressão que seguem tanto para turbina, como para o turbo gerador); e no desaerador (condensado reciclado para o processo, e condensado desaerado para a caldeira); e na planta de produção de amônia, na unidade RECTISOL (entre MetVenda e RectOut).

Por conta dos objetivos a que se propõe o estudo a Avaliação de Impactos do Ciclo de Vida foi conduzida em dois níveis. Tal como indicado na seção (d) – Capítulo 6, para representar o desempenho energético dos sistemas fez-se uso do indicador de Demanda de Energia Primária (DEP), gerado a partir do método Cumulative Energy Demand (CED) – v 1.11 (HISCHIER et al., 2010). O CED se propõe a fazer estimativas de contribuições energéticas derivadas de fontes renováveis (como, biomassa: RB; eólica, solar e geotérmica: RWSG; e hídrica: RWA) e não-renovável (fóssil, a partir de óleo cru, gás natural bruto e carvão: NRF; nuclear: NRN; e de biomassa não-renovável, como aquela que originária de floresta nativa: NRB). Já o desempenho ambiental daqueles mesmos cenários foi determinado a partir de contribuições para os impactos de Mudanças Climáticas (MC). Para efetuar as estimativas de tais efeitos, aplicou-se o método proposto pelo Painel Intergovernamental de Mudanças Climáticas em 2013 (MYHRE et al., 2013).

8.2. Análise dos Desempenhos Ambiental e Energético

A Tabela 8.1 apresenta os resultados consolidados dos desempenhos ambiental e energético das oito alternativas de síntese de amônia utilizando *syngas* com bagaço e palha de cana-de-açúcar. Uma análise ampla desses valores indica o cenário C2, em que a produção do *syngas* ocorre em gaseificador de fluxo arrastado (GFA), a partir de bagaço, e tendo ar como fluido gaseificante, como a melhor das as opções para as duas dimensões verificadas (ambiental e energética). No outro extremo, que reúne os maiores impactos na forma de DEP e MC, aparece o cenário C7, cujas condições são opostas às praticadas no cenário C2. Nesse caso, o *syngas* é obtido usando palha como matéria prima e vapor como gaseificante em sistema de leito fluidizado circulante (GLFC). Note-se que a disparidade entre C2 e C7 – de cerca de três vezes para DEP, e cinco vezes no âmbito de MC – dá uma ideia da magnitude dos efeitos provocados pelas variáveis

em análise (sistema de gaseificação, tipos de fluido gaseificante e de biomassa) sobre as dimensões em análise.

Tabela 8.1 - Resultados totalizados dos desempenhos ambiental e energético dos cenários em estudo.

Cenários	MC	DEP
	kg CO _{2eq} /FR	MJ/FR
C1	6.78	153
C2	2.43	85.5
C3	10.2	198
C4	8.65	177
C5	8.86	179
C6	5.01	131
C7	12.5	264
C8	3.05	103

O cenário C8 também obteve desempenhos bastante satisfatórios em termos de MC e DEP, conclusão que, ao menos, sugere que a substituição de bagaço por palha pode ser uma opção a se considerar sempre que a síntese do *syngas* ocorra em GFA com ar. Por fim, chama a atenção a proximidade dos desempenhos de C4 e C5, que insinua que o conjunto GFA – ar – palha pode se comportar de maneira semelhante ao arranjo GLFC – vapor – bagaço. No entanto, e como já fora antecipado, essa avaliação tenta inter-relacionar resultados consolidados de impacto com as condições que especificam cada qual dos cenários em análise. Um ciclo produtivo abrangente e variado em termos de transformações merece ser olhado com mais rigor e detalhe, a fim que seja possível identificar os focos reais de contribuição para cada dimensão. É essa, exatamente, a essência das análises que se seguem.

8.2.1. Análise Ambiental

A Figura 8.1 apresenta as etapas do processamento de amônia, e suas respectivas contribuições para MC. Ao contrário do que fazia supor a análise dos dados consolidados, a síntese do *syngas* (e, portanto, de suas variantes tecnológicas e processuais) exerce muito pouca influência sobre o resultado global da categoria na grande maioria dos cenários. Podem ser considerados aportes

relevantes desse processo, apenas aqueles ocorridos nos cenários pares, quando a produção do gás de síntese foi de, respectivamente C2: 9,7%, C4: 12%, C6: 7,4% e C8: 15%.

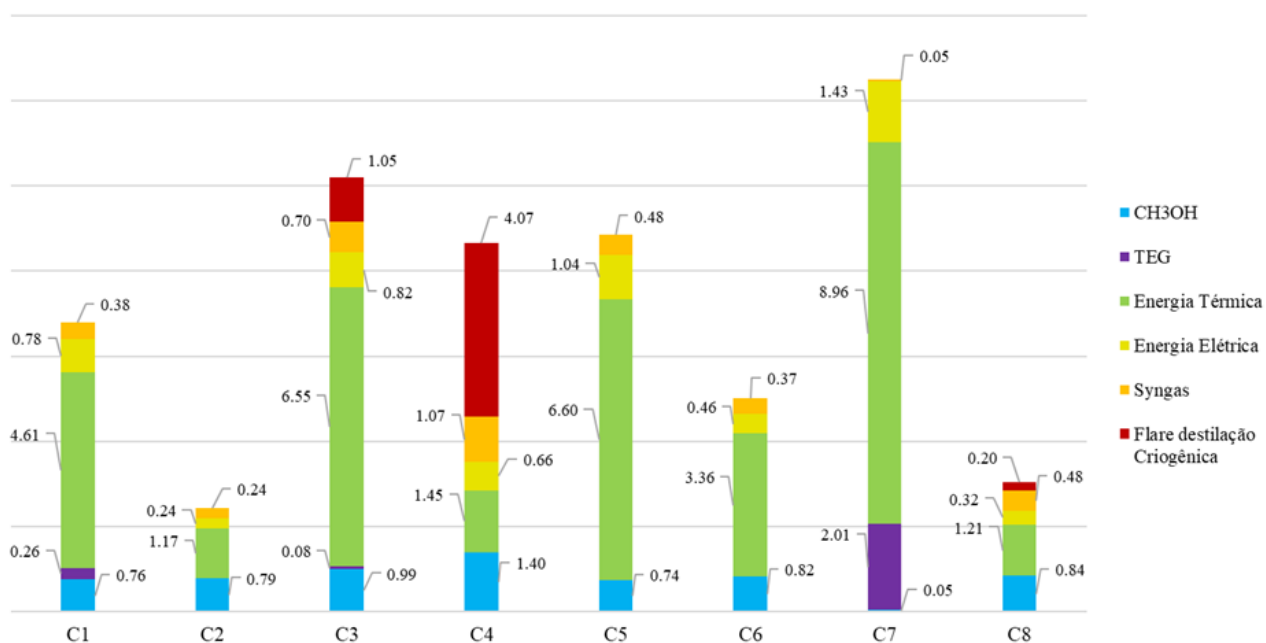


Figura 8.1 - Contribuição de impactos para MC discriminada por etapa de processo para cada cenário

Fonte: Autor

A fonte principal de impactos na forma de Mudanças Climáticas decorre da combustão de gás natural para geração de energia térmica a ser usada no processo. Note-se que essa necessidade passa a existir apenas a partir da produção de *syngas* – dado que a destilaria tem suas demandas de calor e eletricidade supridas por bagaço – e se estende para síntese de amônia. Essa utilidade responde parcelas expressivas de impactos para MC na forma de emissões de CO₂ e CH₄, que variam de 40% em C8 até 74% para C5 com prevalência para os cenários ímpares.

Para C1, C3 e C5, a demanda térmica se concentra na purificação de TEG, variando diretamente com o teor de umidade desse insumo. Dessa forma, no cenário C1 esta planta chega a consumir 251 MJ/FR, comportamento que se repete com C3 e C5 quando o dispêndio de calor chega respectivamente a 197 MJ/FR e 239 MJ/FR. Em C7 a desidratação do TEG é bastante atenuada dispondo de 15,8 MJ/FR. No entanto, o cenário detém consumo térmico elevado (60,2 MJ/RF) em decorrência da recuperação do N₂ usado na refrigeração do metanol usado no RECTISOL. A esses se somam outros 15,5 MJ/FR que remetem ao calor necessário para aquecimento do ar

de secagem da palha, da água (até a condição de vapor superaquecido) e, mais uma vez, do N₂, que serão usados pelo GLFC para obtenção de *syngas*.

Por fim, C7 aparece com único cenário a apresentar contribuições expressivas para MC associadas ao TEG. É importante destacar ao fato de C7 deter um consumo elevado desse ativo em comparação aos de outros cenários. Aliás, C2, C4 e C8 dispensam seu uso. Ao mesmo tempo em que C7 necessita de 4,88 kg TEG/FR para repor as perdas ocorridas durante o tratamento do *syngas*, nos demais cenários essa demanda oscila apenas de 70.7 g/FR (C6) até 556 g/RF (C1). Os aportes para MC não estão, no entanto, exatamente ligados a manufatura do trietilenoglicol, mas sim, e antes ao longo do ciclo de vida, a produção de eteno (C₂H₄) que acumula 1,86 kg CO₂ eq/FR.

Os cenários C3 e C4, e em menor escala também C8, apresentam emissões de CO₂ provenientes da queima do produto de fundo (FundoDC) de suas colunas criogênicas. Para tanto, essa corrente é flasheada antes de ser enviada a um sistema de flare. As emissões aéreas de CO₂ de C3, C4 e C8 por conta dessas ações, instaladas para evitar emanações de gases tóxicos no ambiente, são respectivamente de 1,05 kg/FR, 4,07 kg/FR e 210 g/FR, tal como indicado na Figura 8.2.

Tal como descreve a Figura 8.2, as emissões para o ar de CO₂ e CH₄ figuram como os principais precursores de impacto de MC em todos os cenários.

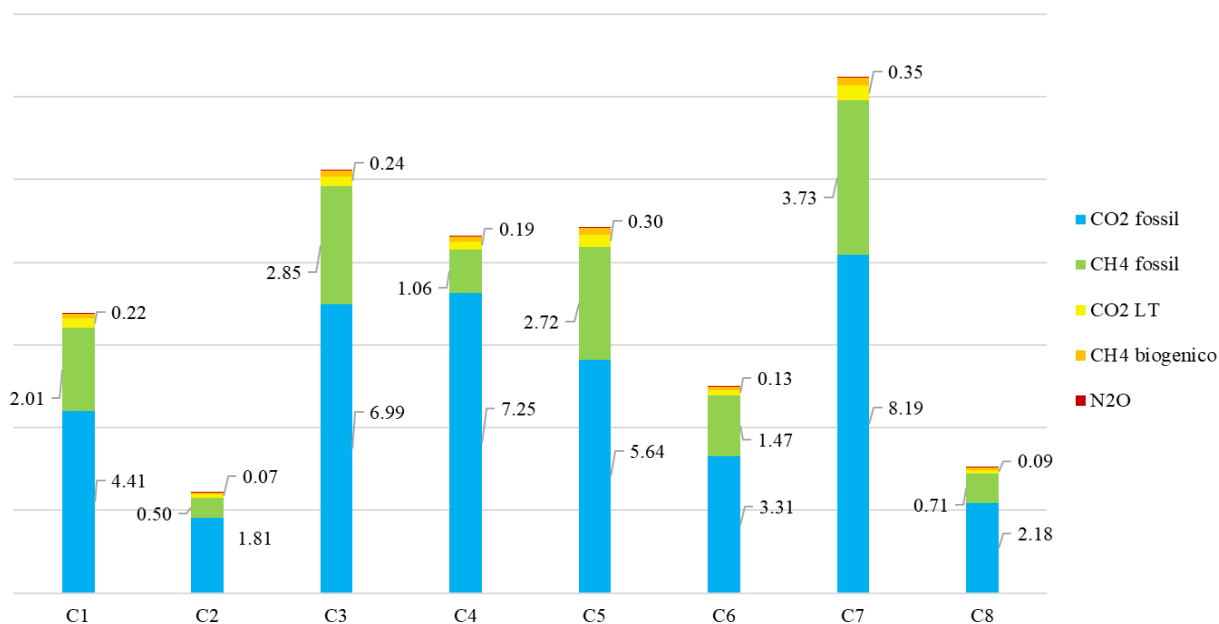


Figura 8.2 - Principais precursores de impactos para MC discriminados para cada cenário em estudo.

Fonte: Autor

Os fatos de o gás natural ser uma fonte fóssil de elevado poder calorífico inferior, e que resulta quase sempre em combustão completa quando o sistema de queima está bem regulado, servem apenas de atenuantes de emissão desses gases GEE frente as já destacadas demandas térmicas de CO₂ dos sistemas. A parcela referente ao CH₄ se origina de perdas – que ocorrem tanto nos campos de extração, como nas unidades de refino de gás –, e de vazamentos nas tubulações que distribuem o combustível tanto na condição bruta, previamente ao refino, como de gás acabado. Destaca-se também nesse âmbito as reduzidas contribuições de gás carbônico que se origina de atividades de mudança de uso do solo (CO₂ LT), bem como aquelas que ocorrem na forma de CH₄ biogênico. O cultivo de cana-de-açúcar no estado de São Paulo está bem estabelecido. As expansões dessa classe de cultivo que ocorrem na região se dão sobre outros processamentos agrícolas ou, em menor escala, sobre atividade pecuária. Essa circunstância explica as pequenas contribuições na forma de CO₂ LT que são geradas pelos sistemas.

A reduzida participação de CH₄ biogênico nos impactos de MC é um dos dividendos positivos derivados do Protocolo Verde estabelecido entre governo de São Paulo e a UNICA. Ao coibir as queimadas antes da colheita, o acordo praticamente extingue as emissões do carbono presente em elementos estruturais da cana (p.e. palha, ponteira e folhas). Isso porque, dadas as condições em que o processo se desenvolvia – a céu aberto, sem cuidado ou regulação –, era inevitável que fossem obtidas formas reduzidas desse composto, particularmente, de metano. Destaca-se que, mesmo sendo de origem biogênica, o CH₄ apresenta um potencial de impacto para MC mais elevado em 30,5 do que o CO₂ de origem fóssil, no caso em que essa estimativa é realizada para um horizonte temporal de 100 anos (MYHRE et al., 2013).

8.2.2 Análise Energética

O desempenho energético segue tendência semelhante ao descrito pelo desempenho ambiental. Essa afirmativa pode ser comprovada pelos dados apresentados na Figura 8.3. Também nesse caso, as participações do *syngas* nos resultados acumulados para a categoria foram discretos. Olhando a questão sob uma perspectiva sistêmica, tanto os resultados para MC como para DEP não chegam a surpreender. Para MC, as emissões de CO₂ geradas no curso do ciclo de vida do *syngas* são em sua maioria de origem biogênica, derivadas da queima de bagaço na cogeração.

Estas perdas não são contabilizadas pela versão de 2013 do método proposto pelo IPCC, pelo fato de serem consideradas uma contraparte do sequestro de gás carbônico da atmosfera em virtude dos mecanismos de fotossíntese que a planta exercita naturalmente para seu crescimento. Ou seja, são tratadas como carbono neutro por esse modelo (MYHRE et al., 2013). O desempenho energético avança na mesma direção, uma vez que o bagaço se constitui a fonte majoritária de geração de calor e eletricidade da destilaria. As outras demandas energéticas relativas à produção de *syngas* são supridas pela queima de gás natural (também para produção de calor), e são menores que as proporcionadas pela biomassa. A associação desses fatos com a diferença entre os fatores de impacto para DEP da biomassa renovável (1,0 MJ/MJ), e do gás natural bruto (38,6 MJ/m³) (HISCHIER et al 2010) permitem explicar a pouca significância do aporte de impacto do *syngas* para os resultados globais desse impacto em todos os cenários.

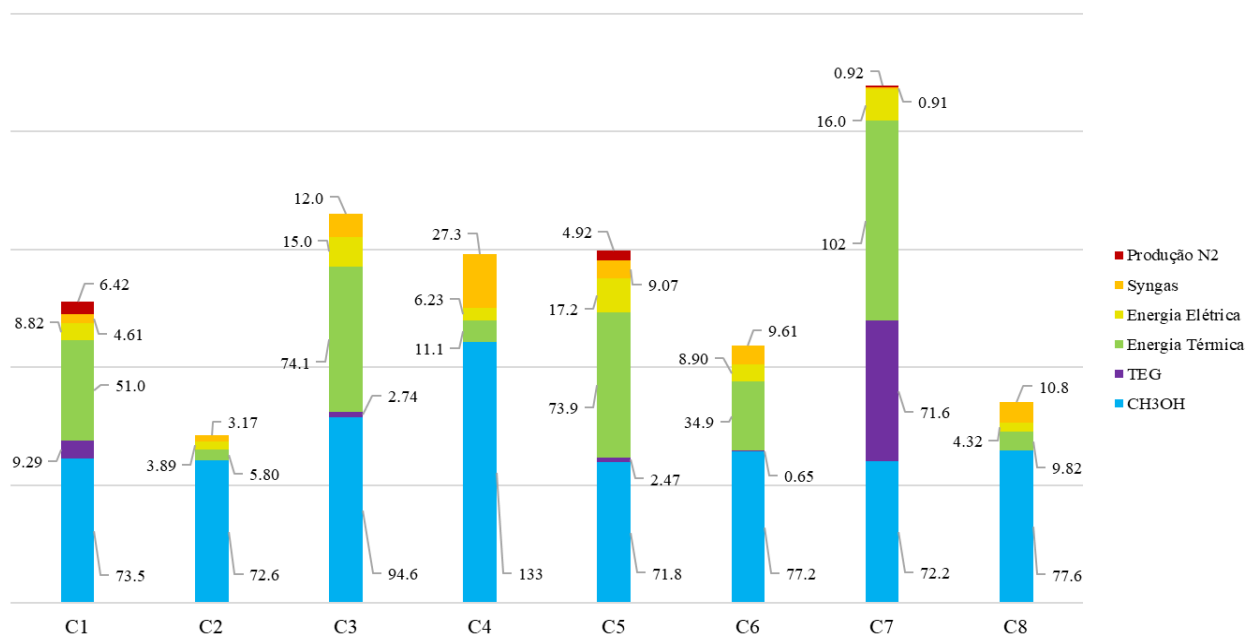


Figura 8.3 - Contribuição de impactos para DEP discriminada por etapa de processo para cada cenário
Fonte: Autor.

Os focos principais de impacto para DEP residem no ciclo de vida do metanol (CH₄O) e, mais uma vez, na geração de calor. Assim como já fora discutido na seção 7.3.1, o CH₄O é utilizado na etapa de purificação do *syngas*, como agente sequestrante do CO₂ presente naquele fluido. Sua função é, portanto, essencial ao processo.

No entanto, o processamento de 1,0 kg de CH₄O predispõe uma demanda primária de energia de 44,6 MJ, originados em sua quase totalidade a partir de fontes fósseis não renováveis (NRF). Isso se dá em virtude dos consumos de gás natural tanto como insumo de processo (0,43 m³/kg), como para a geração de calor que o mesmo predispõe para operar (16,4 MJ/kg).

Cada cenário apresenta um consumo próprio de metanol, que varia, necessariamente, em função do teor de CO₂ presente no *syngas* a saída da gaseificação. Ao contrário do que se poderia supor de antemão, o consumo específico de metanol em C4 não figura como o mais elevado da série. O valor, que fica em torno de 11,2 kg/FR, é superado pelas demandas de C6 (16,9 kg/FR) e C8 (21,4 kg/FR). No entanto, como foi também discutido na seção 7.3.1 o metanol recolhido no fundo da torre de absorção, deixa o sistema em condições de ser comercializado. Essa condição o transforma em subproduto de processo e caracteriza uma situação de multifuncionalidade no RECTISOL, estabelecida entre as correntes Rectout, que segue no processo, e MetVenda, que é composta exatamente pelo CH₄O misturado a CO₂. Tal como está exposto na seção 8.1, essa situação foi tratada por alocação usando conteúdo energético como critério de partição entre as correntes. Ao proceder dessa forma, a carga ambiental associada principalmente a impactos na forma de DEP de C6 e C8 acaba sendo reduzida de maneira mais intensa do que ocorre com a que está associada a C4. Isso pode ser explicado pelo fato de as correntes MetVenda emanadas de C6 e C8 serem significativamente mais elevadas do que suas homólogas Rectout, o que não acontece com C4. Dessa forma, MetVenda_{C6} e MetVenda_{C8} carregam boa parte dos consumos energéticos do CH₄O que alimenta aqueles processos reduzindo assim a participação inerente a esse ativo no resultado global de DEP. C4 não demonstra o mesmo comportamento e assim, a parcela referente ao álcool permanece expressiva para efeito de seu desempenho global.

C7 e C1 trazem associadas também contribuições para DEP relacionadas a produção de TEG. Esses resultados corroboram as observações feitas em termos de MC, já que tais cenários são os principais consumidores do referido ativo, cuja produção demanda de 89,7 MJ/kg de energia primária.

Por fim, as contribuições para DEP que decorrem de energia térmica se originam dos consumos de gás natural descritos antes na seção 8.2.1, os quais ocorrem, portanto, na forma de impactos

de fósseis não-renováveis (NRF). Tal constatação é reforçada ao se avaliarem as participações de cada fonte individualizada de impacto na forma de DEP, como descreve a Figura 8.4.

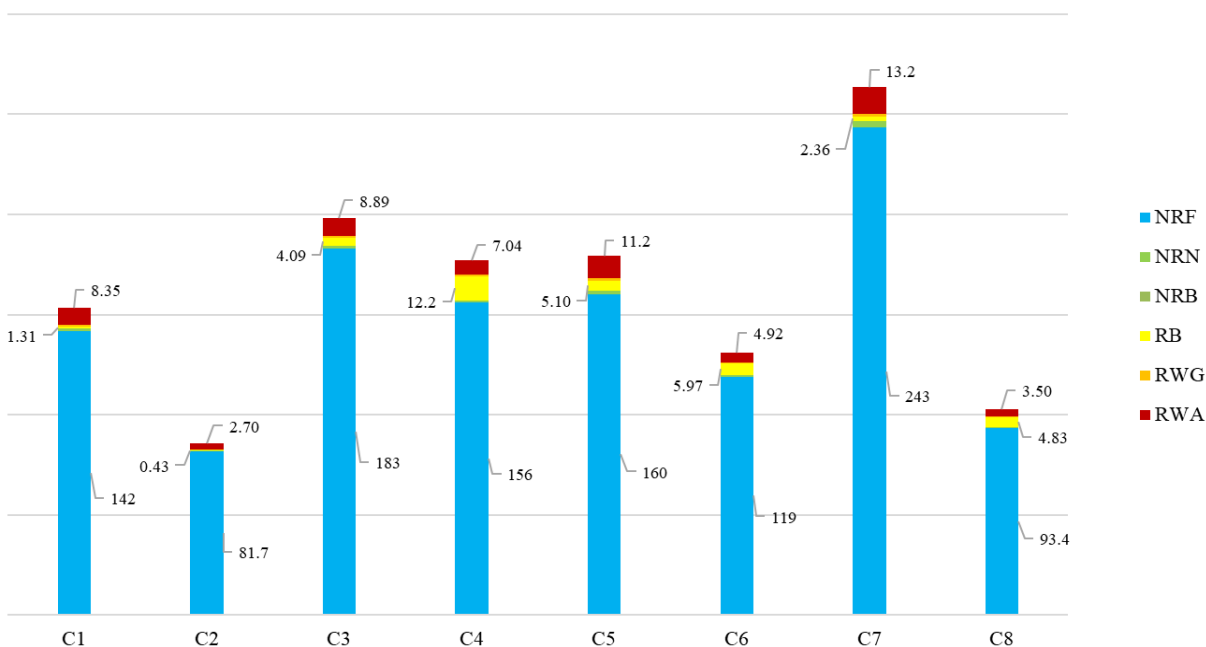


Figura 8.4 - Contribuições de impactos para DEP por fonte geradora, discriminados para cada cenário em estudo. Fonte: Autor.

A predominância de NRF (fósseis não-renováveis) se estende um pouco além do consumo de gás natural para geração de calor. Uma parcela desse total advém da participação de combustíveis fósseis na matriz elétrica brasileira de 2017, que compreendia 10,5% de gás natural, 4,10% de carvão e 2,50% de diesel (“BEN”, 2018) Ainda que distante, a participação a esta que se segue ocorre na forma de RWA, sendo ocasionada por conta da geração de hidreletricidade. Muito embora as demandas globais do sistema sejam discretas frente às homólogas térmicas – ao variar entre 1,84 MWh/FR (C4) e 11,8 MWh/FR (C6) – a participação dessa fonte no grid BR foi de 65,4% no mesmo período (“BEN”, 2018).

8.2.3 Análise Conjugada: Indicador Único de desempenho

A combinação dos resultados de desempenho ambiental e energético nos termos descritos antes na seção 8.1, permitiu a geração de um Indicador Único de desempenho para cada cenário (IU_i). Esses resultados foram organizados em ordem crescente na Figura 8.5.

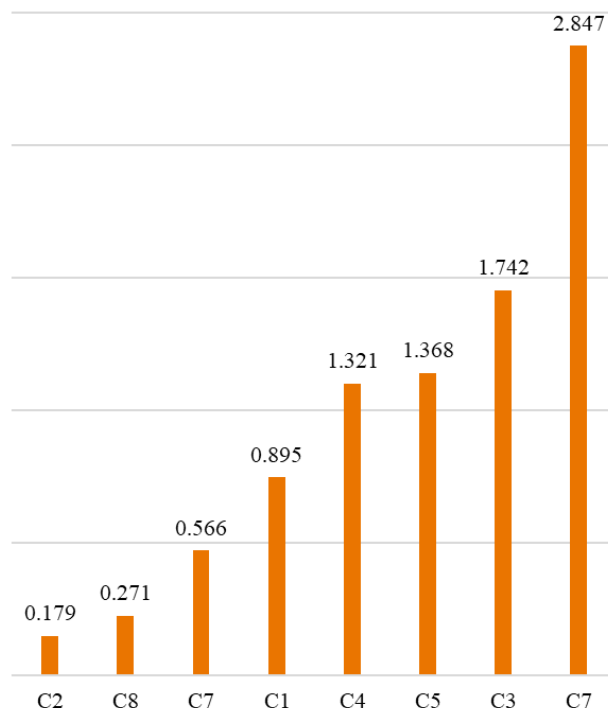


Figura 8.5 - Distribuição, em ordem crescente, dos valores de Indicador Único (IU) para cada cenário em estudo
Fonte: Autor.

Por esse arranjo é possível notar que os cenários que registram o melhor e o pior desempenhos, C2 e C7 respectivamente, seguem nos extremos da série. No entanto, a associação entre valores de MC e DEP normalizados pela média, aumentou significativamente a distância entre esses arranjos, até atingir dezesseis vezes. O valor, que nada mais é que o produto entre as diferenças em cada dimensão se torna significativo quando um processo gerencial levasse em conta esses mesmos valores para efeito de tomada de decisão.

Uma análise mais detalhada desses dados, que levasse em conta, por exemplo, as incertezas que são inerentes a construção dos modelos, tanto de processo quanto de avaliação de desempenho colocariam, C2 e C8 no mesmo patamar de representatividade. Tal achado revela que, ao menos em termos de procedência do *syngas*, seria indiferente fazer uso de GFA ou GLFC, bem como de bagaço ou palha como biomassa a eles respectivamente associada, caso o fluído gaseificante fosse ar, para a situação que buscasse o melhor desempenho conjugado ambiental e energético que a tecnologia pode proporcionar atualmente.

Caso a intenção fosse obter desempenhos apenas medianos – que talvez pudessem se vincular a custos mais módicos de processo – uma eventual decisão entre C4 e C5, que são opostos em termos de conceito de produção de *syngas*, seria indiferente.

De qualquer forma a aplicação da técnica de Avaliação de Ciclo de Vida para verificação dos desempenhos ambiental e energético de rotas alternativas de produção de amônia cumpriu seu papel de maneira satisfatória e proativa. Muito ainda pode ser feito no sentido de melhorar esses resultados. Isso será tratado mais adiante neste mesmo documento no Capítulo 9, que apresenta sugestões de trabalhos futuros que dariam seguimento a esta análise.

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA FUTUROS PROJETOS

No presente estudo foi realizada uma avaliação ambiental e energética de uma planta de produção de amônia acoplada a uma usina de etanol, e usando como insumo alguns dos rejeitos mais comuns dessa, sendo os quais, palha e bagaço, a fim de estudar uma maneira alternativa à fonte fóssil a partir da qual tradicionalmente a amônia é produzida.

Para tanto, na primeira parte do estudo foi simulada na ferramenta computacional Aspen Plus uma usina autônoma de etanol hidratado, que processa 500 t/h de cana suja e, por consequência, produz 82,93 $L_{\text{etanol}}/t_{\text{cana}}$ e 143,98 $t_{\text{bagaço}}$. Parte desse bagaço (94,08 t) se destina a alimentar a cogeração, também simulada neste trabalho, que fornece energia elétrica e vapor para a usina em questão. A outra parcela (49,90 t) é destinada a produzir o gás de síntese que é usado para a síntese de amônia, após passar pelo devido tratamento.

Para que houvesse uma investigação exploratória do impacto de parâmetros considerados nevrálgicos da gaseificação na avaliação ambiental e energética da síntese da amônia, decidiu-se modelar e simular oito cenários diferentes, e cada um tendo seu respectivo gás de síntese tratado para então sintetizar a amônia, para depois comparar seus desempenhos entre si. Sendo os oito cenários os que seguem:

C1 - Gaseificador: Fluxo Arrastado; Biomassa: bagaço; Agente gaseificante: vapor;

C2 - Gaseificador: Fluxo Arrastado; Biomassa: bagaço; Agente gaseificante: ar;

C3 - Gaseificador: Fluxo Arrastado; Biomassa: palha; Agente gaseificante: vapor;

C4 - Gaseificador: Fluxo Arrastado; Biomassa: palha; Agente gaseificante: ar;

C5 - Gaseificador: Leito Fluidizado Circulante; Biomassa: bagaço; Agente gaseificante: vapor;

C6 - Gaseificador: Leito Fluidizado Circulante; Biomassa: bagaço; Agente gaseificante: ar;

C7 - Gaseificador: Leito Fluidizado Circulante; Biomassa: palha; Agente gaseificante: vapor;

C8 - Gaseificador: Leito Fluidizado Circulante; Biomassa: palha; Agente gaseificante: ar.

Como resultado, o gás de síntese produzido nos oito cenários ficou com uma relação de

$(\text{H}_2/\text{CO})_{\text{mol/mol}}$ entre 1,10 e 1,60, concluindo-se que os arranjos produzem um gás passível de purificação para a produção de um ativo nobre como a amônia.

Já a planta de síntese de amônia possui nos oito cenários uma faixa de 20-25% de conversão por passe, e com uma razão de vazão de purga por vazão de gás alimentado no looping de até 0,5 mol/mol, como recomendado na literatura. Concluindo, portanto, que o modelo e a simulação atendem aos parâmetros estabelecidos pelas referências aos quais se baseiam.

Como resultado das análises ambiental e energética, o C2 obteve o melhor desempenho ambiental e energético, produzindo 2,34 kg $\text{CO}_{2\text{eq}}/\text{FR}$ e demandando 85,5 MJ/FR, respectivamente. Já o cenário com pior desempenho, se refere ao C7, que produziu 12,5 kg $\text{CO}_{2\text{eq}}/\text{FR}$ e demandou 264 MJ/FR.

O estudo ainda pode mostrar que o gás natural é a principal fonte de impactos no indicador de Mudanças Climáticas. E em termos de Demanda Energética Primária, a maior contribuição se deu pelos impactos de fósseis não-renováveis, que se estende um pouco além do consumo de gás natural para geração de calor, apesar de ter uma boa contribuição. Uma parcela desse total advém da participação de combustíveis fósseis na matriz elétrica brasileira.

Já pela análise com indicador único, um dividendo importante desta pesquisa foi concluir que em termos de procedência do *syngas*, o desempenho ambiental e energético é indiferente ao tipo de biomassa de cana-de-açúcar, bagaço ou palha, associada a qualquer um dos dois gaseificadores, desde que o fluido gaseificante seja o ar.

Como recomendação para futuros trabalhos, segue:

- **Análise de sensibilidade:** A fim de avaliar a reverberação de alguns parâmetros, seja na composição do gás de síntese, e até, por consequência, a eficiência da produção de amônia. Recomenda-se ainda fazer um estudo estatístico para determinar as variáveis que possuam maior influência no sistema para então realizar a análise de sensibilidade;
- **Substituição de tecnologias:** Algumas tecnologias demonstraram ter um impacto ambiental e energético bem expressivos, principalmente, no que diz respeito a purificação do gás de síntese. Diante disso, recomenda-se um estudo de possíveis substituições dessas tecnologias, a fim de explorar alternativas menos impactantes.

- **Simular a planta de produção de amônia a partir de gás natural:** Com o intuito de além de comparar os desempenhos ambientais e energéticos das tecnologias alternativas entre si, mas também comparar com a rota predominante hoje na produção de amônia;
- **Variável econômica:** Adicionar a variável econômica na análise com o propósito de estudar a viabilidade das alternativas propostas, ampliando o estudo para além das variáveis ambiental e energética.

- ABIQUIM. Anuário da Indústria Química. 2010.
- ABIQUIM. Anuário da Indústria Química. p. 208, 2015.
- ABNT. **ABNT NBR ISO 14040: Gestão Ambiental, Avaliação do Ciclo de Vida: definição de objetivo e escopo e Análise de Inventário**. São Paulo: ABNT, 2009a. .
- ABNT. **ABNT NBR ISO 14044: Gestão Ambiental, Avaliação do Ciclo de Vida: requisitos e orientações**. São Paulo: Associação brasileira de normas técnicas, 2009b. .
- ADEYEMI, I.; JANAJREH, I. Modeling of the entrained flow gasification: Kinetics-based ASPEN Plus model. **Renewable Energy**, v. 82, p. 77–84, 2015.
- AIKA, K.; CHRISTIANSEN, J. L.; DYBKJAER, I.; HANSEN, B. J.; HOJLUND NIELSEN, P. E.; NIELSEN, A.; STOLTZE, P.; TAMARU, K. **Ammonia - Catalysis and Manufacture**. Berlin: Springer Berlin Heidelberg, 1995.
- AKBARI, M.; OYEDUN, A. O.; KUMAR, A. Ammonia production from black liquor gasification and co-gasification with pulp and waste sludges: A techno-economic assessment. **Energy**, v. 151, p. 133–143, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.03.056>>.
- AL-SOBHI, S. A.; ELKAMEL, A.; ERENAY, F. S.; SHAIK, M. A. Simulation-optimization framework for synthesis and design of natural gas downstream utilization networks. **Energies**, v. 11, n. 2, p. 1–19, 2018.
- ANDA. **Setor de Fertilizantes - Anuário Estatístico**. São Paulo: Nagy Ltda, 2011. .
- ANDERSSON, J.; LUNDGREN, J. Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification. **Applied Energy**, v. 130, p. 484–490, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.029>>.
- ANUKAM, A.; MAMPHWELI, S.; REDDY, P.; MEYER, E.; OKOH, O. Pre-processing of sugarcane bagasse for gasification in a downdraft biomass gasifier system: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 66, p. 775–801, 2016.
- APPL, M. **Ammonia: Principles and Industrial Practice**. Weinheim: Wiley-VCH, 1999.
- APPL, M. Ammonia. In: **Encyclopedia of Industrial Chemistry**. Dannstadt-Schauernheim: Wiley, 2006. p. 77.
- ARDILA, Y. C.; FIGUEROA, J. E. J.; LUNELLI, B. H.; FILHO, R. M.; MACIEL, M. R. W. Syngas production from sugar cane bagasse in a circulating fluidized bed gasifier using Aspen PlusTM: Modelling and Simulation. (I. D. L. Bogle, M. Fairweather, Eds.) In: 22nd European Symposium on Computer Aided Process Engineering, June, **Anais...Elsevier B.V.**, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-59520-1.50077-4>>.

ARORA, P.; HOADLEY, A. F. A.; MAHAJANI, S. M.; GANESH, A. Multi-objective optimization of biomass based ammonia production - Potential and perspective in different countries. **Journal of Cleaner Production**, v. 148, p. 363–374, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.01.148>>.

AZAD, A. K.; ISLAM, S.; AMIN, L. Straw Availability, Quality, Recovery, and Energy Use of Sugarcane. In: HAKEEM, K. R.; JAWAID, M.; RASHID, U. (Ed.). **Biomass and Bioenergy**. New York: Springer, 2014. p. 275–285.

BARRERA, R.; SALAZAR, C.; PÉREZ, J. F. Thermochemical equilibrium model of synthetic natural gas production from coal gasification using Aspen Plus. **International Journal of Chemical Engineering**, v. 2014, 2014.

BARTHEL, S.; ISENDAHL, C.; VIS, B. N.; DRESCHER, A.; EVANS, D. L.; VAN TIMMEREN, A. Global urbanization and food production in direct competition for land: Leverage places to mitigate impacts on SDG2 and on the Earth System. **Anthropocene Review**, v. 6, n. 1–2, p. 71–97, 2019.

BASU, P. **Biomass Gasification and Pyrolysis: Practical Design and Theory**. Burlington: Elsevier, 2010.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction - Practical Design and Theory**. Second ed. San Diego: Elsevier Inc., 2013.

BEENACKERS, A. A. C. M. Biomass gasification in moving beds, a review of European technologies. **Renewable Energy**, v. 16, n. 1–4, p. 1180–1186, 1999. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0960148198004698>>.

BEN. **Balanco Energético Nacional 2017**, p. 294, 2018.

BERECHE, R. P. **Modelagem e integracao energetica do processo de producao de etanol a partir de biomassa de cana-de-acucar**. 2011. Universidade Estadual de Campinas, 2011.

BHASKAR, T.; BHAVYA, B.; SINGH, R.; NAIK, D. V.; KUMAR, A.; GOYAL, H. B. Thermochemical conversion of biomass to biofuels. **Biofuels**, p. 51–77, 2011.

BIAGINI, E.; BARDI, A.; PANNOCCHIA, G.; TOGNOTTI, L. Development of an entrained flow gasifier model for process optimization study. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, n. 19, p. 9028–9033, 2009.

BOERNER, L. K. Chemical & Engineering News. **Industrial ammonia production emits more CO2 than any other chemical-making reaction. Chemists want to change that**, jun. 2019. Disponível em: <<https://cen.acs.org/environment/green-chemistry/Industrial-ammonia-production-emits-CO2/97/i24>>. Acesso em: 5 jul. 2019.

BROWN, T. **Ammonia Industry**. Disponível em: <<https://ammoniaindustry.com/power-to-ammonia-alternative-synthesis-technologies/>>. Acesso em: 25 set. 2018.

CARDOSO, F. H.; SAKAMOTO, H.; MOORE, C. C. S.; USHIMA, A. H.; KULAY, L. A. Evaluation of the Environmental Performance of Syngas Production from Sugarcane Bagasse and Straw. **Chemical Engineering Transactions**, v. 65, p. 6, 2018. Disponível em: <www.aidic.it/cet>.

CERVANTES, V. S. **Eco Desenvolvimento**. Disponível em: <http://www.ecodesenvolvimento.org/posts/2015/marco/o-que-e-a-avaliacao-de-ciclo-de-vida-acv-de?tag=consumo_consciente>. Acesso em: 20 abr. 2018.

CHAGAS, M.; BONOMI, A.; CAVALETT, O. Ethanol Life Cycle Inventory. p. 19, 2015.

COUTO, N. D.; SILVA, V. B.; MONTEIRO, E.; ROUBOA, A.; BRITO, P. An experimental and numerical study on the Miscanthus gasification by using a pilot scale gasifier. **Renewable Energy**, v. 109, p. 248–261, 2017.

DA COSTA, L. M.; SILVA, M. F. de O. **A indústria química e o setor de fertilizantes**, 2012. . Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/bitstream/1408/2025/1/A_industria_quimica_e_o_setor_de_fertilizantes_P_A.pdf>.

DE SOUZA-SANTOS, M. L. **Solid Fuels Combustion and gasification**. First ed. New York: MARCEL DEKKER, INC., 2004.

DE SOUZA-SANTOS, M. L. **Solid fuels combustion and gasification**. Second ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2010.

DIAS, M. O. de S. **Simulação do processo de produção de etanol a partir do açúcar e do bagaço, visando a integração do processo e a maximização da produção de energia e excedentes do bagaço**. 2008. Universidade de Campinas, 2008.

DIAS, M. O. de S. **Desenvolvimento e otimização de processos de produção de etanol de primeira e segunda geração e eletricidade a partir da cana-de-açúcar**. 2011. Universidade Estadual de Campinas, 2011.

DINCER, I.; BICER, Y. Ammonia. In: SAYIGH, A. (Ed.). **Comprehensive Energy Systems**. Oshawa: Elsevier, 2018. 2p. 1–39.

DION, L. M.; LEFSRUD, M.; ORSAT, V.; CIMON, C. Biomass gasification and syngas combustion for greenhouse CO₂ enrichment. **BioResources**, v. 8, n. 2, p. 1520–1538, 2013.

DOGRU, M.; HOWARTH, C. R.; AKAY, G.; KESKINLER, B.; MALIK, A. A. Gasification of hazelnut shells in a downdraft gasifier. **Energy**, v. 27, n. 5, p. 415–427, 2002.

DU, C.; KULAY, L.; CAVALETT, O.; DIAS, L.; FREIRE, F. Life cycle assessment addressing health effects of particulate matter of mechanical versus manual sugarcane harvesting in Brazil. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 23, n. 4, p. 787–799, 2018.

EFMA. Production of Ammonia. **Best available techniques for pollution prevention and control in the European fertilizer industry**, n. 1, p. 158–194, 2000.

EGENHOFER, C.; SCHREFLER, L. **Final report for a study on composition and drivers of energy prices and costs in energy intensive industries: the case of the chemical industry - ammonia**. Brussels: Centre for European Policy Studies, 2014. .

ENSINAS, A. V. **Integração térmica e otimização termoeconômica aplicadas ao processo industrial de produção de açúcar e etanol a partir da cana-de-açúcar**. 2008. Universidade Estadual de Campinas, 2008.

ESTEVEZ, N. B.; SIGAL, A.; LEIVA, E. P. M.; RODRÍGUEZ, C. R.; CAVALCANTE, F. S. A.; DE LIMA, L. C. Wind and solar hydrogen for the potential production of ammonia in the state of Ceará - Brazil. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 32, p. 9917–9923, 2015.

FAO. World fertilizer trends and outlook to 2020. **World fertilizer trends and outlook to 2020**, p. 35, 2017.

FERREIRA, V. C. M. **Análise da fundamentação da avaliação do ciclo de vida consequencial**. 2012. Universidade de São Paulo, 2012.

FLETCHER, T. H. Gasification fundamentals. In: WANG, T.; STIEGEL, G. (Ed.). **Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies**. Provo: Elsevier, 2017. p. 223–256.

FONT PALMA, C. Modelling of tar formation and evolution for biomass gasification: A review. **Applied Energy**, v. 111, p. 129–141, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.04.082>>.

FRANCO, J. A. M.; SARAIVA NETO, A. Produção de fertilizantes nitrogenados e suprimento de matéria-prima. In: YAMADA, T.; ABDALLA, S. R. S.; VITTI, G. C. (Ed.). **Nitrogênio e Enxofre na Agricultura Brasileira**. Piracicaba: IPNI, 2007. p. 127–161.

FRATTINI, D.; CINTI, G.; BIDINI, G.; DESIDERI, U.; CIOFFI, R.; JANNELLI, E. A system approach in energy evaluation of different renewable energies sources integration in ammonia production plants. **Renewable Energy**, v. 99, p. 472–482, 2016.

GARAGOUNIS, I.; KYRIAKOU, V.; SKODRA, A.; VASILEIOU, E.; STOUKIDES, M. Electrochemical synthesis of ammonia in solid electrolyte cells. **Frontiers in Energy Research**, v. 2, n. JAN, p. 1–10, 2014.

GILBERT, P.; ALEXANDER, S.; THORNLEY, P.; BRAMMER, J. Assessing economically viable carbon reductions for the production of ammonia from biomass gasification. **Journal of Cleaner Production**, v. 64, n. February, p. 581–589, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.011>>.

GILBERT, P.; THORNLEY, P. Energy and carbon balance of ammonia production from biomass gasification. (A. Bridgwater, Ed.) In: BIOTEN, Birmingham. **Anais...** Birmingham: CPL Press, 2010.

GOLDEMBERG, J. A estratégia de São Paulo para o etanol. In: CORTEZ, L. A. B. (Ed.). **Bioetanol de cana-de-açúcar:P&D para produtividade e sustentabilidade**. 1º ed. São Paulo: Edgar Blücher LTDA, 2010. p. 954.

GÓMEZ-BAREA, A.; LECKNER, B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 36, n. 4, p. 444–509, 2010.

GÓMEZ, E. O.; DE SOUZA, R. T. G.; ROCHA, G. J. de M.; DE ALMEIDA, E.; CORTEZ, L. A. B. A palha de cana-de-açúcar como matéria-prima para processos de segunda geração. In: CORTEZ, L. A. B. (Ed.). **Bioetanol de cana-de-açúcar:P&D para produtividade e sustentabilidade**. 1º ed. São Paulo: Edgar Blücher LTDA, 2010. p. 954.

GRIFFIN, D. W.; SCHULTZ, M. A. Fuel and Chemical products from biomass syngas: a comparison of gas fermentation to thermochemical conversion routes. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, v. 31, n. 2, p. 219–224, 2012.

GUNADY, M. G. A.; BISWAS, W.; SOLAH, V. A.; JAMES, A. P. Evaluating the global warming potential of the fresh produce supply chain for strawberries, romaine/cos lettuces (*Lactuca sativa*), and button mushrooms (*Agaricus bisporus*) in Western Australia using life cycle assessment (LCA). **Journal of Cleaner Production**, v. 28, p. 81–87, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2011.12.031>>.

HIGMAN, C.; BURG, M. van der. **Gasification**. Second ed. Burlington: Elsevier Inc., 2008.

HISCHIER, R. .; WEIDEMA, B. .; ALTHAUS, H.-J. .; BAUER, C. .; DOKA, G. .; DONES, R. .; FRISCHKNECHT, R. .; HELLWEG, S. .; HUMBERT, S. .; JUNGBLUTH, N. .; AL, E. **Implementation of Life Cycle Assessment Methods**. [s.l: s.n.].

HOSSAIN, M. Z.; CHARPENTIER, P. A. Hydrogen production by gasification of biomass and opportunity fuels. **Compendium of Hydrogen Energy**, p. 137–175, 2015.

IFA. **Fertilizer Outlook 2017-2021. Production & International Trade and Agriculture Services**. Marrakech: IFA, 2017. .

IFDC/UNIDO. **Fertilizer Manual.pdf**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1992.

JUNGBLUTH, N.; CHUDACOFF, M.; DAURIAT, A.; DINKEL, F.; DOKA, G.; FAIST EMMENEGGER, M GNANSOUNOU, E.; KLJUN, N.; SCHLEISS, K.; SPIELMANN, M.; STETTLER, C.; SUTTER, J. Life Cycle inventories of Bioenergy. Ecoinvent Report n.17. 2007.

KAMIN, Z.; BONO, A.; LEONG, L. Y. Simulation and Optimization of the Utilization of Triethylene Glycol in a Natural Gas Dehydration Process. **Chemical Product and Process Modeling**, v. 12, n. 4, p. 1–9, 2017.

KONG, X.; ZHONG, W.; DU, W.; QIAN, F. Three stage equilibrium model for coal gasification in entrained flow gasifiers based on aspen plus. **Chinese Journal of Chemical Engineering**, v. 21, n. 1, p. 79–84, 2013.

KUMAR, S.; SHUKLA, S. K. A Review on Recent Gasification Methods for Biomethane Gas Production. **International Journal of Energy Engineering**, v. 6, p. 32–43, 2016.

LI, X.; LI, J.; YANG, B. Design and control of the cryogenic distillation process for purification of synthetic natural gas from methanation of coke oven gas. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 53, n. 50, p. 19583–19593, 2014.

LORA, E. E. S.; ANDRADE, R. V.; ÁNGEL, J. D. M.; LEITE, M. A. H.; ROCHA, M. H.; DE SALES, C. A. V. B.; MENDOZA, M. A. G.; CORAL, D. O. Gaseificação e pirólise para a conversão da biomassa em eletricidade e biocombustíveis. In: LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. (Ed.). **Biocombustíveis**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2012. p. 588.

LUO, L.; VAN DER VOET, E.; HUPPES, G.; UDO DE HAES, H. A. Allocation issues in LCA methodology: A case study of corn stover-based fuel ethanol. **International Journal of Life Cycle Assessment**, v. 14, n. 6, p. 529–539, 2009.

MARINUSSEN, M.; KOOL, A.; BLONK, H. LCI data for the calculation tool Feedprint for greenhouse gas emissions of feed production and utilization Cultivation oil seeds and oil fruits it. 2012.

MARTINHO, H. M. **Avaliação da efetividade de arranjos tecnológicos e processuais na melhoria do desempenho ambiental da produção de fosfato bicálcico**. 2014. Universidade de São Paulo, 2014.

MAVUKWANA, A.; JALAMA, K.; NTULI, F.; HARDING, K. Simulation of Sugarcane Bagasse Gasification Using Aspen Plus. **International Conference on Chemical and Environmental Engineering ICCEE**, p. 70–74, 2013. Disponível em: <papers3://publication/uuid/450B2C87-B535-4E07-A91F-4BCF0991810F>.

MENG, X. **Biomass gasification: the understanding of sulfur, tar, and char reaction in fluidized bed gasifiers**. 2012. Delft University of Technology, 2012.

MESA-PÉREZ, J. M.; ROCHA, J. D.; BARBOSA-CORTEZ, L. A.; PENEDO-MEDINA, M.; LUENGO, C. A.; CASCAROSA, E. Fast oxidative pyrolysis of sugar cane straw in a fluidized bed reactor. **Applied Thermal Engineering**, v. 56, n. 1–2, p. 167–175, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2013.03.017>>.

MOKHENA, T. C.; MOCHANE, M. J.; MOTAUNG, T. E.; LINGANISO, L. Z.; THEKISOE, O. M.; SONGCA, S. P. Sugarcane Bagasse and Cellulose Polymer Composites. **Sugarcane - Technology and Research**, 2018.

MØLLER, C. B. **Design and Optimization of an Integrated Biomass Gasification and Solid Oxide Fuel Cell System**. 2010. DTU library, Lyngby, 2010.

MORAIS, E. R.; JUNQUEIRA, T. L.; SAMPAIO, I. L. M.; DIAS, M. O. S.; REZENDE, M. C. A. F.; DE JESUS, C. D. F.; KLEIN, B. C.; GÓMEZ, E. O.; MANTELATTO, P. E.; MACIEL FILHO, R.; BONOMI, A. Biorefinery Alternatives. In: BONOMI, A.; CAVALETT, O.; DA CUNHA, M. P.; LIMA, M. A. (Ed.). **Virtual Biorefinery: An Optimization Strategy for Renewable Carbon Valorization**. 1º ed. Switzerland: Springer, 2016.

MURESAN, M.; CORMOS, C. C.; AGACHI, P. S. Comparative life cycle analysis for gasification-based hydrogen production systems. **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 6, n. 1, 2014.

MYHRE, G.; SHINDELL, D.; BRÉON, F.-M.; COLLINS, W.; FUGLESTVEDT, J.; HUANG, J.; KOCH, D.; LAMARQUE, J.-F.; LEE, D.; MENDOZA, B. Anthropogenic and natural radiative forcing. In: STOCKER, T.F., D. QIN, G.-K. PLATTNER, M. TIGNOR, S.K. ALLEN, J. BOSCHUNG, A. NAUELS, Y. XIA, V. B. AND P. M. M. (Ed.). **Climate change 2013: the physical science basis. Contribution of working group i to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change**. Cambridge: Cambridge university press, 2013. 423p. 658–740.

OLIVEIRA, F. M. V.; PINHEIRO, I. O.; SOUTO-MAIOR, A. M.; MARTIN, C.; GONÇALVES, A. R.; ROCHA, G. J. M. Industrial-scale steam explosion pretreatment of sugarcane straw for enzymatic hydrolysis of cellulose for production of second generation ethanol and value-added products. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 168–173, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.biortech.2012.12.030>>.

PARVEZ, A. M.; MUJTABA, I. M.; HALL, P.; LESTER, E. H.; WU, T. Synthesis of Bio-Dimethyl Ether Based on Carbon Dioxide-Enhanced Gasification of Biomass: Process Simulation Using Aspen Plus. **Energy Technology**, v. 4, n. 4, p. 526–535, 2016.

PATRA, T. K.; SHETH, P. N. Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 583–593, 2015.

- Química Nova Interativa - SBQ**. Disponível em: <<https://goo.gl/863jvn>>. Acesso em: 14 jun. 2018.
- RAFIQUL, I.; WEBER, C.; LEHMANN, B.; VOSS, A. Energy efficiency improvements in ammonia production - Perspectives and uncertainties. **Energy**, v. 30, n. 13, p. 2487–2504, 2005.
- RAJVANSHI, A. Biomass gasification. **Energy**, v. II, n. 4, p. 1–21, 1986.
- RAMZAN, N.; ATHAR, M.; BEGUM, S.; AHMAD, S. W.; NAVEED, S. Simulation of circulating fluidized bed gasification for characteristic study of pakistani coal. **Polish Journal of Chemical Technology**, v. 17, n. 1, p. 66–78, 2015.
- RANZI, E.; DEBIAGI, P. E. A.; FRASSOLDATI, A. Mathematical Modeling of Fast Biomass Pyrolysis and Bio-Oil Formation. Note II: Secondary Gas-Phase Reactions and Bio-Oil Formation. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 4, p. 2882–2896, 2017a.
- RANZI, E.; DEBIAGI, P. E. A.; FRASSOLDATI, A. Mathematical Modeling of Fast Biomass Pyrolysis and Bio-Oil Formation. Note I: Kinetic Mechanism of Biomass Pyrolysis. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 5, n. 4, p. 2867–2881, 2017b.
- REED, T. B.; DAS, A. Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems. n. March, 1988. Disponível em: <<http://www.osti.gov/servlets/purl/5206099/>>.
- REZAIYAN, J.; CHEREMISINOFF, N. P. **Gasifications Technologies**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, 2005.
- RIEHL, R.; SHAHATEET, C.; SOUZA, L.; KARAM, D. Biomass Gasification Unit Using Sugar Cane Bagasse for Power Generation. p. 222–227, 2012.
- RODDY, D. J. A syngas network for reducing industrial carbon footprint and energy use. **Applied Thermal Engineering**, v. 53, n. 2, p. 299–304, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2012.02.032>>.
- RUEDA-ORDÓÑEZ, Y. J.; TANNOUS, K. Isoconversional kinetic study of the thermal decomposition of sugarcane straw for thermal conversion processes. **Bioresource Technology**, v. 196, n. 11241, p. 1–14, 2015.
- SAHOO, A.; RAM, D. K. Gasifier performance and energy analysis for fluidized bed gasification of sugarcane bagasse. **Energy**, v. 90, p. 1420–1425, 2015.
- SALINA, F. H. **Simulação e análise energética da pirólise rápida da palha da cana-de-açúcar**. 2018. UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC, 2018.
- SILVA, G. **MSU extension agriculture**. Disponível em: <<https://www.canr.msu.edu/news/feeding-the-world-in-2050-and-beyond-part-1>>. Acesso em: 5 fev. 2019.
- SILVA, G. A. **Fundamentos da Proteção Ambiental e Segurança de Processos Industriais**. São Paulo: Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. Universidade de São Paulo, 2012. .
- SILVA, G. A.; KULAY, L. Avaliação do ciclo de vida. In: VILELA JR, A.; DEMAJOROVIC, J. (Ed.). **Modelos e ferramentas de Gestão Ambiental: Desafios e perspectivas para as organizações**. 1ª ed. São Paulo: Senac, 2006. p. 325–348.

SILVA, G. A.; KULAY, L. Avaliação do Ciclo de Vida: um método sistêmico e quantitativo para determinação do desempenho ambiental de atividades antrópicas. In: VILELA JR., A.; DEMAJOROVIC, J. (Ed.). **Modelos e Ferramentas de Gestão Ambiental: Desafios e perspectivas para as organizações**. 4^a ed. São Paulo: Editora Senac, 2019. p. 257–290.

SILVEIRA, M. L.; KOHMANN, M. M. Maintaining soil fertility and health for sustainable pastures. In: ROUQUETT JR, M.; AIKEN, G. E. (Ed.). **Management Strategies for Sustainable Cattle Production in Southern Pastures**. First ed. Chennai: Elsevier Inc., 2020. p. 35–58.

SINGH, L.; KALIA, V. C. (ed.). **Waste Biomass Management – A Holistic Approach**. Cham: Springer, 2017.

SINGH, V.; DINCER, I.; ROSEN, M. A. Life Cycle Assessment of Ammonia Production Methods. In: DINCER, I.; COLPAN, C. O.; KIZILKAN, O. (Ed.). **Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions**. San Diego: Elsevier, 2017. p. 935–959.

STEWART, W. M.; ROBERTS, T. L. Food security and the role of fertilizer in supporting it. **Procedia Engineering**, v. 46, p. 76–82, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2012.09.448>>.

STEYNBERG, A.; DRY, M. **Fischer-Tropsch Technology**. Amsterdam: Elsevier, 2004.

SUGAWARA, E. T. **Comparação dos desempenhos ambientais do B5 etílico de soja e de óleo diesel, por meio da avaliação do ciclo de vida (ACV)**. 2012. Universidade de São Paulo, 2012.

SUN, L.; SMITH, R. Rectisol wash process simulation and analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 39, p. 321–328, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.05.049>>.

SUWATTHIKUL, A.; LIMPRACHAYA, S.; KITTISUPAKORN, P.; MUJTABA, I. M. Simulation of steam gasification in a fluidized bed reactor with energy self-sufficient condition. **Energies**, v. 10, n. 3, p. 1–15, 2017.

SZCZERBOWSKI, D.; PITARELO, A. P.; ZANDONÁ FILHO, A.; RAMOS, L. P. Sugarcane biomass for biorefineries: Comparative composition of carbohydrate and non-carbohydrate components of bagasse and straw. **Carbohydrate Polymers**, v. 114, p. 95–101, 2014.

TWIGG, M. V.; DUPONT, V. Hydrogen production from fossil fuel and biomass feedstocks. In: BASILE, A.; IULIANELLI, A. (Ed.). **Advances in Hydrogen Production, Storage and Distribution**. First ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2014. p. 43–84.

U.S. Geological Survey. Disponível em: <<https://s3-us-west-2.amazonaws.com/prd-wret/assets/palladium/production/mineral-pubs/nitrogen/mcs-2011-nitro.pdf>>. Acesso em: 15 jul. 2018.

UnicaData. Disponível em: <<http://unicadata.com.br/historico-de-producao-e-moagem.php?idMn=32&tipoHistorico=4&acao=visualizar&idTabela=2334&safr=2018%2F2019&es tado=RS%2CSC%2CPR%2CSP%2CRJ%2CMG%2CES%2CMS%2CMT%2CGO%2CDF%2CBA%2CSE%2CAL%2CPE%2CPB%2CRN%2CCE%2CPI%2CMA%2CTO%2CPA%2CAP%2CRO>>. Acesso em: 1 out. 2019.

WANG, Y.; KINOSHITA, C. M. Kinetic model of biomass gasification. **Solar Energy**, v. 51, n. 1, p. 19–25, 1993.

WIBISONO, A. M. **Circulating fluidized bed of biomass gasification : Product compound prediction by application of a constrained equilibrium model** *Circulating fluidized bed of biomass gasification* : 2016. Delft University of Technology, 2016.

WOOLEY, R. J.; PUTSCHE, V. **Development of an Aspen Plus Physical Property Database for biofuels components**. Colorado: NREL, 1996. .

XIE, C. **Modeling the performance and emissions of integrated gasification combined cycle based Luri Ammonia Synthesis System**. 2001. North Carolina State University, 2001.

YOU, S.; OK, Y. S.; TSANG, D. C. W.; KWON, E. E.; WANG, C. H. Towards practical application of gasification: a critical review from syngas and biochar perspectives. **Critical Reviews in Environmental Science and Technology**, v. 48, n. 22–24, p. 1165–1213, 2018.

APÊNDICE A

RESULTADO SIMULAÇÃO DO TRATAMENTO E SÍNTESE DE NH₃ NO ASPEN PLUS

A2. Dados dos blocos de Processo do C1

BLOCK: ABSGLYC MODEL: SEP2

 INLET STREAMS: SYNGAS S12
 OUTLET STREAMS: SYNSECO TEGH2O
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	5660.45	5660.45	0.00000
MASS(KG/HR)	391656.	391656.	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.134407E+09	-0.135752E+09	0.990346E-02

*** CO2 EQUIVALENT SUMMARY ***

FEED STREAMS CO2E	4023.26	KG/HR
PRODUCT STREAMS CO2E	4023.26	KG/HR
NET STREAMS CO2E PRODUCTION	0.00000	KG/HR
UTILITIES CO2E PRODUCTION	0.00000	KG/HR
TOTAL CO2E PRODUCTION	0.00000	KG/HR

*** INPUT DATA ***

INLET PRESSURE: MINIMUM OF INLET STREAM PRESSURES

FLASH SPECS FOR STREAM SYNSECO

TWO PHASE TP FLASH	
PRESSURE DROP	BAR 0.0
MAXIMUM NO. ITERATIONS	30
CONVERGENCE TOLERANCE	0.000100000

FLASH SPECS FOR STREAM TEGH2O

TWO PHASE TP FLASH	
PRESSURE DROP	BAR 0.0
MAXIMUM NO. ITERATIONS	30
CONVERGENCE TOLERANCE	0.000100000

SPLIT FRACTION

SUBSTREAM= MIXED

STREAM= SYNSECO CPT= CO2 FRACTION= 1.00000

CO	1.00000
N2	1.00000
O2	1.00000
H2	1.00000
CH4O	0.0
C6H14O4	0.0
NH3	1.00000
CH4	1.00000
H2O	0.55245
H3O+	0.0
OH-	0.0
NH4+	0.0
NH2COO-	0.0
HCO3-	0.0
CO3--	0.0
PROPANE	0.0

*** RESULTS ***

HEAT DUTY CAL/SEC -0.13444E+07

STREAM= SYNSECO SUBSTREAM= MIXED

COMPONENT = CO2	SPLIT FRACTION =	1.00000
COMPONENT = CO	SPLIT FRACTION =	1.00000
COMPONENT = O2	SPLIT FRACTION =	1.00000
COMPONENT = H2	SPLIT FRACTION =	1.00000
COMPONENT = H2O	SPLIT FRACTION =	0.55245

STREAM= TEGH2O SUBSTREAM= MIXED

COMPONENT = C6H14O4	SPLIT FRACTION =	1.00000
COMPONENT = H2O	SPLIT FRACTION =	0.44755

BLOCK: COMP4 MODEL: COMPR

INLET STREAM: 16

OUTLET STREAM: 17

PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	2530.21	2530.21	0.00000
MASS(KG/HR)	111573.	111573.	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.172537E+08	-0.170076E+08	-0.142638E-01

*** INPUT DATA ***

GAS PHASE CALCULATION
 NO FLASH PERFORMED
 ISENTROPIC CENTRIFUGAL COMPRESSOR
 OUTLET PRESSURE BAR 17.0000
 ISENTROPIC EFFICIENCY 1.00000
 MECHANICAL EFFICIENCY 1.00000

*** RESULTS ***

INDICATED HORSEPOWER REQUIREMENT KW 1,030.39
 BRAKE HORSEPOWER REQUIREMENT KW 1,030.39
 NET WORK REQUIRED KW 1,030.39
 POWER LOSSES KW 0.0
 ISENTROPIC HORSEPOWER REQUIREMENT KW 1,030.39
 CALCULATED OUTLET TEMP C 68.3242
 ISENTROPIC TEMPERATURE C 68.3242
 EFFICIENCY (POLYTR/ISENTR) USED 1.00000
 OUTLET VAPOR FRACTION 1.00000
 HEAD DEVELOPED, M-KGF/KG 3,390.19
 MECHANICAL EFFICIENCY USED 1.00000
 INLET HEAT CAPACITY RATIO 1.11898
 INLET VOLUMETRIC FLOW RATE, L/MIN 113,305.
 OUTLET VOLUMETRIC FLOW RATE, L/MIN 70,427.3
 INLET COMPRESSIBILITY FACTOR 1.00000
 OUTLET COMPRESSIBILITY FACTOR 1.00000
 AV. ISENT. VOL. EXPONENT 1.11594
 AV. ISENT. TEMP EXPONENT 1.11594
 AV. ACTUAL VOL. EXPONENT 1.11594
 AV. ACTUAL TEMP EXPONENT 1.11594

BLOCK: COMP5 MODEL: COMPR

 INLET STREAM: S27
 OUTLET STREAM: S29
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	33580.3	33580.3	0.00000
MASS(KG/HR)	0.148077E+07	0.148077E+07	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.228989E+09	-0.225723E+09	-0.142633E-01

*** INPUT DATA ***

GAS PHASE CALCULATION
 NO FLASH PERFORMED
 ISENTROPIC CENTRIFUGAL COMPRESSOR
 OUTLET PRESSURE BAR 17.0000
 ISENTROPIC EFFICIENCY 1.00000
 MECHANICAL EFFICIENCY 1.00000

*** RESULTS ***

INDICATED HORSEPOWER REQUIREMENT KW	13,674.7
BRAKE HORSEPOWER REQUIREMENT KW	13,674.7
NET WORK REQUIRED KW	13,674.7
POWER LOSSES KW	0.0
ISENTROPIC HORSEPOWER REQUIREMENT KW	13,674.7
CALCULATED OUTLET TEMP C	68.3150
ISENTROPIC TEMPERATURE C	68.3150
EFFICIENCY (POLYTR/ISENTR) USED	1.00000
OUTLET VAPOR FRACTION	1.00000
HEAD DEVELOPED, M-KGF/KG	3,390.08
MECHANICAL EFFICIENCY USED	1.00000
INLET HEAT CAPACITY RATIO	1.11898
INLET VOLUMETRIC FLOW RATE, L/MIN	1,503,710.
OUTLET VOLUMETRIC FLOW RATE, L/MIN	934,668.
INLET COMPRESSIBILITY FACTOR	1.00000
OUTLET COMPRESSIBILITY FACTOR	1.00000
AV. ISENT. VOL. EXPONENT	1.11594
AV. ISENT. TEMP EXPONENT	1.11594
AV. ACTUAL VOL. EXPONENT	1.11594
AV. ACTUAL TEMP EXPONENT	1.11594

BLOCK: COMPR1 MODEL: COMPR

 INLET STREAM: 1
 OUTLET STREAM: 2
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	4659.22	4659.22	0.00000
MASS(KG/HR)	205455.	205455.	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.317719E+08	-0.313187E+08	-0.142633E-01

*** INPUT DATA ***

GAS PHASE CALCULATION
 NO FLASH PERFORMED

ISENTROPIC CENTRIFUGAL COMPRESSOR

OUTLET PRESSURE BAR	17.0000
ISENTROPIC EFFICIENCY	1.00000
MECHANICAL EFFICIENCY	1.00000

*** RESULTS ***

INDICATED HORSEPOWER REQUIREMENT KW	1,897.34
BRAKE HORSEPOWER REQUIREMENT KW	1,897.34
NET WORK REQUIRED KW	1,897.34
POWER LOSSES KW	0.0
ISENTROPIC HORSEPOWER REQUIREMENT KW	1,897.34
CALCULATED OUTLET TEMP C	68.3150
ISENTROPIC TEMPERATURE C	68.3150
EFFICIENCY (POLYTR/ISENTR) USED	1.00000
OUTLET VAPOR FRACTION	1.00000
HEAD DEVELOPED, M-KGF/KG	3,390.08
MECHANICAL EFFICIENCY USED	1.00000
INLET HEAT CAPACITY RATIO	1.11898
INLET VOLUMETRIC FLOW RATE , L/MIN	208,638.
OUTLET VOLUMETRIC FLOW RATE, L/MIN	129,684.
INLET COMPRESSIBILITY FACTOR	1.00000
OUTLET COMPRESSIBILITY FACTOR	1.00000
AV. ISENT. VOL. EXPONENT	1.11594
AV. ISENT. TEMP EXPONENT	1.11594
AV. ACTUAL VOL. EXPONENT	1.11594
AV. ACTUAL TEMP EXPONENT	1.11594

BLOCK: COMPR3 MODEL: COMPR

 INLET STREAM: 11
 OUTLET STREAM: 12
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	108244.	108244.	0.00000
MASS(KG/HR)	0.477320E+07	0.477320E+07	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.738135E+09	-0.727607E+09	-0.142634E-01

*** INPUT DATA ***

GAS PHASE CALCULATION
 NO FLASH PERFORMED
 ISENTROPIC CENTRIFUGAL COMPRESSOR
 OUTLET PRESSURE BAR 17.0000

ISENTROPIC EFFICIENCY	1.00000
MECHANICAL EFFICIENCY	1.00000

*** RESULTS ***

INDICATED HORSEPOWER REQUIREMENT KW	44,079.9
BRAKE HORSEPOWER REQUIREMENT KW	44,079.9
NET WORK REQUIRED KW	44,079.9
POWER LOSSES KW	0.0
ISENTROPIC HORSEPOWER REQUIREMENT KW	44,079.9
CALCULATED OUTLET TEMP C	68.3156
ISENTROPIC TEMPERATURE C	68.3156
EFFICIENCY (POLYTR/ISENTR) USED	1.00000
OUTLET VAPOR FRACTION	1.00000
HEAD DEVELOPED, M-KGF/KG	3,390.10
MECHANICAL EFFICIENCY USED	1.00000
INLET HEAT CAPACITY RATIO	1.11898
INLET VOLUMETRIC FLOW RATE, L/MIN	4,847,150.
OUTLET VOLUMETRIC FLOW RATE, L/MIN	3,012,870.
INLET COMPRESSIBILITY FACTOR	1.00000
OUTLET COMPRESSIBILITY FACTOR	1.00000
AV. ISENT. VOL. EXPONENT	1.11594
AV. ISENT. TEMP EXPONENT	1.11594
AV. ACTUAL VOL. EXPONENT	1.11594
AV. ACTUAL TEMP EXPONENT	1.11594

BLOCK: CONDI MODEL: HEATER

 INLET STREAM: 2
 OUTLET STREAM: 3
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.	
TOTAL BALANCE				
MOLE(KMOL/HR)	4659.22	4659.22	0.00000	
MASS(KG/HR)	205455.	205455.	0.00000	
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.313187E+08	-0.356881E+08	0.122433	

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE PV FLASH		
PRESSURE DROP	BAR	0.0
VAPOR FRACTION		0.0
MAXIMUM NO. ITERATIONS		30
CONVERGENCE TOLERANCE		0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE	C	49.593
OUTLET PRESSURE	BAR	17.000
HEAT DUTY	CAL/SEC	-0.43694E+07
OUTLET VAPOR FRACTION		0.0000

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
PROPANE	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

BLOCK: COND2 MODEL: HEATER

 INLET STREAM: 7
 OUTLET STREAM: 8
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	496.445	496.445	0.00000
MASS(KG/HR)	21891.5	21891.5	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.333705E+07	-0.380261E+07	0.122433

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE PV FLASH		
PRESSURE DROP	BAR	0.0
VAPOR FRACTION		0.0
MAXIMUM NO. ITERATIONS		30
CONVERGENCE TOLERANCE		0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE	C	49.593
OUTLET PRESSURE	BAR	17.000
HEAT DUTY	CAL/SEC	-0.46557E+06
OUTLET VAPOR FRACTION		0.0000

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
------	------	------	------	------

PROPANE 1.0000 1.0000 1.0000 0.99999

BLOCK: COND3 MODEL: HEATER

 INLET STREAM: 12
 OUTLET STREAM: 13
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	108244.	108244.	0.00000
MASS(KG/HR)	0.477320E+07	0.477320E+07	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.727607E+09	-0.829119E+09	0.122434

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE PV FLASH
 PRESSURE DROP BAR 0.0
 VAPOR FRACTION 0.0
 MAXIMUM NO. ITERATIONS 30
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE C 49.593
 OUTLET PRESSURE BAR 17.000
 HEAT DUTY CAL/SEC -0.10151E+09
 OUTLET VAPOR FRACTION 0.0000

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
PROPANE	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

BLOCK: COND4 MODEL: HEATER

 INLET STREAM: 17
 OUTLET STREAM: 18
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	2530.21	2530.21	0.00000

MASS(KG/HR)	111573.	111573.	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.170076E+08	-0.193806E+08	0.122440

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE PV FLASH			
PRESSURE DROP	BAR		0.0
VAPOR FRACTION			0.0
MAXIMUM NO. ITERATIONS			30
CONVERGENCE TOLERANCE			0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE	C	49.593
OUTLET PRESSURE	BAR	17.000
HEAT DUTY	CAL/SEC	-0.23730E+07
OUTLET VAPOR FRACTION		0.0000

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
PROPANE	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

BLOCK: COND5 MODEL: HEATER

 INLET STREAM: S29
 OUTLET STREAM: S33
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	33580.3	33580.3	0.00000
MASS(KG/HR)	0.148077E+07	0.148077E+07	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.225723E+09	-0.257215E+09	0.122433

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE PV FLASH			
PRESSURE DROP	BAR		0.0
VAPOR FRACTION			0.0
MAXIMUM NO. ITERATIONS			30
CONVERGENCE TOLERANCE			0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE	C	49.593
OUTLET PRESSURE	BAR	17.000
HEAT DUTY	CAL/SEC	-0.31492E+08
OUTLET VAPOR FRACTION		0.0000

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
PROPANE	1.0000	1.0000	1.0000	1.0000

BLOCK: CRIOG MODEL: RADFRAC

 INLETS - S8 STAGE 5
 OUTLETS - S34 STAGE 1
 S35 STAGE 30
 S59 STAGE 1
 S44 STAGE 30

PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	992.641	992.641	0.00000
MASS(KG/HR)	27836.1	27836.1	0.130693E-15
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.121443E+07	-0.121443E+07	0.211732E-05

**** INPUT DATA ****

**** INPUT PARAMETERS ****

NUMBER OF STAGES	30
ALGORITHM OPTION	NONIDEAL
ABSORBER OPTION	NO
INITIALIZATION OPTION	STANDARD
HYDRAULIC PARAMETER CALCULATIONS	NO
INSIDE LOOP CONVERGENCE METHOD	BROYDEN
DESIGN SPECIFICATION METHOD	NESTED
MAXIMUM NO. OF OUTSIDE LOOP ITERATIONS	25
MAXIMUM NO. OF INSIDE LOOP ITERATIONS	10
MAXIMUM NUMBER OF FLASH ITERATIONS	30
FLASH TOLERANCE	0.000100000
OUTSIDE LOOP CONVERGENCE TOLERANCE	0.000100000

**** COL-SPECS ****

MOLAR VAPOR DIST / TOTAL DIST		1.00000
MOLAR BOILUP RATIO		300.000
MOLAR DISTILLATE RATE	KMOL/HR	903.000

**** PROFILES ****

P-SPEC	STAGE 1 PRES, BAR	33.0000
--------	-------------------	---------

**** RESULTS ****

*** COMPONENT SPLIT FRACTIONS ***

OUTLET STREAMS

S34 S35

COMPONENT:

CO2	0.0000	1.0000
CO	.13369	.86631
N2	.99784	.21599E-02
O2	.63581E-03	.99936
H2	1.0000	0.0000
CH4O	0.0000	1.0000

*** SUMMARY OF KEY RESULTS ***

TOP STAGE TEMPERATURE	C	-147.474
BOTTOM STAGE TEMPERATURE	C	-140.039
TOP STAGE LIQUID FLOW	KMOL/HR	29,881.8
BOTTOM STAGE LIQUID FLOW	KMOL/HR	89.6414
TOP STAGE VAPOR FLOW	KMOL/HR	903.000
BOILUP VAPOR FLOW	KMOL/HR	26,892.4
MOLAR REFLUX RATIO		33.0917
MOLAR BOILUP RATIO		300.000
CONDENSER DUTY (W/O SUBCOOL)	CAL/SEC	-2,126,850.
REBOILER DUTY	CAL/SEC	2,390,040.

**** MAXIMUM FINAL RELATIVE ERRORS ****

DEW POINT	0.84831E-05	STAGE= 30
BUBBLE POINT	0.33467E-05	STAGE= 30

COMPONENT MASS BALANCE 0.28424E-08 STAGE= 5 COMP=CH4O
 ENERGY BALANCE 0.45579E-03 STAGE= 30

**** PROFILES ****

NOTE REPORTED VALUES FOR STAGE LIQUID AND VAPOR RATES ARE
 THE FLOWS
 FROM THE STAGE INCLUDING ANY SIDE PRODUCT.

STAGE	TEMPERATURE		ENTHALPY		HEAT DUTY
	C	BAR	LIQUID	VAPOR	
1	-147.47	33.000	-1889.1	-1527.8	-.21269+07
2	-147.42	33.000	-2015.0	-1629.7	
4	-147.34	33.000	-2390.2	-1923.9	
5	-147.28	33.000	-2653.2	-2132.7	
6	-147.22	33.000	-2951.5	-2371.3	
8	-147.04	33.000	-3814.3	-3083.0	
9	-146.91	33.000	-4360.7	-3599.5	
10	-146.73	33.000	-5207.2	-4268.1	
11	-146.52	33.000	-6230.8	-5091.9	
29	-140.73	33.000	-24375.	-24866.	
30	-140.04	33.000	-22812.	-24056.	.23900+07

STAGE	FLOW RATE		FEED RATE		PRODUCT RATE	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	LIQUID VAPOR
1	0.2988E+05	903.0			903.0000	
2	0.3078E+05	0.3078E+05				
4	0.3190E+05	0.3214E+05				
5	0.3709E+05	0.3281E+05	992.6414			
6	0.3867E+05	0.3700E+05				
8	0.4868E+05	0.4142E+05				
9	0.1109E+06	0.4859E+05				
10	0.8839E+05	0.1108E+06				
11	0.7136E+05	0.8830E+05				
29	0.2698E+05	0.2499E+05				
30	89.64	0.2689E+05			89.6414	

**** MASS FLOW PROFILES ****

STAGE	FLOW RATE		FEED RATE		PRODUCT RATE	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	LIQUID VAPOR
1	0.8371E+06	0.2527E+05			.25266+05	

2 0.8623E+06 0.8624E+06
 4 0.8938E+06 0.9004E+06
 5 0.1039E+07 0.9190E+06 .27836+05
 6 0.1083E+07 0.1037E+07
 8 0.1364E+07 0.1160E+07
 9 0.3106E+07 0.1361E+07
 10 0.2476E+07 0.3103E+07
 11 0.1999E+07 0.2474E+07
 29 0.7668E+06 0.7061E+06
 30 2570. 0.7642E+06 2570.1775

**** MOLE-X-PROFILE ****

STAGE	CO2	CO	N2	O2	H2
1	0.12268E-22	0.16439E-01	0.98353	0.24549E-04	0.29520E-05
2	0.68488E-19	0.21496E-01	0.97845	0.56574E-04	0.93147E-07
4	0.21072E-11	0.36062E-01	0.96364	0.29400E-03	0.83123E-07
5	0.11575E-07	0.46324E-01	0.95301	0.66592E-03	0.81443E-07
6	0.11102E-07	0.57996E-01	0.94138	0.61921E-03	0.18679E-09
8	0.88201E-08	0.92404E-01	0.90716	0.43546E-03	0.98238E-15
9	0.38729E-08	0.11701	0.88269	0.29928E-03	0.22522E-17
10	0.48577E-08	0.14838	0.85125	0.37464E-03	0.51584E-20
11	0.60170E-08	0.18633	0.81320	0.46321E-03	0.11818E-22
29	0.17955E-07	0.86758	0.29898E-01	0.10252	0.37228E-70
30	0.47889E-05	0.81271	0.21505E-01	0.16534	0.85572E-73

**** MOLE-X-PROFILE ****

STAGE	CH4O
1	0.90995E-57
2	0.54324E-44
4	0.18646E-18
5	0.10628E-05
6	0.10194E-05
8	0.80995E-06
9	0.35559E-06
10	0.44601E-06
11	0.55246E-06
29	0.14611E-05
30	0.43980E-03

**** MOLE-Y-PROFILE ****

STAGE	CO2	CO	N2	O2	H2
1	0.21184E-26	0.12450E-01	0.98625	0.10443E-04	0.12904E-02
2	0.11908E-22	0.16322E-01	0.98361	0.24135E-04	0.40715E-04
4	0.37023E-15	0.27489E-01	0.97235	0.12595E-03	0.36332E-04
5	0.20492E-11	0.35412E-01	0.96427	0.28619E-03	0.35597E-04
6	0.19815E-11	0.44468E-01	0.95527	0.26700E-03	0.81640E-07
8	0.16117E-11	0.71472E-01	0.92834	0.18958E-03	0.42932E-12

9	0.71974E-12	0.91075E-01	0.90879	0.13120E-03	0.98419E-15
10	0.92287E-12	0.11645	0.88339	0.16573E-03	0.22540E-17
11	0.11742E-11	0.14770	0.85209	0.20718E-03	0.51636E-20
29	0.70936E-11	0.89823	0.40415E-01	0.61355E-01	0.16257E-67
30	0.20517E-08	0.86776	0.29926E-01	0.10231	0.37352E-70

**** MOLE-Y-PROFILE ****

STAGE	CH4O
1	0.14523E-69
2	0.88326E-57
4	0.31168E-31
5	0.18133E-18
6	0.17771E-18
8	0.15035E-18
9	0.69049E-19
10	0.91851E-19
11	0.12221E-18
29	0.21150E-17
30	0.79053E-15

**** K-VALUES ****

STAGE	CO2	CO	N2	O2	H2
1	0.17266E-03	0.75734	1.0028	0.42538	437.13
2	0.17386E-03	0.75932	1.0053	0.42660	437.13
4	0.17567E-03	0.76226	1.0090	0.42842	437.13
5	0.17701E-03	0.76443	1.0118	0.42976	437.13
6	0.17843E-03	0.76673	1.0147	0.43118	437.13
8	0.18265E-03	0.77347	1.0233	0.43535	437.13
9	0.18574E-03	0.77835	1.0296	0.43837	437.13
10	0.18985E-03	0.78477	1.0378	0.44235	437.13
11	0.19499E-03	0.79267	1.0478	0.44724	437.13
29	0.39444E-03	1.0353	1.3518	0.59842	437.13
30	0.42746E-03	1.0678	1.3917	0.61872	437.13

**** K-VALUES ****

STAGE	CH4O
1	0.15956E-12
2	0.16254E-12
4	0.16707E-12
5	0.17049E-12
6	0.17416E-12
8	0.18534E-12
9	0.19380E-12
10	0.20544E-12
11	0.22056E-12
29	0.14389E-11
30	0.17822E-11

```

**** MASS-X-PROFILE ****
STAGE CO2 CO N2 O2 H2
  1 0.19274E-22 0.16438E-01 0.98353 0.28041E-04 0.21243E-06
  2 0.10760E-18 0.21494E-01 0.97844 0.64622E-04 0.67029E-08
  4 0.33104E-11 0.36057E-01 0.96361 0.33581E-03 0.59814E-08
  5 0.18183E-07 0.46315E-01 0.95292 0.76059E-03 0.58602E-08
  6 0.17440E-07 0.57985E-01 0.94131 0.70725E-03 0.13441E-10
  8 0.13856E-07 0.92389E-01 0.90711 0.49738E-03 0.70689E-16
  9 0.60842E-08 0.11699 0.88267 0.34185E-03 0.16206E-18
 10 0.76313E-08 0.14836 0.85121 0.42793E-03 0.37119E-21
 11 0.94525E-08 0.18631 0.81316 0.52908E-03 0.85040E-24
 29 0.27805E-07 0.85510 0.29471E-01 0.11543 0.26407E-71
 30 0.73508E-05 0.79396 0.21011E-01 0.18453 0.60165E-74

```

```

**** MASS-X-PROFILE ****
STAGE CH4O
  1 0.10408E-56
  2 0.62136E-44
  4 0.21327E-18
  5 0.12156E-05
  6 0.11659E-05
  8 0.92639E-06
  9 0.40672E-06
 10 0.51014E-06
 11 0.63188E-06
 29 0.16474E-05
 30 0.49150E-03

```

```

**** MASS-Y-PROFILE ****
STAGE CO2 CO N2 O2 H2
  1 0.33320E-26 0.12464E-01 0.98743 0.11942E-04 0.92966E-04
  2 0.18709E-22 0.16321E-01 0.98365 0.27569E-04 0.29300E-05
  4 0.58165E-15 0.27486E-01 0.97237 0.14388E-03 0.26146E-05
  5 0.32194E-11 0.35408E-01 0.96426 0.32691E-03 0.25616E-05
  6 0.31128E-11 0.44461E-01 0.95523 0.30498E-03 0.58747E-08
  8 0.25319E-11 0.71463E-01 0.92832 0.21655E-03 0.30894E-13
  9 0.11307E-11 0.91064E-01 0.90879 0.14986E-03 0.70823E-16
 10 0.14498E-11 0.11643 0.88338 0.18931E-03 0.16220E-18
 11 0.18447E-11 0.14769 0.85208 0.23665E-03 0.37157E-21
 29 0.11049E-10 0.89045 0.40069E-01 0.69484E-01 0.11599E-68
 30 0.31774E-08 0.85530 0.29499E-01 0.11520 0.26496E-71

```

```

**** MASS-Y-PROFILE ****
STAGE CH4O
  1 0.16631E-69
  2 0.10103E-56

```

4 0.35651E-31
 5 0.20740E-18
 6 0.20326E-18
 8 0.17197E-18
 9 0.78978E-19
 10 0.10506E-18
 11 0.13978E-18
 29 0.23985E-17
 30 0.89133E-15

BLOCK: EVAP1 MODEL: HEATER

 INLET STREAM: 4
 INLET HEAT STREAM: S26
 OUTLET STREAM: 5
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	4659.22	4659.22	0.00000
MASS(KG/HR)	205455.	205455.	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.317719E+08	-0.317719E+08	0.00000

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE PQ FLASH
 PRESSURE DROP BAR 0.0
 DUTY FROM INLET HEAT STREAM(S) CAL/SEC 3,916,240.
 MAXIMUM NO. ITERATIONS 30
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE C 50.000
 OUTLET PRESSURE BAR 10.000
 OUTLET VAPOR FRACTION 1.0000

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
PROPANE	1.0000	1.0000	1.0000	1.7151

BLOCK: EVAP2 MODEL: HEATER

 INLET STREAM: 9
 INLET HEAT STREAM: S42
 OUTLET STREAM: 10
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	496.445	496.445	0.00000
MASS(KG/HR)	21891.5	21891.5	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.338533E+07	-0.338533E+07	0.137553E-15

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE PQ FLASH

PRESSURE DROP	BAR	0.0
DUTY FROM INLET HEAT STREAM(S)	CAL/SEC	417,279.
MAXIMUM NO. ITERATIONS		30
CONVERGENCE TOLERANCE		0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE	C	50.000
OUTLET PRESSURE	BAR	10.000
OUTLET VAPOR FRACTION		1.0000

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
PROPANE	1.0000	1.0000	1.0000	1.7151

BLOCK: EVAP3 MODEL: HEATER

INLET STREAM: 14
 INLET HEAT STREAM: S48
 OUTLET STREAM: 15
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	108244.	108244.	0.00000
MASS(KG/HR)	0.477320E+07	0.477320E+07	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.738135E+09	-0.738135E+09	0.161501E-15

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE PQ FLASH

PRESSURE DROP	BAR	0.0
DUTY FROM INLET HEAT STREAM(S)	CAL/SEC	0.909839+08
MAXIMUM NO. ITERATIONS		30
CONVERGENCE TOLERANCE		0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE	C	50.001
--------------------	---	--------

OUTLET PRESSURE BAR 10.000
 OUTLET VAPOR FRACTION 1.0000

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
PROPANE	1.0000	1.0000	1.0000	1.7151

BLOCK: EVAP5 MODEL: HEATER

 INLET STREAM: S9
 INLET HEAT STREAM: S45
 OUTLET STREAM: S21
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)		33580.3	33580.3 0.00000
MASS(KG/HR)		0.148077E+07	0.148077E+07 0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)		-0.228989E+09	-0.228989E+09 0.130147E-15

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE PQ FLASH
 PRESSURE DROP BAR 0.0
 DUTY FROM INLET HEAT STREAM(S) CAL/SEC 0.282255+08
 MAXIMUM NO. ITERATIONS 30
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE C 50.000
 OUTLET PRESSURE BAR 10.000
 OUTLET VAPOR FRACTION 1.0000

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
PROPANE	1.0000	1.0000	1.0000	1.7151

BLOCK: EXP1 MODEL: VALVE

 INLET STREAM: 3
 OUTLET STREAM: 4
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			

MOLE(KMOL/HR)	4659.22	4659.22	0.00000
MASS(KG/HR)	205455.	205455.	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.356881E+08	-0.356881E+08	0.00000

*** INPUT DATA ***

VALVE OUTLET PRESSURE	BAR	10.0000
VALVE FLOW COEF CALC.		NO

FLASH SPECIFICATIONS:

NPHASE	2	
MAX NUMBER OF ITERATIONS		30
CONVERGENCE TOLERANCE		0.000100000

*** RESULTS ***

VALVE PRESSURE DROP	BAR	7.00000
---------------------	-----	---------

BLOCK: EVAP4 MODEL: HEATER

 INLET STREAM: 19
 INLET HEAT STREAM: S59
 OUTLET STREAM: 20
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	2530.21	2530.21	0.00000
MASS(KG/HR)	111573.	111573.	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.172537E+08	-0.172537E+08	0.00000

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE PQ FLASH			
PRESSURE DROP	BAR	0.0	
DUTY FROM INLET HEAT STREAM(S)	CAL/SEC	2,126,850.	
MAXIMUM NO. ITERATIONS		30	
CONVERGENCE TOLERANCE		0.000100000	

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE	C	50.009
OUTLET PRESSURE	BAR	10.000
OUTLET VAPOR FRACTION		1.0000

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
------	------	------	------	------

FLASH SPECIFICATIONS:

NPHASE 2
 MAX NUMBER OF ITERATIONS 30
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

*** RESULTS ***

VALVE PRESSURE DROP BAR 7.00000

BLOCK: EXP4 MODEL: VALVE

 INLET STREAM: 18
 OUTLET STREAM: 19
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	2530.21	2530.21	0.00000
MASS(KG/HR)	111573.	111573.	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.193806E+08	-0.193806E+08	0.00000

*** INPUT DATA ***

VALVE OUTLET PRESSURE BAR 10.0000
 VALVE FLOW COEF CALC. NO

FLASH SPECIFICATIONS:

NPHASE 2
 MAX NUMBER OF ITERATIONS 30
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

*** RESULTS ***

VALVE PRESSURE DROP BAR 7.00000

BLOCK: EXP5 MODEL: VALVE

 INLET STREAM: S33
 OUTLET STREAM: S9
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	33580.3	33580.3	0.00000
MASS(KG/HR)	0.148077E+07	0.148077E+07	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.257215E+09	-0.257215E+09	0.00000

*** INPUT DATA ***

VALVE OUTLET PRESSURE BAR 10.0000
 VALVE FLOW COEF CALC. NO

FLASH SPECIFICATIONS:

NPHASE 2
 MAX NUMBER OF ITERATIONS 30
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

*** RESULTS ***

VALVE PRESSURE DROP BAR 7.00000

BLOCK: EXPANDER MODEL: FLASH2

 INLET STREAM: EXPIN
 OUTLET VAPOR STREAM: EXPOUT2
 OUTLET LIQUID STREAM: S20
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	639.768	639.768	0.00000
MASS(KG/HR)	11170.4	11170.4	-0.162841E-15
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.262372E+07	-0.262372E+07	-0.281171E-10

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE PQ FLASH
 SPECIFIED PRESSURE BAR 1.00000
 SPECIFIED HEAT DUTY CAL/SEC 0.0
 MAXIMUM NO. ITERATIONS 150
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE C -39.115
 OUTLET PRESSURE BAR 1.0000
 VAPOR FRACTION 0.28510

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
CO	0.54879E-03	0.42960E-05	0.19141E-02	445.56
N2	0.56466E-01	0.39334E-03	0.19707	501.03

O2	0.21974E-06	0.21870E-08	0.76529E-06	349.93
H2	0.13103E-01	0.31854E-05	0.45951E-01	14425.
NH3	0.92988	0.99960	0.75506	0.75537

BLOCK: FORN1 MODEL: RSTOIC

 INLET STREAMS: AR1 GN1
 OUTLET STREAM: GF1
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	GENERATION	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE				
MOLE(KMOL/HR)	31881.2	31881.2	0.00000	0.00000
MASS(KG/HR)	884204.	884204.	-0.131661E-15	
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.137351E+08	-0.114540E+09		0.880084

*** INPUT DATA ***

STOICHIOMETRY MATRIX:

REACTION # 1:
 SUBSTREAM MIXED :
 CO2 1.00 O2 -2.00 CH4 -1.00 H2O 2.00

REACTION CONVERSION SPECS: NUMBER= 1

REACTION # 1:
 SUBSTREAM:MIXED KEY COMP:CH4 CONV FRAC: 0.9500

TWO PHASE TP FLASH
 SPECIFIED TEMPERATURE C 600.000
 SPECIFIED PRESSURE BAR 1.01300
 MAXIMUM NO. ITERATIONS 30
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000
 SIMULTANEOUS REACTIONS
 GENERATE COMBUSTION REACTIONS FOR FEED SPECIES NO

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE C	600.00
OUTLET PRESSURE BAR	1.0130
HEAT DUTY CAL/SEC	-0.10080E+09
VAPOR FRACTION	1.0000

REACTION EXTENTS:

REACTION NUMBER	REACTION EXTENT KMOL/HR
--------------------	-------------------------------

1 2639.2

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)	
CO2	0.82781E-01	0.48637E-01	0.82781E-01	6143.9	
N2	0.72116	0.52405	0.72116	4967.5	
O2	0.26138E-01	0.17202E-01	0.26138E-01	5484.9	
CH4	0.43569E-02	0.38263E-02	0.43569E-02	4110.3	
H2O	0.16556	0.40628	0.16556	1471.0	

BLOCK: FORN2 MODEL: RSTOIC

 INLET STREAMS: AR2 NATGAS2
 OUTLET STREAM: GASFORN2
 OUTLET HEAT STREAM: S28
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	GENERATION	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE				
MOLE(KMOL/HR)	248.669	248.669	0.00000	0.114295E-15
MASS(KG/HR)	6896.68	6896.68		0.263749E-15
ENTHALPY(CAL/SEC)	-107132.	-107132.		0.108665E-14

*** CO2 EQUIVALENT SUMMARY ***

FEED STREAMS CO2E	8690.61	KG/HR
PRODUCT STREAMS CO2E	1340.48	KG/HR
NET STREAMS CO2E PRODUCTION	-7350.13	KG/HR
UTILITIES CO2E PRODUCTION	0.00000	KG/HR
TOTAL CO2E PRODUCTION	-7350.13	KG/HR

*** INPUT DATA ***

STOICHIOMETRY MATRIX:

REACTION # 1:
 SUBSTREAM MIXED :
 CO2 1.00 O2 -2.00 CH4 -1.00 H2O 2.00

REACTION CONVERSION SPECS: NUMBER= 1

REACTION # 1:
 SUBSTREAM:MIXED KEY COMP:CH4 CONV FRAC: 0.9500

TWO PHASE TP FLASH
 SPECIFIED TEMPERATURE C 600.000
 SPECIFIED PRESSURE BAR 1.01300
 MAXIMUM NO. ITERATIONS 30
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000
 SIMULTANEOUS REACTIONS
 GENERATE COMBUSTION REACTIONS FOR FEED SPECIES NO

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE C 600.00
 OUTLET PRESSURE BAR 1.0130
 HEAT DUTY CAL/SEC -0.78626E+06
 VAPOR FRACTION 1.0000

REACTION EXTENTS:

REACTION NUMBER	REACTION EXTENT KMOL/HR
1	20.585

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
CO2	0.82781E-01	0.48637E-01	0.82781E-01	6143.9
N2	0.72116	0.52405	0.72116	4967.5
O2	0.26138E-01	0.17202E-01	0.26138E-01	5484.9
CH4	0.43569E-02	0.38263E-02	0.43569E-02	4110.3
H2O	0.16556	0.40628	0.16556	1471.0

BLOCK: FORN3 MODEL: RSTOIC

 INLET STREAMS: GN4 AR4
 OUTLET STREAM: GF4
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	GENERATION	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE				
MOLE(KMOL/HR)	755.892	755.892	0.00000	-0.300802E-15
MASS(KG/HR)	20964.2	20964.2		-0.173533E-15
ENTHALPY(CAL/SEC)	-325655.	-0.271570E+07		0.880084

*** CO2 EQUIVALENT SUMMARY ***

FEED STREAMS CO2E 26417.3 KG/HR

PRODUCT STREAMS CO2E 4074.73 KG/HR
 NET STREAMS CO2E PRODUCTION -22342.6 KG/HR
 UTILITIES CO2E PRODUCTION 0.00000 KG/HR
 TOTAL CO2E PRODUCTION -22342.6 KG/HR

*** INPUT DATA ***

STOICHIOMETRY MATRIX:

REACTION # 1:
 SUBSTREAM MIXED :
 CO2 1.00 O2 -2.00 CH4 -1.00 H2O 2.00

REACTION CONVERSION SPECS: NUMBER= 1

REACTION # 1:
 SUBSTREAM:MIXED KEY COMP:CH4 CONV FRAC: 0.9500

TWO PHASE TP FLASH
 SPECIFIED TEMPERATURE C 600.000
 SPECIFIED PRESSURE BAR 1.01300
 MAXIMUM NO. ITERATIONS 30
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000
 SIMULTANEOUS REACTIONS
 GENERATE COMBUSTION REACTIONS FOR FEED SPECIES NO

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE C 600.00
 OUTLET PRESSURE BAR 1.0130
 HEAT DUTY CAL/SEC -0.23900E+07
 VAPOR FRACTION 1.0000

REACTION EXTENTS:

REACTION NUMBER	REACTION EXTENT KMOL/HR
1	62.574

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
CO2	0.82781E-01	0.48637E-01	0.82781E-01	6143.9

N2	0.72116	0.52405	0.72116	4967.5
O2	0.26138E-01	0.17202E-01	0.26138E-01	5484.9
CH4	0.43569E-02	0.38263E-02	0.43569E-02	4110.3
H2O	0.16556	0.40628	0.16556	1471.0

BLOCK: L-HEX2 MODEL: HEATX

HOT SIDE:

INLET STREAM: S13
OUTLET STREAM: S5
PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS
COLD SIDE:

INLET STREAM: S4
OUTLET STREAM: S7
PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	10511.7	10511.7	0.00000
MASS(KG/HR)	90653.1	90653.1	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	0.263608E+07	0.263608E+07	0.00000

*** INPUT DATA ***

FLASH SPECS FOR HOT SIDE:

TWO PHASE FLASH
MAXIMUM NO. ITERATIONS 30
CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

FLASH SPECS FOR COLD SIDE:

TWO PHASE FLASH
MAXIMUM NO. ITERATIONS 30
CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

FLOW DIRECTION AND SPECIFICATION:

COUNTERCURRENT HEAT EXCHANGER
SPECIFIED HOT OUTLET TEMP
SPECIFIED VALUE C 200.0000
LMTD CORRECTION FACTOR 1.00000

PRESSURE SPECIFICATION:

HOT SIDE PRESSURE DROP BAR 0.0000
COLD SIDE PRESSURE DROP BAR 0.0000

HEAT TRANSFER COEFFICIENT SPECIFICATION:

HOT LIQUID	COLD LIQUID	CAL/SEC-SQCM-K	0.0203
HOT 2-PHASE	COLD LIQUID	CAL/SEC-SQCM-K	0.0203
HOT VAPOR	COLD LIQUID	CAL/SEC-SQCM-K	0.0203
HOT LIQUID	COLD 2-PHASE	CAL/SEC-SQCM-K	0.0203
HOT 2-PHASE	COLD 2-PHASE	CAL/SEC-SQCM-K	0.0203
HOT VAPOR	COLD 2-PHASE	CAL/SEC-SQCM-K	0.0203
HOT LIQUID	COLD VAPOR	CAL/SEC-SQCM-K	0.0203
HOT 2-PHASE	COLD VAPOR	CAL/SEC-SQCM-K	0.0203
HOT VAPOR	COLD VAPOR	CAL/SEC-SQCM-K	0.0203

*** OVERALL RESULTS ***

STREAMS:

```

-----
S13  ----->|          HOT          |-----> S5
T= 5.5000D+02 |          |          | T= 2.0000D+02
P= 2.5000D+02 |          |          | P= 2.5000D+02
V= 1.0000D+00 |          |          | V= 1.0000D+00
          |          |          |
S7  <-----|          COLD          |<----- S4
T= 3.3895D+02 |          |          | T= 0.0000D+00
P= 2.5000D+02 |          |          | P= 2.5000D+02
V= 1.0000D+00 |          |          | V= 1.0000D+00
-----

```

DUTY AND AREA:

CALCULATED HEAT DUTY	CAL/SEC	3680656.9138
CALCULATED (REQUIRED) AREA	SQM	88.2332
ACTUAL EXCHANGER AREA	SQM	88.2332
PER CENT OVER-DESIGN		0.0000

HEAT TRANSFER COEFFICIENT:

AVERAGE COEFFICIENT (DIRTY)	CAL/SEC-SQCM-K	0.0203
UA (DIRTY)	CAL/SEC-K	17913.0144

LOG-MEAN TEMPERATURE DIFFERENCE:

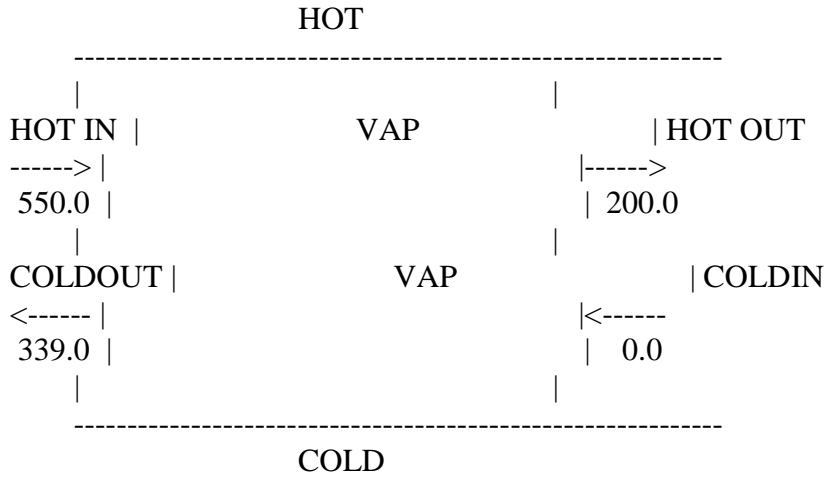
LMTD CORRECTION FACTOR		1.0000
LMTD (CORRECTED)	C	205.4739
NUMBER OF SHELLS IN SERIES		1

PRESSURE DROP:

HOTSIDE, TOTAL	BAR	0.0000
COLD SIDE, TOTAL	BAR	0.0000

*** ZONE RESULTS ***

TEMPERATURE LEAVING EACH ZONE:



ZONE HEAT TRANSFER AND AREA:

ZONE	HEAT DUTY CAL/SEC	AREA SQM	LMTD C	AVERAGE U CAL/SEC-SQCM-K	UA CAL/SEC-K
1	3680656.914	88.2332	205.4739	0.0203	17913.0144

HEATX COLD-TQCU L-HEX2 TQCURV INLET

 PRESSURE PROFILE: CONSTANT2
 PRESSURE DROP: 0.0 BAR
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

```

-----
! DUTY   ! PRES   ! TEMP   ! VFRAC  !
!        !        !        !        !
!        !        !        !        !
!        !        !        !        !
! CAL/SEC ! BAR    ! C      !        !
!        !        !        !        !
!=====!=====!=====!=====!
! 0.0    ! 250.0000 ! 338.9532 ! 1.0000 !
! 1.7527+05 ! 250.0000 ! 323.0018 ! 1.0000 !
! 3.5054+05 ! 250.0000 ! 307.0332 ! 1.0000 !
! 5.2581+05 ! 250.0000 ! 291.0482 ! 1.0000 !
! 7.0108+05 ! 250.0000 ! 275.0476 ! 1.0000 !
!-----+-----+-----+-----!
! 8.7635+05 ! 250.0000 ! 259.0320 ! 1.0000 !
! 1.0516+06 ! 250.0000 ! 243.0017 ! 1.0000 !
! 1.2269+06 ! 250.0000 ! 226.9567 ! 1.0000 !
! 1.4022+06 ! 250.0000 ! 210.8971 ! 1.0000 !
! 1.5774+06 ! 250.0000 ! 194.8222 ! 1.0000 !
  
```

```

!-----+-----+-----+-----!
! 1.7527+06 ! 250.0000 ! 178.7312 ! 1.0000 !
! 1.9280+06 ! 250.0000 ! 162.6230 ! 1.0000 !
! 2.1032+06 ! 250.0000 ! 146.4958 ! 1.0000 !
! 2.2785+06 ! 250.0000 ! 130.3475 ! 1.0000 !
! 2.4538+06 ! 250.0000 ! 114.1755 ! 1.0000 !
!-----+-----+-----+-----!
! 2.6290+06 ! 250.0000 ! 97.9769 ! 1.0000 !
! 2.8043+06 ! 250.0000 ! 81.7479 ! 1.0000 !
! 2.9796+06 ! 250.0000 ! 65.4847 ! 1.0000 !
! 3.1548+06 ! 250.0000 ! 49.1829 ! 1.0000 !
! 3.3301+06 ! 250.0000 ! 32.8379 ! 1.0000 !
!-----+-----+-----+-----!
! 3.5054+06 ! 250.0000 ! 16.4451 ! 1.0000 !
! 3.6807+06 ! 250.0000 ! 2.2129-10 ! 1.0000 !
-----

```

HEATX HOT-TQCUR L-HEX2 TQCURV INLET

```

-----
PRESSURE PROFILE:  CONSTANT2
PRESSURE DROP:    0.0    BAR
PROPERTY OPTION SET:  NRTL  RENON (NRTL) / IDEAL GAS

```

```

-----
! DUTY    ! PRES    ! TEMP    ! VFRAC   !
!         !         !         !         !
!         !         !         !         !
!         !         !         !         !
! CAL/SEC ! BAR     ! C       !         !
!         !         !         !         !
!=====!=====!=====!=====!
! 0.0    ! 250.0000 ! 550.0000 ! 1.0000 !
! 1.7527+05 ! 250.0000 ! 533.8623 ! 1.0000 !
! 3.5054+05 ! 250.0000 ! 517.6700 ! 1.0000 !
! 5.2581+05 ! 250.0000 ! 501.4232 ! 1.0000 !
! 7.0108+05 ! 250.0000 ! 485.1220 ! 1.0000 !
!-----+-----+-----+-----!
! 8.7635+05 ! 250.0000 ! 468.7666 ! 1.0000 !
! 1.0516+06 ! 250.0000 ! 452.3574 ! 1.0000 !
! 1.2269+06 ! 250.0000 ! 435.8947 ! 1.0000 !
! 1.4022+06 ! 250.0000 ! 419.3788 ! 1.0000 !
! 1.5774+06 ! 250.0000 ! 402.8102 ! 1.0000 !
!-----+-----+-----+-----!
! 1.7527+06 ! 250.0000 ! 386.1894 ! 1.0000 !
! 1.9280+06 ! 250.0000 ! 369.5169 ! 1.0000 !
! 2.1032+06 ! 250.0000 ! 352.7931 ! 1.0000 !
! 2.2785+06 ! 250.0000 ! 336.0185 ! 1.0000 !

```

```

! 2.4538+06 ! 250.0000 ! 319.1933 ! 1.0000 !
!-----+-----+-----+-----!
! 2.6290+06 ! 250.0000 ! 302.3178 ! 1.0000 !
! 2.8043+06 ! 250.0000 ! 285.3922 ! 1.0000 !
! 2.9796+06 ! 250.0000 ! 268.4164 ! 1.0000 !
! 3.1548+06 ! 250.0000 ! 251.3900 ! 1.0000 !
! 3.3301+06 ! 250.0000 ! 234.3125 ! 1.0000 !
!-----+-----+-----+-----!
! 3.5054+06 ! 250.0000 ! 217.1829 ! 1.0000 !
! 3.6807+06 ! 250.0000 ! 200.0000 ! 1.0000 !
-----

```

BLOCK: L-MIXER1 MODEL: MIXER

```

-----
INLET STREAMS:   S10   RECICLO   BALAN
OUTLET STREAM:   S14
PROPERTY OPTION SET:  NRTL   RENON (NRTL) / IDEAL GAS

```

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	6780.67	6780.67	0.00000
MASS(KG/HR)	55552.7	55552.7	-0.130974E-15
ENTHALPY(CAL/SEC)	47912.1	47912.1	0.227791E-14

*** INPUT DATA ***

```

TWO PHASE FLASH
MAXIMUM NO. ITERATIONS           30
CONVERGENCE TOLERANCE             0.000100000
OUTLET PRESSURE: MINIMUM OF INLET STREAM PRESSURES

```

BLOCK: L-MIXER2 MODEL: MIXER

```

-----
INLET STREAMS:   EXPOUT2   S22
OUTLET STREAM:   S23
PROPERTY OPTION SET:  NRTL   RENON (NRTL) / IDEAL GAS

```

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	273.869	273.869	0.00000
MASS(KG/HR)	4937.32	4937.32	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-882999.	-882999.	0.131841E-15

*** INPUT DATA ***

```

TWO PHASE FLASH
MAXIMUM NO. ITERATIONS           30

```

CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000
 OUTLET PRESSURE: MINIMUM OF INLET STREAM PRESSURES

BLOCK: L-SPLIT1 MODEL: FSPLIT

 INLET STREAM: S2
 OUTLET STREAMS: S4 PURGA
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	6745.29	6745.29	0.00000
MASS(KG/HR)	54929.1	54929.1	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-723127.	-723127.	0.00000

*** INPUT DATA ***

FRACTION OF FLOW STRM=PURGA FRAC= 0.17500

*** RESULTS ***

STREAM= S4	SPLIT=	0.82500	KEY= 0	STREAM-ORDER= 2
PURGA		0.17500	0	1

BLOCK: L-SPLIT2 MODEL: FSPLIT

 INLET STREAM: S20
 OUTLET STREAMS: NH3LIQ S22
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	457.373	457.373	0.00000
MASS(KG/HR)	7791.29	7791.29	0.116732E-15
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.217590E+07	-0.217590E+07	-0.214008E-15

*** INPUT DATA ***

FRACTION OF FLOW STRM=NH3LIQ FRAC= 0.80000

*** RESULTS ***

STREAM= NH3LIQ	SPLIT=	0.80000	KEY= 0	STREAM-ORDER= 1
S22		0.20000	0	2

BLOCK: N2WASH MODEL: RADFRAC

INLETS - RECTOUT STAGE 20
 S37 STAGE 1
 OUTLETS - GAS STAGE 1
 S8 STAGE 20
 PROPERTY OPTION SET: IDEAL IDEAL LIQUID / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	3425.78	3425.84	-0.173309E-04
MASS(KG/HR)	48554.8	48556.4	-0.342377E-04
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.213305E+07	-0.213362E+07	0.269162E-03

*** CO2 EQUIVALENT SUMMARY ***

FEED STREAMS CO2E	0.188928E-01	KG/HR
PRODUCT STREAMS CO2E	0.188928E-01	KG/HR
NET STREAMS CO2E PRODUCTION	0.212443E-11	KG/HR
UTILITIES CO2E PRODUCTION	0.00000	KG/HR
TOTAL CO2E PRODUCTION	0.212443E-11	KG/HR

 **** INPUT DATA ****

**** INPUT PARAMETERS ****

NUMBER OF STAGES	20
ALGORITHM OPTION	NONIDEAL
ABSORBER OPTION	NO
INITIALIZATION OPTION	STANDARD
HYDRAULIC PARAMETER CALCULATIONS	NO
INSIDE LOOP CONVERGENCE METHOD	BROYDEN
DESIGN SPECIFICATION METHOD	NESTED
MAXIMUM NO. OF OUTSIDE LOOP ITERATIONS	100
MAXIMUM NO. OF INSIDE LOOP ITERATIONS	10
MAXIMUM NUMBER OF FLASH ITERATIONS	30
FLASH TOLERANCE	0.000100000
OUTSIDE LOOP CONVERGENCE TOLERANCE	0.000100000

**** COL-SPECS ****

MOLAR VAPOR DIST / TOTAL DIST	1.00000
CONDENSER DUTY (W/O SUBCOOL) CAL/SEC	0.0
REBOILER DUTY CAL/SEC	0.0

**** PROFILES ****

P-SPEC STAGE 1 PRES, BAR 33.0000

**** RESULTS ****

*** COMPONENT SPLIT FRACTIONS ***

OUTLET STREAMS

GAS S8

COMPONENT:

CO2	0.0000	1.0000
CO	.26394E-01	.97361
N2	.40442	.59558
O2	.54108E-04	.99995
H2	.99936	.63808E-03
CH4O	0.0000	1.0000

*** SUMMARY OF KEY RESULTS ***

TOP STAGE TEMPERATURE	C	-172.248
BOTTOM STAGE TEMPERATURE	C	-160.971
TOP STAGE LIQUID FLOW	KMOL/HR	2,083.65
BOTTOM STAGE LIQUID FLOW	KMOL/HR	992.582
TOP STAGE VAPOR FLOW	KMOL/HR	2,433.20
BOILUP VAPOR FLOW	KMOL/HR	3,560.54
CONDENSER DUTY (W/O SUBCOOL)	CAL/SEC	0.0
REBOILER DUTY	CAL/SEC	0.0

**** MAXIMUM FINAL RELATIVE ERRORS ****

BUBBLE POINT	0.10080E-04	STAGE= 5
COMPONENT MASS BALANCE	0.27506E-05	STAGE= 5 COMP=H2
ENERGY BALANCE	0.40232E-07	STAGE= 20

**** PROFILES ****

NOTE REPORTED VALUES FOR STAGE LIQUID AND VAPOR RATES ARE
THE FLOWS
FROM THE STAGE INCLUDING ANY SIDE PRODUCT.

STAGE	ENTHALPY				HEAT DUTY
	TEMPERATURE		PRESSURE		
	C	BAR	LIQUID	VAPOR	
1	-172.25	33.000	-2570.7	-1360.0	
2	-165.21	33.000	-2395.4	-1332.7	
10	-161.41	33.000	-2287.5	-1320.5	
11	-161.41	33.000	-2289.2	-1321.1	
12	-161.41	33.000	-2292.7	-1322.4	
13	-161.40	33.000	-2299.9	-1325.0	
19	-161.22	33.000	-3341.0	-1701.5	
20	-160.97	33.000	-4402.5	-2095.0	

STAGE	FLOW RATE		FEED RATE		PRODUCT RATE	
	KMOL/HR		KMOL/HR		KMOL/HR	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	LIQUID VAPOR
1	2084.	2433.	1508.5141		2433.2018	
2	2402.	3008.				
10	2658.	3583.				
11	2658.	3583.				
12	2658.	3583.				
13	2658.	3583.				
19	2636.	3574.				
20	992.6	3561.	1917.2697	992.6414		

**** MASS FLOW PROFILES ****

STAGE	FLOW RATE		FEED RATE		PRODUCT RATE	
	KG/HR		KG/HR		KG/HR	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	LIQUID VAPOR
1	0.5828E+05	0.2072E+05	.42234+05			.20720+05
2	0.6721E+05	0.3676E+05				
10	0.7439E+05	0.5286E+05				
11	0.7439E+05	0.5287E+05				
12	0.7439E+05	0.5288E+05				
13	0.7439E+05	0.5288E+05				
19	0.7380E+05	0.5262E+05				
20	0.2783E+05	0.5229E+05		6320.2789	.27836+05	

STAGE	**** MOLE-X-PROFILE ****				
	CO2	CO	N2	O2	H2
1	0.36193E-92	0.53033E-02	0.99298	0.39787E-05	0.17157E-02
2	0.20901E-87	0.50609E-02	0.99355	0.36142E-05	0.13897E-02
10	0.37283E-51	0.49634E-02	0.99387	0.33960E-05	0.11666E-02
11	0.12124E-46	0.50280E-02	0.99380	0.34411E-05	0.11666E-02
12	0.39417E-42	0.51611E-02	0.99367	0.36217E-05	0.11665E-02
13	0.12812E-37	0.54353E-02	0.99339	0.43439E-05	0.11665E-02

19	0.14310E-10	0.44743E-01	0.95023	0.38557E-02	0.11695E-02
20	0.43249E-06	0.84654E-01	0.89919	0.14942E-01	0.11739E-02

**** MOLE-X-PROFILE ****

STAGE	CH4O
1	0.28401-290
2	0.14933-274
10	0.47355-154
11	0.48147-139
12	0.48928-124
13	0.49693-109
19	0.47294E-19
20	0.39719E-04

**** MOLE-Y-PROFILE ****

STAGE	CO2	CO	N2	O2	H2
1	0.11615E-97	0.93616E-03	0.24908	0.32981E-06	0.74998
2	0.25068E-92	0.14407E-02	0.39108	0.51493E-06	0.60748
10	0.85040E-56	0.17845E-02	0.48825	0.62966E-06	0.50997
11	0.27661E-51	0.18079E-02	0.48827	0.63811E-06	0.50992
12	0.89949E-47	0.18559E-02	0.48823	0.67165E-06	0.50991
13	0.29244E-42	0.19547E-02	0.48813	0.80564E-06	0.50991
19	0.33649E-15	0.16266E-01	0.47177	0.72389E-03	0.51124
20	0.10594E-10	0.31237E-01	0.45278	0.28525E-02	0.51313

**** MOLE-Y-PROFILE ****

STAGE	CH4O
1	0.11192-307
2	0.19671-290
10	0.34529-169
11	0.35134-154
12	0.35721-139
13	0.36301-124
19	0.37396E-34
20	0.35011E-19

**** K-VALUES ****

STAGE	CO2	CO	N2	O2	H2
1	0.32093E-05	0.17652	0.25084	0.82894E-01	437.13
2	0.11994E-04	0.28467	0.39362	0.14247	437.13
10	0.22808E-04	0.35954	0.49126	0.18541	437.13
11	0.22815E-04	0.35958	0.49131	0.18543	437.13
12	0.22819E-04	0.35960	0.49134	0.18545	437.13
13	0.22824E-04	0.35963	0.49138	0.18547	437.13
19	0.23515E-04	0.36355	0.49648	0.18774	437.13
20	0.24494E-04	0.36899	0.50354	0.19091	437.13

**** K-VALUES ****

STAGE CH4O
 1 0.39406E-17
 2 0.13173E-15
 10 0.72906E-15
 11 0.72964E-15
 12 0.73000E-15
 13 0.73041E-15
 19 0.79071E-15
 20 0.88148E-15

**** MASS-X-PROFILE ****

STAGE	CO2	CO	N2	O2	H2
1	0.56951E-92	0.53112E-02	0.99456	0.45520E-05	0.12366E-03
2	0.32879E-87	0.50668E-02	0.99483	0.41337E-05	0.10013E-03
10	0.58636E-51	0.49682E-02	0.99494	0.38833E-05	0.84044E-04
11	0.19067E-46	0.50329E-02	0.99488	0.39349E-05	0.84037E-04
12	0.61992E-42	0.51661E-02	0.99475	0.41414E-05	0.84035E-04
13	0.20151E-37	0.54406E-02	0.99447	0.49672E-05	0.84035E-04
19	0.22493E-10	0.44762E-01	0.95075	0.44067E-02	0.84208E-04
20	0.67876E-06	0.84557E-01	0.89826	0.17050E-01	0.84385E-04

**** MASS-X-PROFILE ****

STAGE CH4O
 1 0.32537-290
 2 0.17102-274
 10 0.54224-154
 11 0.55130-139
 12 0.56025-124
 13 0.56901-109
 19 0.54124E-19
 20 0.45384E-04

**** MASS-Y-PROFILE ****

STAGE	CO2	CO	N2	O2	H2
1	0.60029E-97	0.30793E-02	0.81938	0.12393E-05	0.17754
2	0.90279E-92	0.33021E-02	0.89649	0.13483E-05	0.10021
10	0.25364E-55	0.33875E-02	0.92694	0.13655E-05	0.69671E-01
11	0.82496E-51	0.34317E-02	0.92691	0.13837E-05	0.69660E-01
12	0.26825E-46	0.35227E-02	0.92682	0.14564E-05	0.69656E-01
13	0.87215E-42	0.37102E-02	0.92663	0.17469E-05	0.69656E-01
19	0.10057E-14	0.30942E-01	0.89750	0.15731E-02	0.69989E-01
20	0.31749E-10	0.59583E-01	0.86376	0.62158E-02	0.70441E-01

**** MASS-Y-PROFILE ****

STAGE CH4O
 1 0.42111-307

2 0.51578-290
 10 0.74980-169
 11 0.76288-154
 12 0.77562-139
 13 0.78820-124
 19 0.81374E-34
 20 0.76395E-19

***** HYDRAULIC PARAMETERS *****

*** DEFINITIONS ***

MARANGONI INDEX = SIGMA - SIGMATO

FLOW PARAM = (ML/MV)*SQRT(RHOV/RHOL)

QR = QV*SQRT(RHOV/(RHOL-RHOV))

F FACTOR = QV*SQRT(RHOV)

WHERE:

SIGMA IS THE SURFACE TENSION OF LIQUID FROM THE STAGE

SIGMATO IS THE SURFACE TENSION OF LIQUID TO THE STAGE

ML IS THE MASS FLOW OF LIQUID FROM THE STAGE

MV IS THE MASS FLOW OF VAPOR TO THE STAGE

RHOL IS THE MASS DENSITY OF LIQUID FROM THE STAGE

RHOV IS THE MASS DENSITY OF VAPOR TO THE STAGE

QV IS THE VOLUMETRIC FLOW RATE OF VAPOR TO THE STAGE

TEMPERATURE

C

STAGE	LIQUID FROM	VAPOR TO
1	-172.25	-165.21
2	-165.21	-162.87
10	-161.41	-161.41
11	-161.41	-161.41
12	-161.41	-161.40
13	-161.40	-161.40
19	-161.22	-160.97
20	-160.97	-49.981

MASS FLOW

VOLUME FLOW

MOLECULAR WEIGHT

KG/HR

L/MIN

STAGE	LIQUID FROM	VAPOR TO	LIQUID FROM	VAPOR TO	LIQUID FROM
VAPOR TO					
1	58277.	36763.	1422.5	13636.	27.969
2	67212.	45698.	1758.3	15408.	27.977
10	74387.	52872.	2037.1	16812.	27.983
					14.757

11	74389.	52875.	2037.2	16813.	27.983	14.757
12	74389.	52875.	2037.2	16813.	27.983	14.757
13	74387.	52873.	2037.2	16813.	27.983	14.757
19	73799.	52285.	2016.7	16772.	27.998	14.685
20	27834.	6320.3	756.39	17967.	28.042	3.2965

	DENSITY	VISCOSITY	SURFACE TENSION		
	GM/CC	CP	DYNE/CM		
STAGE	LIQUID FROM	VAPOR TO	LIQUID FROM	VAPOR TO	LIQUID FROM
1	0.68282	0.44936E-01	0.68194E-01	0.69748E-02	3.9230
2	0.63709	0.49433E-01	0.54331E-01	0.72361E-02	2.6225
10	0.60860	0.52415E-01	0.48227E-01	0.73933E-02	1.9661
11	0.60858	0.52416E-01	0.48226E-01	0.73933E-02	1.9659
12	0.60858	0.52415E-01	0.48228E-01	0.73934E-02	1.9659
13	0.60858	0.52413E-01	0.48234E-01	0.73934E-02	1.9661
19	0.60991	0.51956E-01	0.49293E-01	0.74040E-02	2.0149
20	0.61332	0.58628E-02	0.50664E-01	0.85300E-02	2.0979

STAGE	MARANGONI INDEX	FLOW PARAM	QR	REDUCED F-FACTOR
	DYNE/CM	L/MIN	(GM-L)**.5/MIN	
1	0.40666	3619.1	91405.	
2	-1.3005	0.40969	4468.7	0.10833E+06
10	-6.1617E-03	0.41288	5161.1	0.12172E+06
11	-2.1127E-03	0.41289	5161.4	0.12172E+06
12	-4.0342E-06	0.41288	5161.4	0.12172E+06
13	0.17755E-03	0.41288	5161.3	0.12172E+06
19	0.29217E-01	0.41196	5118.1	0.12090E+06
20	0.83027E-01	0.43058	1765.1	43504.

 ***** TRAY SIZING CALCULATIONS *****

 *** SECTION 1 ***

STARTING STAGE NUMBER	1
ENDING STAGE NUMBER	20
FLOODING CALCULATION METHOD	GLITSCH6

DESIGN PARAMETERS

PEAK CAPACITY FACTOR	1.00000
SYSTEM FOAMING FACTOR	1.00000
FLOODING FACTOR	0.80000

MINIMUM COLUMN DIAMETER	METER	0.30480
MINIMUM DC AREA/COLUMN AREA		0.100000
HOLE AREA/ACTIVE AREA		0.100000

TRAY SPECIFICATIONS

TRAY TYPE		SIEVE
NUMBER OF PASSES		1
TRAY SPACING	METER	0.60960

***** SIZING RESULTS @ STAGE WITH MAXIMUM DIAMETER *****

STAGE WITH MAXIMUM DIAMETER		12
COLUMN DIAMETER	METER	1.49189
DC AREA/COLUMN AREA		0.13211
DOWNCOMER VELOCITY	M/SEC	0.14703
FLOW PATH LENGTH	METER	0.92552
SIDE DOWNCOMER WIDTH	METER	0.28319
SIDE WEIR LENGTH	METER	1.17011
CENTER DOWNCOMER WIDTH	METER	0.0
CENTER WEIR LENGTH	METER	MISSING
OFF-CENTER DOWNCOMER WIDTH	METER	0.0
OFF-CENTER SHORT WEIR LENGTH	METER	MISSING
OFF-CENTER LONG WEIR LENGTH	METER	MISSING
TRAY CENTER TO OCDC CENTER	METER	0.0

***** SIZING PROFILES *****

STAGE	DIAMETER	TOTAL AREA	ACTIVE AREA	SIDE DC AREA
	METER	SQM	SQM	SQM
1	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
2	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
3	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
4	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
5	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
6	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
7	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
8	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
9	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
10	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
11	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
12	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
13	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
14	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
15	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
16	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
17	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094

18	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
19	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094
20	1.4919	1.7481	1.2862	0.23094

**** ADDITIONAL SIZING PROFILES ****

	FLOODING		DC BACKUP/	
STAGE	FACTOR	PRES. DROP	DC BACKUP	(TSPC+WHT)
	BAR	METER		
1	0.5512	0.7568E-02	0.2855	0.4324
2	0.6874	0.8044E-02	0.3427	0.5190
3	0.7521	0.8300E-02	0.3750	0.5679
4	0.7801	0.8417E-02	0.3901	0.5907
5	0.7919	0.8467E-02	0.3966	0.6006
6	0.7967	0.8487E-02	0.3993	0.6047
7	0.7987	0.8496E-02	0.4004	0.6064
8	0.7995	0.8499E-02	0.4009	0.6071
9	0.7998	0.8501E-02	0.4011	0.6073
10	0.8000	0.8501E-02	0.4012	0.6075
11	0.8000	0.8501E-02	0.4012	0.6075
12	0.8000	0.8501E-02	0.4012	0.6075
13	0.8000	0.8501E-02	0.4012	0.6075
14	0.7999	0.8500E-02	0.4011	0.6074
15	0.7997	0.8499E-02	0.4011	0.6073
16	0.7994	0.8497E-02	0.4009	0.6070
17	0.7986	0.8491E-02	0.4004	0.6064
18	0.7968	0.8479E-02	0.3994	0.6048
19	0.7920	0.8451E-02	0.3967	0.6006
20	0.2554	0.4032E-02	0.2168	0.3283

	HEIGHT	DC REL	TR LIQ REL	FRA APPR TO
STAGE	OVER WEIR	FROTH DENS	FROTH DENS	SYS LIMIT
	METER			
1	0.1316	0.6018	0.3060	0.3876
2	0.2071	0.5955	0.2704	0.5303
3	0.2270	0.5920	0.2571	0.6036
4	0.2357	0.5903	0.2518	0.6366
5	0.2393	0.5896	0.2497	0.6506
6	0.2408	0.5893	0.2489	0.6564
7	0.2414	0.5892	0.2486	0.6588
8	0.2416	0.5892	0.2484	0.6598
9	0.2417	0.5891	0.2484	0.6602
10	0.2418	0.5891	0.2483	0.6603
11	0.2418	0.5891	0.2483	0.6604
12	0.2418	0.5891	0.2483	0.6604
13	0.2418	0.5891	0.2483	0.6604

14	0.2418	0.5891	0.2483	0.6603
15	0.2417	0.5891	0.2484	0.6601
16	0.2416	0.5891	0.2484	0.6596
17	0.2414	0.5892	0.2485	0.6586
18	0.2408	0.5893	0.2488	0.6562
19	0.2394	0.5896	0.2496	0.6503
20	0.5635E-01	0.5985	0.4798	0.1946

BLOCK: REATOR MODEL: RGIBBS

 INLET STREAM: S7
 OUTLET STREAM: S13
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

 * * * * *
 * BLOCK IS IN MASS *
 * * * * *

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	GENERATION	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE				
MOLE(KMOL/HR)	5564.86	4946.85	-613.902	0.738046E-03
MASS(KG/HR)	45316.5	45336.5	-0.441168E-03	
ENTHALPY(CAL/SEC)	0.308408E+07	0.323266E+07		-0.459621E-01

*** INPUT DATA ***

EQUILIBRIUM SPECIFICATIONS:

BOTH PHASE AND CHEMICAL EQUILIBRIUM ARE CONSIDERED
 THE MAXIMUM NUMBER OF FLUID PHASES CONSIDERED IS 9
 INCLUDING A VAPOR PHASE
 SYSTEM TEMPERATURE C 550.00
 TEMPERATURE FOR FREE ENERGY EVALUATION C 550.00
 SYSTEM PRESSURE BAR 250.00

FLUID PHASE SPECIES IN PRODUCT LIST:

CO N2 O2 H2 NH3

ATOM MATRIX:

ELEMENT	H	C	N	O	E-
CO2	0.00	1.00	0.00	2.00	0.00
CO	0.00	1.00	0.00	1.00	0.00
N2	0.00	0.00	2.00	0.00	0.00
O2	0.00	0.00	0.00	2.00	0.00

H2 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00
 CH4O 4.00 1.00 0.00 1.00 0.00
 C6H14O4 14.00 6.00 0.00 4.00 0.00
 NH3 3.00 0.00 1.00 0.00 0.00
 CH4 4.00 1.00 0.00 0.00 0.00
 H2O 2.00 0.00 0.00 1.00 0.00
 H3O+ 3.00 0.00 0.00 1.00-1.00
 OH- 1.00 0.00 0.00 1.00 1.00
 NH4+ 4.00 0.00 1.00 0.00-1.00
 NH2COO- 2.00 1.00 1.00 2.00 1.00
 HCO3- 1.00 1.00 0.00 3.00 1.00
 CO3-- 0.00 1.00 0.00 3.00 2.00
 PROPANE 8.00 3.00 0.00 0.00 0.00

*** RESULTS ***

TEMPERATURE	C	550.00
PRESSURE	BAR	250.00
HEAT DUTY	CAL/SEC	0.15094E+06
VAPOR FRACTION		1.0000
NUMBER OF FLUID PHASES		1

FLUID PHASE MOLE FRACTIONS:

PHASE	VAPOR
OF TYPE	VAPOR
PHASE FRACTION	1.000000
PLACED IN STREAM	S13
CO	0.1766519E-02
N2	0.1909718
O2	0.6084446E-06
H2	0.6656359
NH3	0.1416251

KMOL/HR 4950.958

BLOCK: RECTISOL MODEL: RADFRAC

 INLETS - S6 STAGE 10
 METTRAT STAGE 1
 OUTLETS - RECTOUT STAGE 1
 METVENDA STAGE 10
 PROPERTY OPTION SET: IDEAL IDEAL LIQUID / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	5780.22	5780.22	0.00000

MASS(KG/HR) 139644. 139644. 0.255329E-11
 ENTHALPY(CAL/SEC) -0.715656E+08 -0.715655E+08 -0.835258E-07

*** CO2 EQUIVALENT SUMMARY ***

FEED STREAMS CO2E 37043.8 KG/HR
 PRODUCT STREAMS CO2E 37043.8 KG/HR
 NET STREAMS CO2E PRODUCTION 0.00000 KG/HR
 UTILITIES CO2E PRODUCTION 0.00000 KG/HR
 TOTAL CO2E PRODUCTION 0.00000 KG/HR

**** INPUT DATA ****

**** INPUT PARAMETERS ****

NUMBER OF STAGES 10
 ALGORITHM OPTION STANDARD
 ABSORBER OPTION NO
 INITIALIZATION OPTION STANDARD
 HYDRAULIC PARAMETER CALCULATIONS NO
 INSIDE LOOP CONVERGENCE METHOD BROYDEN
 DESIGN SPECIFICATION METHOD NESTED
 MAXIMUM NO. OF OUTSIDE LOOP ITERATIONS 100
 MAXIMUM NO. OF INSIDE LOOP ITERATIONS 10
 MAXIMUM NUMBER OF FLASH ITERATIONS 30
 FLASH TOLERANCE 0.000100000
 OUTSIDE LOOP CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

**** COL-SPECS ****

MOLAR VAPOR DIST / TOTAL DIST 1.00000
 CONDENSER DUTY (W/O SUBCOOL) CAL/SEC 0.0
 REBOILER DUTY CAL/SEC 0.0

**** PROFILES ****

P-SPEC STAGE 1 PRES, BAR 33.0000

**** RESULTS ****

*** COMPONENT SPLIT FRACTIONS ***

OUTLET STREAMS

RECTOUT METVENDA

COMPONENT:

CO2	.51001E-06	1.0000
CO	.92734	.72657E-01
O2	.91272	.87281E-01
H2	.99644	.35571E-02
CH4O	.13206E-04	.99999
H2O	0.0000	1.0000

*** SUMMARY OF KEY RESULTS ***

TOP STAGE TEMPERATURE	C	-49.9814
BOTTOM STAGE TEMPERATURE	C	-1.39347
TOP STAGE LIQUID FLOW	KMOL/HR	3,005.14
BOTTOM STAGE LIQUID FLOW	KMOL/HR	3,862.95
TOP STAGE VAPOR FLOW	KMOL/HR	1,917.27
BOILUP VAPOR FLOW	KMOL/HR	2,484.53
CONDENSER DUTY (W/O SUBCOOL)	CAL/SEC	0.0
REBOILER DUTY	CAL/SEC	0.0

**** MAXIMUM FINAL RELATIVE ERRORS ****

DEW POINT	0.23274E-02	STAGE= 4
BUBBLE POINT	0.14831E-02	STAGE= 4
COMPONENT MASS BALANCE	0.28043E-05	STAGE= 6 COMP=H2
ENERGY BALANCE	0.27613E-04	STAGE= 5

**** PROFILES ****

NOTE REPORTED VALUES FOR STAGE LIQUID AND VAPOR RATES ARE THE FLOWS FROM THE STAGE INCLUDING ANY SIDE PRODUCT.

STAGE	ENTHALPY				HEAT DUTY
	TEMPERATURE C	PRESSURE BAR	LIQUID	VAPOR	
1	-49.981	33.000	-57931.	-1576.5	
2	-49.850	33.000	-57909.	-1709.0	
9	-4.3888	33.000	-63426.	-14904.	
10	-1.3935	33.000	-65912.	-21956.	

STAGE	FLOW RATE		FEED RATE		PRODUCT RATE	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	VAPOR
1	3005.	1917.	2985.4029		1917.2697	
2	3007.	1937.				
9	3553.	2264.				

10 3863. 2485. 45.2981 2749.5199 3862.9513

**** MASS FLOW PROFILES ****

STAGE	FLOW RATE		FEED RATE			PRODUCT RATE	
	KG/HR		KG/HR		KG/HR		
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	LIQUID	VAPOR
1	0.9605E+05	6320.	.95659+05			6320.2789	
2	0.9610E+05	6714.					
9	0.1202E+06	0.2114E+05					
10	0.1333E+06	0.3086E+05	1421.5871	.42564+05		.13332+06	

**** MOLE-X-PROFILE ****

STAGE	CO2	CO	O2	H2	CH4O
1	0.10813E-05	0.35133E-02	0.87600E-03	0.21760E-02	0.99343
2	0.91235E-05	0.39480E-02	0.10196E-02	0.21648E-02	0.99286
9	0.15502	0.17976E-02	0.42448E-03	0.18502E-02	0.84091
10	0.21789	0.15680E-02	0.36697E-03	0.16866E-02	0.77282

**** MOLE-X-PROFILE ****

STAGE	H2O
1	0.11642E-47
2	0.82739E-42
9	0.66142E-06
10	0.56643E-02

**** MOLE-Y-PROFILE ****

STAGE	CO2	CO	O2	H2	CH4O
1	0.22390E-06	0.40323E-01	0.77318E-02	0.95192	0.20563E-04
2	0.18993E-05	0.45363E-01	0.90121E-02	0.94560	0.20878E-04
9	0.14545	0.37409E-01	0.73347E-02	0.80906	0.75440E-03
10	0.22166	0.33687E-01	0.65735E-02	0.73723	0.84480E-03

**** MOLE-Y-PROFILE ****

STAGE	H2O
1	0.24989E-53
2	0.18062E-47
9	0.88317E-10
10	0.94578E-06

**** K-VALUES ****

STAGE	CO2	CO	O2	H2	CH4O
1	0.20707	11.472	8.8225	437.13	0.20724E-04
2	0.20817	11.495	8.8430	437.13	0.21004E-04
9	0.93825	20.805	17.276	437.13	0.89760E-03
10	1.0173	21.484	17.914	437.13	0.10931E-02

**** K-VALUES ****

STAGE H2O
 1 0.21493E-05
 2 0.21802E-05
 9 0.13361E-03
 10 0.16696E-03

**** MASS-X-PROFILE ****

STAGE	CO2	CO	O2	H2	CH4O
1	0.14889E-05	0.30789E-02	0.87699E-03	0.13724E-03	0.99591
2	0.12563E-04	0.34600E-02	0.10207E-02	0.13654E-03	0.99537
9	0.20164	0.14882E-02	0.40145E-03	0.11023E-03	0.79636
10	0.27785	0.12726E-02	0.34023E-03	0.98512E-04	0.71748

**** MASS-X-PROFILE ****

STAGE H2O
 1 0.65620E-48
 2 0.46637E-42
 9 0.35218E-06
 10 0.29566E-02

**** MASS-Y-PROFILE ****

STAGE	CO2	CO	O2	H2	CH4O
1	0.29892E-05	0.34262	0.75052E-01	0.58212	0.19987E-03
2	0.24116E-04	0.36660	0.83202E-01	0.54998	0.19301E-03
9	0.68543	0.11220	0.25132E-01	0.17464	0.25884E-02
10	0.78530	0.75957E-01	0.16932E-01	0.11963	0.21790E-02

**** MASS-Y-PROFILE ****

STAGE H2O
 1 0.13656E-52
 2 0.93883E-47
 9 0.17037E-09
 10 0.13716E-05

 ***** HYDRAULIC PARAMETERS *****

*** DEFINITIONS ***

MARANGONI INDEX = SIGMA - SIGMATO
 FLOW PARAM = (ML/MV)*SQRT(RHOV/RHOL)
 QR = QV*SQRT(RHOV/(RHOL-RHOV))
 F FACTOR = QV*SQRT(RHOV)

WHERE:

SIGMA IS THE SURFACE TENSION OF LIQUID FROM THE STAGE

SIGMATO IS THE SURFACE TENSION OF LIQUID TO THE STAGE
 ML IS THE MASS FLOW OF LIQUID FROM THE STAGE
 MV IS THE MASS FLOW OF VAPOR TO THE STAGE
 RHOL IS THE MASS DENSITY OF LIQUID FROM THE STAGE
 RHOV IS THE MASS DENSITY OF VAPOR TO THE STAGE
 QV IS THE VOLUMETRIC FLOW RATE OF VAPOR TO THE STAGE

TEMPERATURE

C

STAGE	LIQUID FROM	VAPOR TO
1	-49.981	-49.850
2	-49.850	-49.435
9	-4.3888	-1.3935
10	-1.3935	-21.000

STAGE	MASS FLOW		VOLUME FLOW		MOLECULAR WEIGHT	
	LIQUID FROM	VAPOR TO	LIQUID FROM	VAPOR TO	LIQUID FROM	VAPOR TO
	KG/HR		L/MIN			
1	96052.	6713.6	1832.8	18163.	31.963	3.4660
2	96104.	6765.3	1834.4	18213.	31.961	3.4895
9	0.12020E+06	30864.	2320.0	28352.	33.835	12.423
10	0.13332E+06	42564.	2536.7	29112.	34.513	15.480

STAGE	DENSITY		VISCOSITY		SURFACE TENSION	
	LIQUID FROM	VAPOR TO	LIQUID FROM	VAPOR TO	LIQUID FROM	VAPOR TO
	GM/CC		CP		DYNE/CM	
1	0.87344	0.61606E-02	2.1193	0.86780E-02	27.623	
2	0.87317	0.61910E-02	2.1070	0.87093E-02	27.598	
9	0.86351	0.18143E-01	0.59731	0.13022E-01	21.389	
10	0.87595	0.24367E-01	0.50507	0.12545E-01	20.206	

STAGE	MARANGONI INDEX		FLOW PARAM		QR (GM-L)**.5/MIN	REDUCED F-FACTOR
	DYNE/CM		L/MIN			
1		1.2016	1530.8	45081.		
2	-.25424E-01	1.1961	1539.1	45317.		
9	-1.8946	0.56453	4153.6	0.12077E+06		
10	-1.4480	0.52244	4924.6	0.14371E+06		

***** TRAY SIZING CALCULATIONS *****

*** SECTION 1 ***

STARTING STAGE NUMBER 1
 ENDING STAGE NUMBER 10
 FLOODING CALCULATION METHOD GLITSCH6

DESIGN PARAMETERS

 PEAK CAPACITY FACTOR 1.00000
 SYSTEM FOAMING FACTOR 1.00000
 FLOODING FACTOR 0.80000
 MINIMUM COLUMN DIAMETER METER 0.30480
 MINIMUM DC AREA/COLUMN AREA 0.100000
 HOLE AREA/ACTIVE AREA 0.100000

TRAY SPECIFICATIONS

 TRAY TYPE SIEVE
 NUMBER OF PASSES 2
 TRAY SPACING METER 0.60960

***** SIZING RESULTS @ STAGE WITH MAXIMUM DIAMETER *****

STAGE WITH MAXIMUM DIAMETER 10
 COLUMN DIAMETER METER 1.37804
 DC AREA/COLUMN AREA 0.14610
 SIDE DOWNCOMER VELOCITY M/SEC 0.19403
 FLOW PATH LENGTH METER 0.40799
 SIDE DOWNCOMER WIDTH METER 0.19041
 SIDE WEIR LENGTH METER 0.95107
 CENTER DOWNCOMER WIDTH METER 0.18124
 CENTER WEIR LENGTH METER 1.36607
 OFF-CENTER DOWNCOMER WIDTH METER 0.0
 OFF-CENTER SHORT WEIR LENGTH METER MISSING
 OFF-CENTER LONG WEIR LENGTH METER MISSING
 TRAY CENTER TO OCDC CENTER METER 0.0

**** SIZING PROFILES ****

STAGE	DIAMETER	TOTAL AREA	ACTIVE AREA	SIDE DC AREA
		PER PANEL	PER PANEL	
	METER	SQM	SQM	SQM
1	1.3780	1.4915	0.49670	0.10895
2	1.3780	1.4915	0.49670	0.10895
3	1.3780	1.4915	0.49670	0.10895
4	1.3780	1.4915	0.49670	0.10895
5	1.3780	1.4915	0.49670	0.10895

6	1.3780	1.4915	0.49670	0.10895
7	1.3780	1.4915	0.49670	0.10895
8	1.3780	1.4915	0.49670	0.10895
9	1.3780	1.4915	0.49670	0.10895
10	1.3780	1.4915	0.49670	0.10895

**** ADDITIONAL SIZING PROFILES ****

	FLOODING		DC BACKUP/	
STAGE	FACTOR	PRES. DROP	DC BACKUP	(TSPC+WHT)
	BAR	METER		
1	0.3102	0.6117E-02	0.2359	0.3573
2	0.3114	0.6116E-02	0.2359	0.3571
3	0.3121	0.6111E-02	0.2358	0.3571
4	0.3144	0.6100E-02	0.2356	0.3568
5	0.3229	0.6083E-02	0.2350	0.3558
6	0.3536	0.6109E-02	0.2331	0.3529
7	0.4302	0.6384E-02	0.2322	0.3515
8	0.5498	0.7200E-02	0.2407	0.3644
9	0.6787	0.8516E-02	0.2612	0.3955
10	0.8000	0.1025E-01	0.2906	0.4401

	HEIGHT	DC REL	TR LIQ REL	FRA APPR TO
STAGE	OVER WEIR	FROTH DENS	FROTH DENS	SYS LIMIT
	METER			
1	0.6920E-01	0.6080	0.4105	0.1181
2	0.6938E-01	0.6080	0.4093	0.1188
3	0.6951E-01	0.6080	0.4084	0.1192
4	0.6988E-01	0.6080	0.4060	0.1206
5	0.7129E-01	0.6080	0.3967	0.1258
6	0.7636E-01	0.6080	0.3664	0.1446
7	0.8937E-01	0.6080	0.3068	0.1926
8	0.1099	0.6079	0.2467	0.2699
9	0.1311	0.6079	0.2090	0.3565
10	0.1505	0.6080	0.1889	0.4373

BLOCK: S-COMP MODEL: COMPR

 INLET STREAM: S32
 OUTLET STREAM: S15
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)		2240.06	2240.06 0.00000
MASS(KG/HR)		336401.	336401. 0.00000

ENTHALPY(CAL/SEC) -0.956645E+08 -0.922023E+08 -0.361909E-01
 *** INPUT DATA ***

GAS PHASE CALCULATION
 NO FLASH PERFORMED
 ISENTROPIC CENTRIFUGAL COMPRESSOR
 OUTLET PRESSURE BAR 24.0000
 ISENTROPIC EFFICIENCY 0.72000
 MECHANICAL EFFICIENCY 1.00000

*** RESULTS ***

INDICATED HORSEPOWER REQUIREMENT KW	14,495.5
BRAKE HORSEPOWER REQUIREMENT KW	14,495.5
NET WORK REQUIRED KW	14,495.5
POWER LOSSES KW	0.0
ISENTROPIC HORSEPOWER REQUIREMENT KW	10,436.7
CALCULATED OUTLET TEMP C	409.817
ISENTROPIC TEMPERATURE C	390.278
EFFICIENCY (POLYTR/ISENTR) USED	0.72000
OUTLET VAPOR FRACTION	1.00000
HEAD DEVELOPED, M-KGF/KG	11,389.1
MECHANICAL EFFICIENCY USED	1.00000
INLET HEAT CAPACITY RATIO	1.02706
INLET VOLUMETRIC FLOW RATE , L/MIN	1,874,090.
OUTLET VOLUMETRIC FLOW RATE, L/MIN	88,333.4
INLET COMPRESSIBILITY FACTOR	1.00000
OUTLET COMPRESSIBILITY FACTOR	1.00000
AV. ISENT. VOL. EXPONENT	1.02638
AV. ISENT. TEMP EXPONENT	1.02638
AV. ACTUAL VOL. EXPONENT	1.03613
AV. ACTUAL TEMP EXPONENT	1.03613

BLOCK: S-COMP2 MODEL: COMPR

 INLET STREAM: WGSOUT
 OUTLET STREAM: S24
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.	
TOTAL BALANCE				
MOLE(KMOL/HR)	2794.82	2794.82	0.00000	
MASS(KG/HR)	43985.2	43985.2	0.00000	
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.209188E+08	-0.204774E+08	-0.210987E-01	

*** CO2 EQUIVALENT SUMMARY ***

FEED STREAMS CO2E	37043.8	KG/HR
PRODUCT STREAMS CO2E	37043.8	KG/HR
NET STREAMS CO2E PRODUCTION	0.00000	KG/HR
UTILITIES CO2E PRODUCTION	0.00000	KG/HR
TOTAL CO2E PRODUCTION	0.00000	KG/HR

*** INPUT DATA ***

ISENTROPIC CENTRIFUGAL COMPRESSOR

OUTLET PRESSURE BAR	33.0000
ISENTROPIC EFFICIENCY	0.72000
MECHANICAL EFFICIENCY	1.00000

*** RESULTS ***

INDICATED HORSEPOWER REQUIREMENT KW	1,847.88
BRAKE HORSEPOWER REQUIREMENT KW	1,847.88
NET WORK REQUIRED KW	1,847.88
POWER LOSSES KW	0.0
ISENTROPIC HORSEPOWER REQUIREMENT KW	1,330.47
CALCULATED OUTLET TEMP C	417.592
ISENTROPIC TEMPERATURE C	398.760
EFFICIENCY (POLYTR/ISENTR) USED	0.72000
OUTLET VAPOR FRACTION	1.00000
HEAD DEVELOPED, M-KGF/KG	11,104.1
MECHANICAL EFFICIENCY USED	1.00000
INLET HEAT CAPACITY RATIO	1.31232
INLET VOLUMETRIC FLOW RATE, L/MIN	100,557.
OUTLET VOLUMETRIC FLOW RATE, L/MIN	81,064.6
INLET COMPRESSIBILITY FACTOR	1.00000
OUTLET COMPRESSIBILITY FACTOR	1.00000
AV. ISENT. VOL. EXPONENT	1.30988
AV. ISENT. TEMP EXPONENT	1.30988
AV. ACTUAL VOL. EXPONENT	1.47791
AV. ACTUAL TEMP EXPONENT	1.47791

BLOCK: SEP1 MODEL: FLASH2

 INLET STREAM: S1
 OUTLET VAPOR STREAM: S2
 OUTLET LIQUID STREAM: S3
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	6780.67	6780.67	-0.689163E-12

MASS(KG/HR) 55552.7 55552.7 -0.788463E-12
 ENTHALPY(CAL/SEC) -131576. -870034. 0.848769

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE TP FLASH
 SPECIFIED TEMPERATURE C 0.0
 SPECIFIED PRESSURE BAR 250.000
 MAXIMUM NO. ITERATIONS 30
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE C 0.0000
 OUTLET PRESSURE BAR 250.00
 HEAT DUTY CAL/SEC -0.73849E+06
 VAPOR FRACTION 0.99478

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
CO	0.15663E-02	0.54610E-03	0.15716E-02	2.8779
N2	0.22426	0.71512E-01	0.22506	3.1472
O2	0.53967E-06	0.22516E-06	0.54132E-06	2.4042
H2	0.75380	0.13131E-01	0.75768	57.701
NH3	0.20375E-01	0.91481	0.15684E-01	0.17144E-01

BLOCK: SEP2 MODEL: FLASH2

 INLET STREAM: S5
 OUTLET VAPOR STREAM: RECICLO
 OUTLET LIQUID STREAM: S16
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	4946.85	4946.85	0.00000
MASS(KG/HR)	45336.5	45336.5	0.00000
ENTHALPY(CAL/SEC)	-448000.	-0.300055E+07	0.850694

*** INPUT DATA ***

TWO PHASE TP FLASH
 SPECIFIED TEMPERATURE C 20.0000
 SPECIFIED PRESSURE BAR 250.000
 MAXIMUM NO. ITERATIONS 500
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE C 20.000
 OUTLET PRESSURE BAR 250.00

HEAT DUTY CAL/SEC -0.25526E+07
 VAPOR FRACTION 0.87782

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
CO	0.17535E-02	0.54894E-03	0.19212E-02	3.4998
N2	0.19142	0.55585E-01	0.21033	3.7839
O2	0.60432E-06	0.21943E-06	0.65788E-06	2.9982
H2	0.66518	0.13101E-01	0.75594	57.701
NH3	0.14165	0.93077	0.31815E-01	0.34182E-01

BLOCK: TEGPURIF MODEL: RADFRAC

 INLETS - TEGH2O STAGE 3

OUTLETS - S30 STAGE 1

S31 STAGE 20

S48 STAGE 1

S43 STAGE 20

PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)	2865.63	2865.63	0.00000
MASS(KG/HR)	347671.	347671.	0.502265E-15
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.116472E+09	-0.116471E+09	-0.236718E-05

**** INPUT DATA ****

**** INPUT PARAMETERS ****

NUMBER OF STAGES	20
ALGORITHM OPTION	NONIDEAL
ABSORBER OPTION	NO
INITIALIZATION OPTION	STANDARD
HYDRAULIC PARAMETER CALCULATIONS	NO
INSIDE LOOP CONVERGENCE METHOD	BROYDEN
DESIGN SPECIFICATION METHOD	NESTED
MAXIMUM NO. OF OUTSIDE LOOP ITERATIONS	25
MAXIMUM NO. OF INSIDE LOOP ITERATIONS	10
MAXIMUM NUMBER OF FLASH ITERATIONS	30
FLASH TOLERANCE	0.000100000
OUTSIDE LOOP CONVERGENCE TOLERANCE	0.000100000

**** COL-SPECS ****

MOLAR VAPOR DIST / TOTAL DIST		0.0
MOLAR REFLUX RATIO		50.0000
MOLAR BOTTOMS RATE	KMOL/HR	2,200.00

**** PROFILES ****

P-SPEC	STAGE 1 PRES, BAR	20.0000
--------	-------------------	---------

**** RESULTS ****

*** COMPONENT SPLIT FRACTIONS ***

OUTLET STREAMS

	S30	S31
--	-----	-----

COMPONENT:

C6H14O4	.17886E-01	.98211
---------	------------	--------

H2O	1.0000	0.0000
-----	--------	--------

*** SUMMARY OF KEY RESULTS ***

TOP STAGE TEMPERATURE	C	215.615
BOTTOM STAGE TEMPERATURE	C	462.624
TOP STAGE LIQUID FLOW	KMOL/HR	33,281.5
BOTTOM STAGE LIQUID FLOW	KMOL/HR	2,200.00
TOP STAGE VAPOR FLOW	KMOL/HR	0.0
BOILUP VAPOR FLOW	KMOL/HR	39,651.1
MOLAR REFLUX RATIO		50.0000
MOLAR BOILUP RATIO		18.0232
CONDENSER DUTY (W/O SUBCOOL)	CAL/SEC	-0.909839+08
REBOILER DUTY	CAL/SEC	0.100805+09

**** MAXIMUM FINAL RELATIVE ERRORS ****

DEW POINT	0.46136E-04	STAGE= 3
BUBBLE POINT	0.32483E-04	STAGE= 20
COMPONENT MASS BALANCE	0.33947E-08	STAGE= 3 COMP=H2O
ENERGY BALANCE	0.43861E-04	STAGE= 20

**** PROFILES ****

****NOTE**** REPORTED VALUES FOR STAGE LIQUID AND VAPOR RATES ARE THE FLOWS

FROM THE STAGE INCLUDING ANY SIDE PRODUCT.

STAGE	TEMPERATURE		ENTHALPY		CAL/MOL CAL/SEC	HEAT DUTY
	C	BAR	LIQUID	VAPOR		
1	215.62	20.000	-71136.	-56241.	-.90984+08	
2	306.42	20.000	-0.14797E+06	-61487.		
3	445.50	20.000	-0.15412E+06	-0.12433E+06		
4	461.91	20.000	-0.15305E+06	-0.14294E+06		
6	462.62	20.000	-0.15300E+06	-0.14384E+06		
7	462.62	20.000	-0.15300E+06	-0.14384E+06		
8	462.62	20.000	-0.15300E+06	-0.14384E+06		
9	462.62	20.000	-0.15300E+06	-0.14384E+06		
19	462.62	20.000	-0.15300E+06	-0.14384E+06		
20	462.62	20.000	-0.15300E+06	-0.14384E+06	.10080+09	

STAGE	FLOW RATE		FEED RATE		PRODUCT RATE	
	KMOL/HR		KMOL/HR		KMOL/HR	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	LIQUID VAPOR
1	0.3395E+05	0.000			665.6294	
2	0.1530E+05	0.3395E+05		17.4837		
3	0.3443E+05	0.1595E+05	2848.1456			
4	0.4145E+05	0.3223E+05				
6	0.4185E+05	0.3964E+05				
7	0.4185E+05	0.3965E+05				
8	0.4185E+05	0.3965E+05				
9	0.4185E+05	0.3965E+05				
19	0.4185E+05	0.3965E+05				
20	2200.	0.3965E+05			2200.0000	

**** MASS FLOW PROFILES ****

STAGE	FLOW RATE		FEED RATE		PRODUCT RATE	
	KG/HR		KG/HR		KG/HR	
	LIQUID	VAPOR	LIQUID	VAPOR	MIXED	LIQUID VAPOR
1	0.8816E+06	0.000			.17286+05	
2	0.1893E+07	0.8816E+06		439.5621		
3	0.5125E+07	0.1910E+07	.34723+06			
4	0.6223E+07	0.4794E+07				
6	0.6285E+07	0.5952E+07				
7	0.6285E+07	0.5955E+07				
8	0.6285E+07	0.5955E+07				
9	0.6285E+07	0.5955E+07				
19	0.6285E+07	0.5955E+07				

20 0.3304E+06 0.5955E+07

.33038+06

**** MOLE-X-PROFILE ****

STAGE	C6H14O4	H2O
1	0.60191E-01	0.93981
2	0.80009	0.19991
3	0.98996	0.10037E-01
4	0.99960	0.40326E-03
6	1.0000	0.62810E-06
7	1.0000	0.24778E-07
8	1.0000	0.97749E-09
9	1.0000	0.38562E-10
19	1.0000	0.35190E-24
20	1.0000	0.13853E-25

**** MOLE-Y-PROFILE ****

STAGE	C6H14O4	H2O
1	0.40334E-03	0.99960
2	0.60191E-01	0.93981
3	0.77003	0.22997
4	0.98928	0.10722E-01
6	0.99998	0.16805E-04
7	1.0000	0.66295E-06
8	1.0000	0.26153E-07
9	1.0000	0.10317E-08
19	1.0000	0.94156E-23
20	1.0000	0.37065E-24

**** K-VALUES ****

STAGE	C6H14O4	H2O
1	0.67010E-02	1.0636
2	0.75226E-01	4.7012
3	0.77780	22.913
4	0.98965	26.589
6	0.99996	26.755
7	0.99998	26.755
8	0.99998	26.756
9	0.99998	26.756
19	1.0000	26.756
20	1.0000	26.756

**** MASS-X-PROFILE ****

STAGE	C6H14O4	H2O
1	0.34806	0.65194
2	0.97090	0.29102E-01
3	0.99879	0.12148E-02
4	0.99995	0.48394E-04

6	1.0000	0.75348E-07
7	1.0000	0.29725E-08
8	1.0000	0.11726E-09
9	1.0000	0.46259E-11
19	1.0000	0.42214E-25
20	1.0000	0.16618E-26

**** MASS-Y-PROFILE ****

STAGE	C6H14O4	H2O
1	0.33523E-02	0.99665
2	0.34806	0.65194
3	0.96541	0.34588E-01
4	0.99870	0.12985E-02
6	1.0000	0.20160E-05
7	1.0000	0.79529E-07
8	1.0000	0.31374E-08
9	1.0000	0.12377E-09
19	1.0000	0.11295E-23
20	1.0000	0.44464E-25

BLOCK: WGS MODEL: RSTOIC

 INLET STREAM: SYNSECO
 OUTLET STREAM: WGSOUT
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	GENERATION	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE				
MOLE(KMOL/HR)	2794.82	2794.82	0.00000	-0.162711E-15
MASS(KG/HR)	43985.2	43985.2		-0.165418E-15
ENTHALPY(CAL/SEC)	-0.192804E+08	-0.209188E+08		0.783219E-01

*** CO2 EQUIVALENT SUMMARY ***

FEED STREAMS CO2E	4023.26	KG/HR
PRODUCT STREAMS CO2E	37043.8	KG/HR
NET STREAMS CO2E PRODUCTION	33020.6	KG/HR
UTILITIES CO2E PRODUCTION	0.00000	KG/HR
TOTAL CO2E PRODUCTION	33020.6	KG/HR

*** INPUT DATA ***

STOICHIOMETRY MATRIX:

REACTION #	1:						
SUBSTREAM MIXED	:						
CO2	1.00	CO	-1.00	H2	1.00	H2O	-1.00

REACTION CONVERSION SPECS: NUMBER= 1

REACTION # 1:

SUBSTREAM:MIXED KEY COMP:CO CONV FRAC: 0.9000

TWO PHASE TP FLASH

SPECIFIED TEMPERATURE C 350.000
 SPECIFIED PRESSURE BAR 24.0000
 MAXIMUM NO. ITERATIONS 30
 CONVERGENCE TOLERANCE 0.000100000
 SIMULTANEOUS REACTIONS
 GENERATE COMBUSTION REACTIONS FOR FEED SPECIES NO

*** RESULTS ***

OUTLET TEMPERATURE C 350.00
 OUTLET PRESSURE BAR 24.000
 HEAT DUTY CAL/SEC -0.16384E+07
 VAPOR FRACTION 1.0000

REACTION EXTENTS:

REACTION NUMBER	REACTION EXTENT KMOL/HR
1	750.30

V-L PHASE EQUILIBRIUM :

COMP	F(I)	X(I)	Y(I)	K(I)
CO2	0.30117	0.54969	0.30117	100.17
CO	0.29829E-01	0.36347E-01	0.29829E-01	150.04
O2	0.58113E-02	0.68890E-02	0.58113E-02	154.23
H2	0.65536	0.19934	0.65536	601.05
H2O	0.78291E-02	0.20773	0.78291E-02	6.8903

BLOCK: A-COMP01 MODEL: MCOMPR

 INLET STREAMS: GASLIMP TO STAGE 1
 OUTLET STREAMS: S10 FROM STAGE 3
 PROPERTY OPTION SET: NRTL RENON (NRTL) / IDEAL GAS

*** MASS AND ENERGY BALANCE ***

	IN	OUT	RELATIVE DIFF.
TOTAL BALANCE			
MOLE(KMOL/HR)		2433.20	2433.20 0.00000
MASS(KG/HR)		20720.4	20720.4 0.00000

ENTHALPY(CAL/SEC) -132931. 570442. -1.23303
 *** INPUT DATA ***

ISENTROPIC COMPRESSOR USING ASME METHOD

NUMBER OF STAGES 3
 FINAL PRESSURE, BAR 250.000
 DISTRIBUTION AMONG STAGES EQUAL P-RATIO

COMPRESSOR SPECIFICATIONS PER STAGE

NUMBER	EFFICIENCY	EFFICIENCY
1	1.000	0.7200
2	1.000	0.7200
3	1.000	0.7200

COOLER SPECIFICATIONS PER STAGE

STAGE NUMBER	PRESSURE DROP BAR	TEMPERATURE C
1	0.000	40.00
2	0.000	70.00
3	0.000	150.0

*** RESULTS ***

FINAL PRESSURE, BAR 250.000
 TOTAL WORK REQUIRED, KW 5,402.37
 TOTAL COOLING DUTY , CAL/SEC -586,962.

*** PROFILE ***

COMPRESSOR PROFILE

STAGE NUMBER	OUTLET PRESSURE BAR	PRESSURE RATIO	OUTLET TEMPERATURE C
1	64.81	1.964	81.25
2	127.3	1.964	132.5
3	250.0	1.964	171.0

STAGE NUMBER	INDICATED HORSEPOWER KW	BRAKE HORSEPOWER KW
--------------	-------------------------	---------------------

1	1589.	1589.
2	1820.	1820.
3	1994.	1994.

STAGE NUMBER	HEAD DEVELOPED M-KGF/KG	VOLUMETRIC FLOW L/MIN	ISENTROPIC EFFICIENCY
1	0.2026E+05	0.2791E+05	0.7200
2	0.2322E+05	0.1629E+05	0.7200
3	0.2543E+05	9090.	0.7200

COOLER PROFILE

STAGE NUMBER	OUTLET TEMPERATURE C	OUTLET PRESSURE BAR	COOLING LOAD CAL/SEC	VAPOR FRACTION
1	40.00	64.81	-.1932E+06	1.000
2	70.00	127.3	-.2943E+06	1.000
3	150.0	250.0	-.9945E+05	1.000

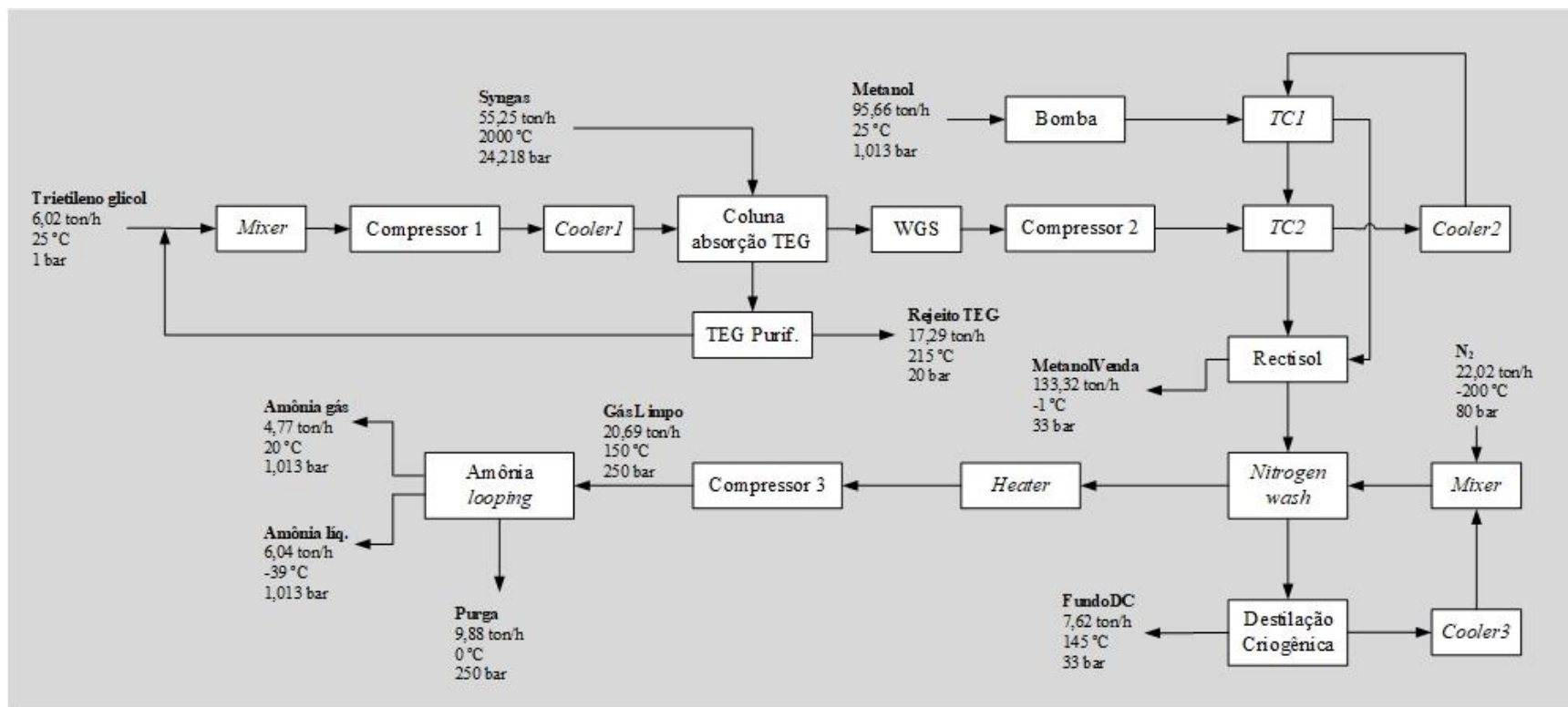
A2. Dados das correntes do C1

Stream Name	Units	EXPIN	EXPOUT2	GAS	GASFORN2	GASLIMP	GF1	GF3	GN1	GN3	METANOL	METPRESS
From		B12	EXPANDER	N2WASH	FORN2	B6	FORN1	FORN3				B2
To		EXPANDER	L-MIXER2	B6		A-COMP01			FORN1	FORN3	B2	B13
Phase		Mixed	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid
Temperature	C	2E+05	-4E+05	-2E+05	6E+02	3E-01	6E+02	6E+02	3E+01	3E+01	3E+01	3E+05
Pressure	bar	3E+02	1E+00	3E+01	1E+03	3E+01	1E+03	1E+03	1E+03	1E+03	1E+03	4E+01
Mass Vapor Fraction		4E-02	1E+00	1E+00	1E+00	1E+00	1E+00	1E+00	1E+00	1E+00	0E+00	0E+00
Mass Liquid Fraction		1E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	1E+00	1E+00
Mass Enthalpy	cal/gm	-8E+05	-5E+05	-2E+05	-5E+05	-2E+05	-5E+05	-5E+05	-1109,46	-1109,46	-1777,06	-1775,26
Mass Flows	kg/hr	11170,4	3379,06	20720,4	6896,68	20720,4	9E+05	20964,2	4E+04	1056,69	95658,8	95658,8
CO2	kg/hr	0E+00	0E+00	1E-88	905,95	1E-88	1E+05	2753,86	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00
CO	kg/hr	1E+06	1E+06	6E+05	0E+00	6E+05	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00
N2	kg/hr	1011,98	1006,94	16977,8	5023,67	16977,8	6E+05	15270,7	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00
O2	kg/hr	0,00449857	0,00446656	0,0256791	2E+05	0,0256791	26664,9	6E+05	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00
H2	kg/hr	2E+05	2E+05	3678,71	0E+00	3678,71	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00
CH4O	kg/hr	0E+00	0E+00	9E-299	0E+00	9E-299	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	95658,8	95658,8
C6H14O4	kg/hr	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00
NH3	kg/hr	10131,6	2345,44	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00
CH4	kg/hr	0E+00	0E+00	0E+00	2E+05	0E+00	2228,4	5E+05	4E+04	1056,69	0E+00	0E+00
H2O	kg/hr	0E+00	0E+00	0E+00	7E+05	0E+00	95090,8	2254,57	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00

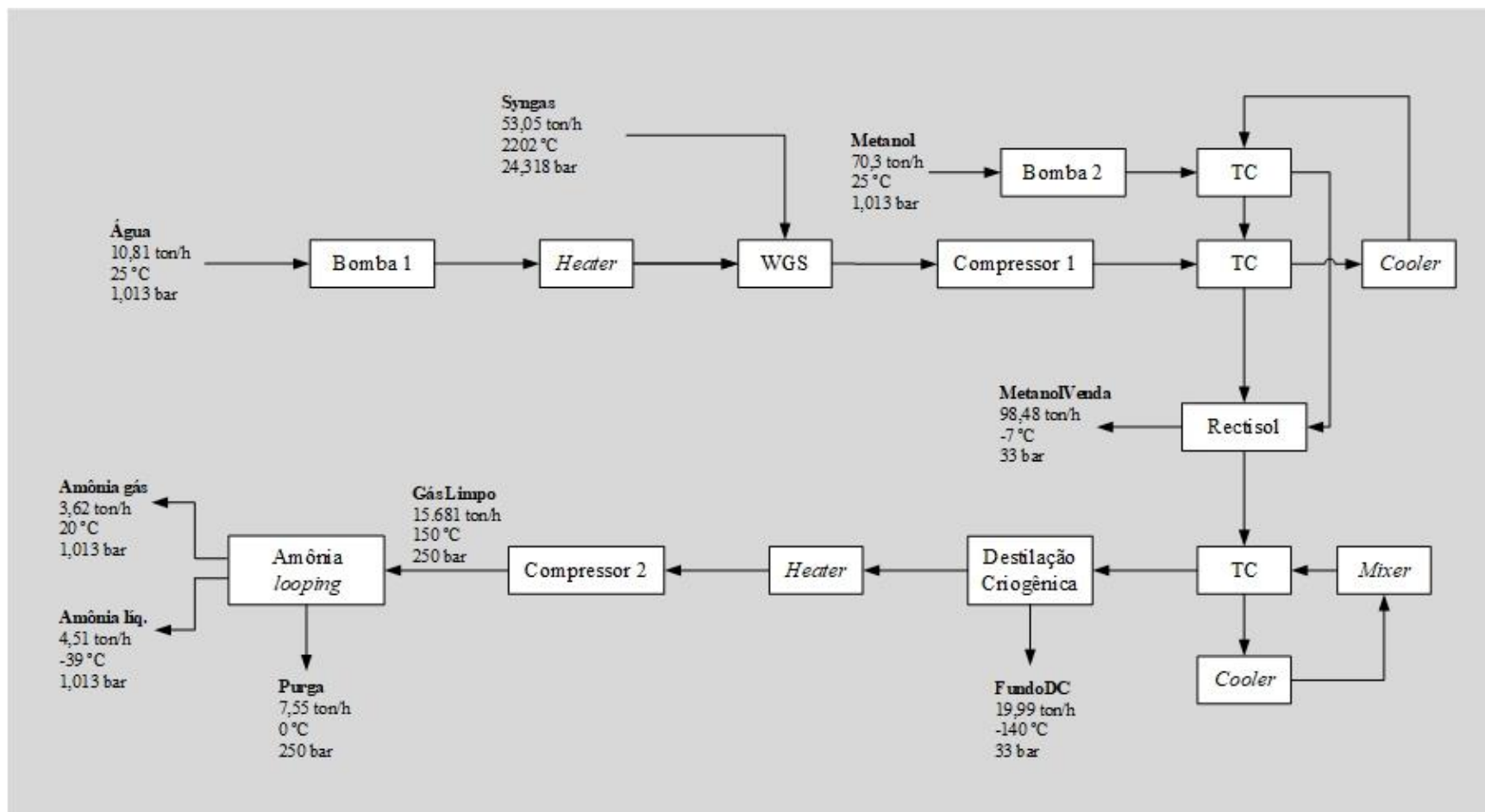
Stream Name	Units	N2	N2-REC	NATGAS2	NH3G	NH3LIQ	PURGA	RECICLO	RECTOUT	SYNGAS	SYNSECO	TEG	TEGH2O	WGSOUT
From			B26		B16	L-SPLIT2	L-SPLIT1	4,37E+04	RECTISOL		ABSGLYC		ABSGLYC	WGS
To		B27	B29	FORN2				L-MIXER1	N2WASH	ABSGLYC	WGS	B22	TEGPURIF	S-COMP2
Phase		Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Vapor
Temperature	C	-2E+02	-1E+05	3E+01	2E+01	-4E+05	0E+00	2,00E+01	-5,00E+05	2000,03	3,03E+05	2,50E+01	3,03E+05	3,50E+02
Pressure	bar	8E+01	3E+01	1E+03	1E+00	1E+00	3E+02	2,50E+02	3,30E+01	2,43E+04	2,40E+01	1,01E+03	2,40E+01	2,40E+01
Mass Vapor Fraction		0E+00	1E+00	1E+00	1E+00	0E+00	1E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00
Mass Liquid Fraction		1E+00	0E+00	0E+00	0E+00	1E+00	0E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	1,00E+00	1,00E+00	0,00E+00
Mass Enthalpy	cal/gm	-1E+05	-5E+05	-1109,46	-5E+05	-1005,39	-5E+04	-5,42E+05	-4,78E+05	-9,11E+05	-1578,02	-1295,95	-1206,02	-1712,11
Mass Flows	kg/hr	22021,8	20212,7	3E+05	4937,32	6233,03	9612,6	34789,7	6320,28	5,53E+04	43985,2	6016,72	3,48E+05	43985,2
CO2	kg/hr	0E+00	7E-18	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0,00E+00	0,0188928	4023,26	4023,26	0,00E+00	0,00E+00	37043,8
CO	kg/hr	0E+00	3E+05	0E+00	1E+05	0,0440299	5E+04	233,68	2165,47	23351,3	23351,3	0,00E+00	0,00E+00	2335,13
N2	kg/hr	22021,8	19958,7	0E+00	1007,95	4E+05	7442,34	25585,7	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
O2	kg/hr	0E+00	0,241389	0E+00	0,00447297	3E+00	0,0204469	0,0914154	4,74E+05	5,20E+05	5,20E+05	0,00E+00	0,00E+00	5,20E+05
H2	kg/hr	0E+00	2E+04	0E+00	2E+04	0,00234959	1802,97	6617,38	3679,18	2179,79	2179,79	0,00E+00	0,00E+00	3692,31
CH4O	kg/hr	0E+00	3E-61	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0,00E+00	1,26E+05	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
C6H14O4	kg/hr	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	6016,72	3,36E+05	0,00E+00
NH3	kg/hr	0E+00	0E+00	0E+00	3902,68	6228,95	3E+05	2352,89	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
CH4	kg/hr	0E+00	0E+00	3E+05	0E+00	0E+00	0E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00	0,00E+00
H2O	kg/hr	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0E+00	0,00E+00	8,63E-45	25180,8	13911,1	0,00E+00	11269,7	3,94E+05

APÊNDICE B

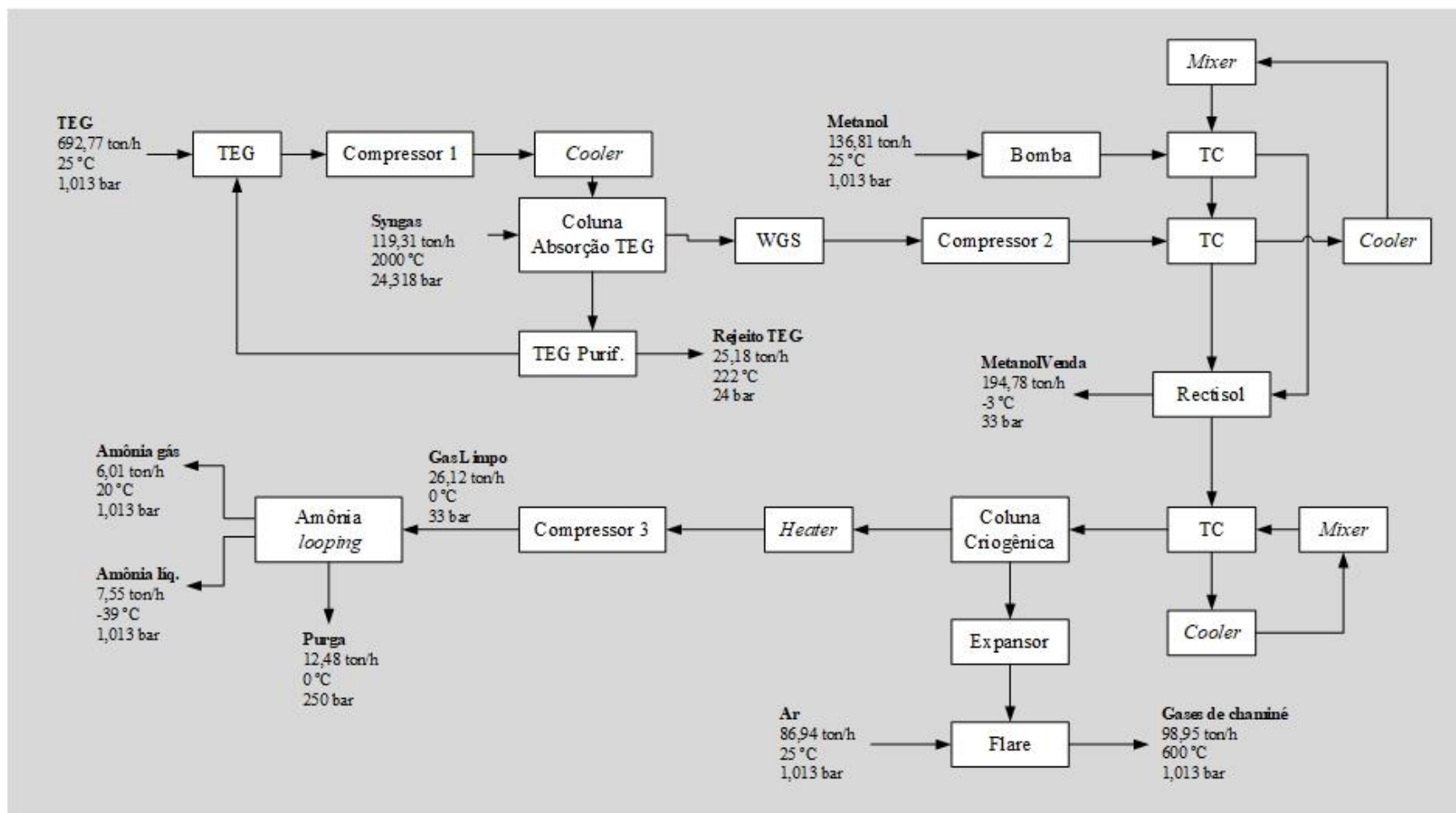
B1. Fluxograma balanceado do C1.



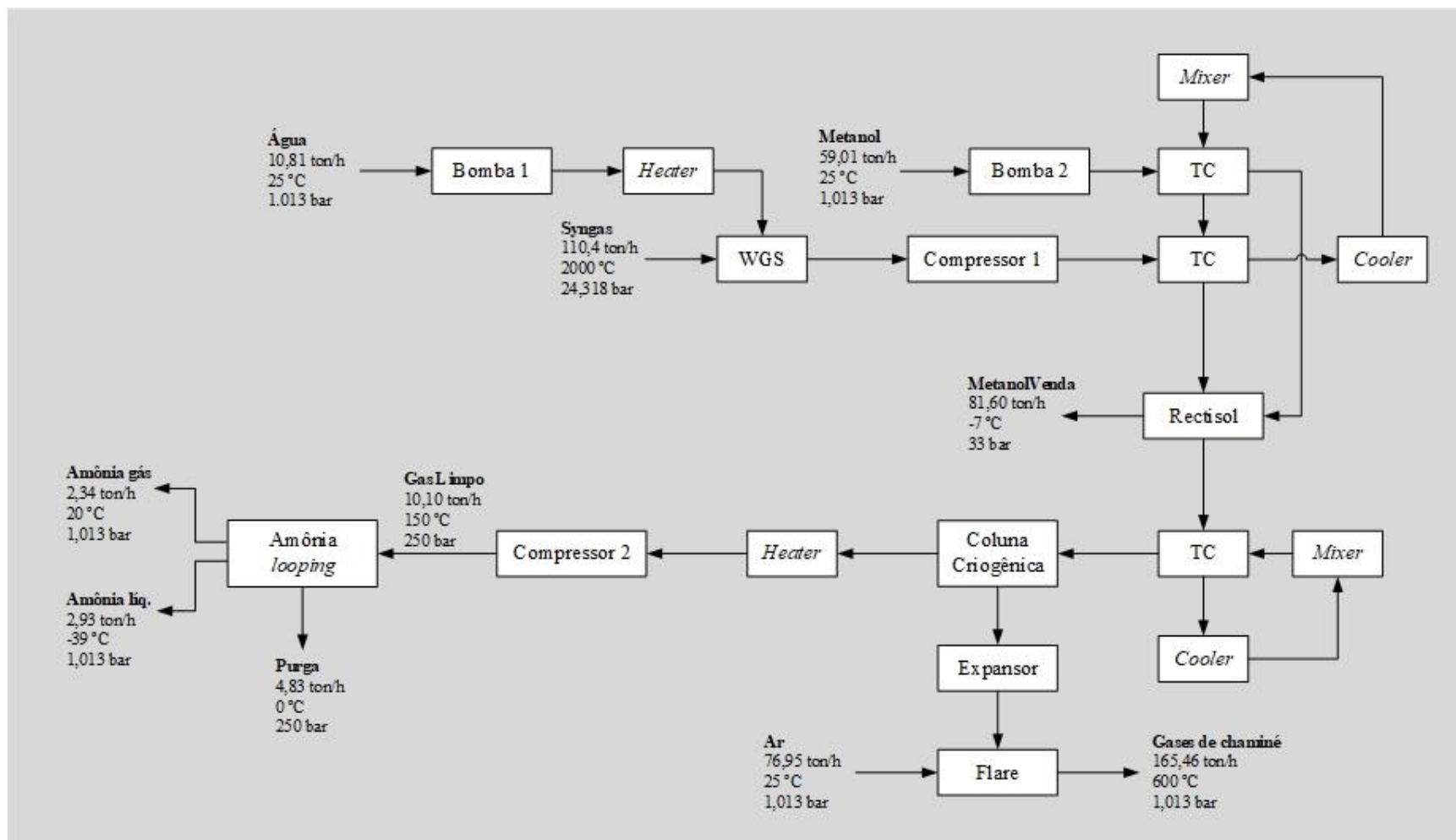
B2. Fluxograma balanceado do C2.



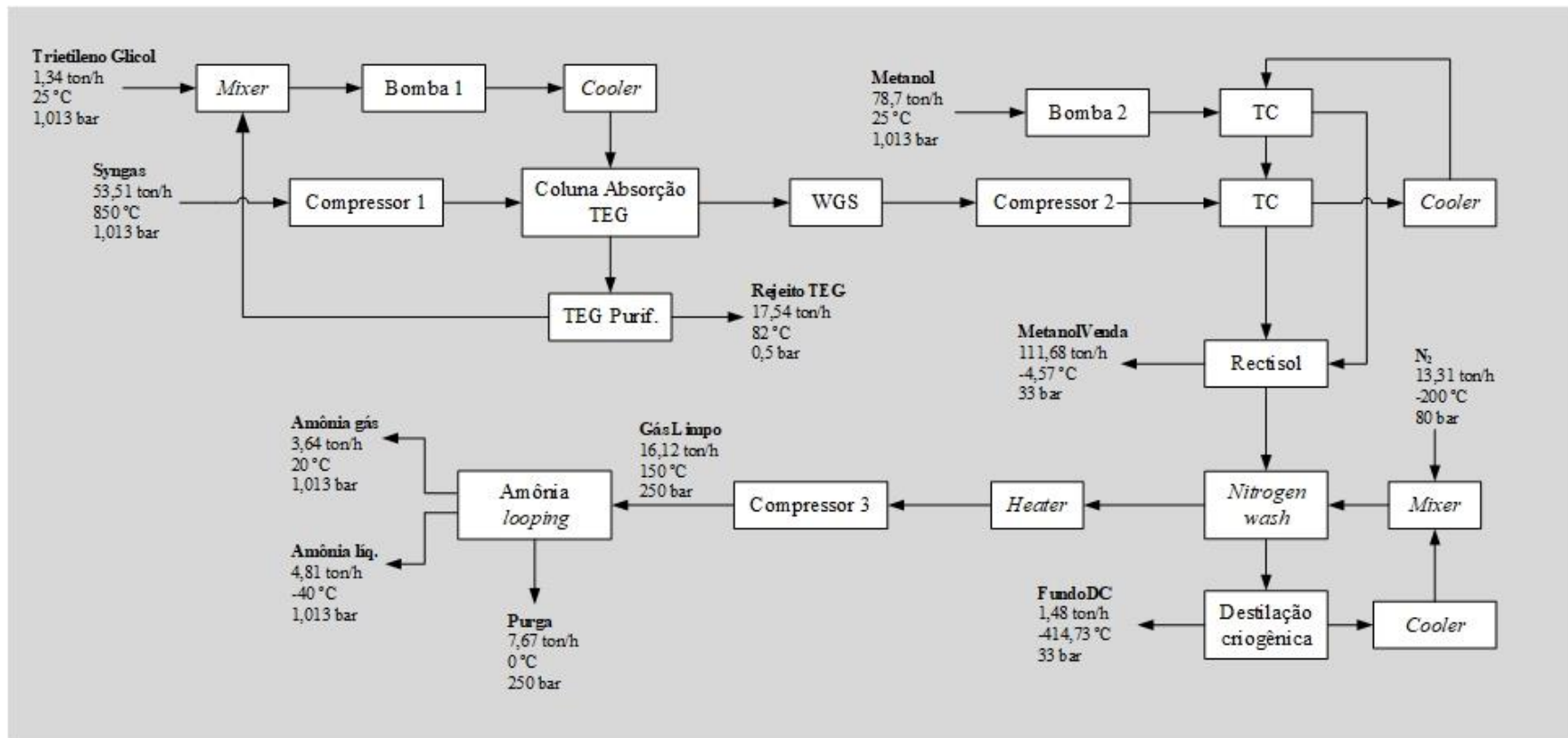
B3. Fluxograma balanceado do C3.



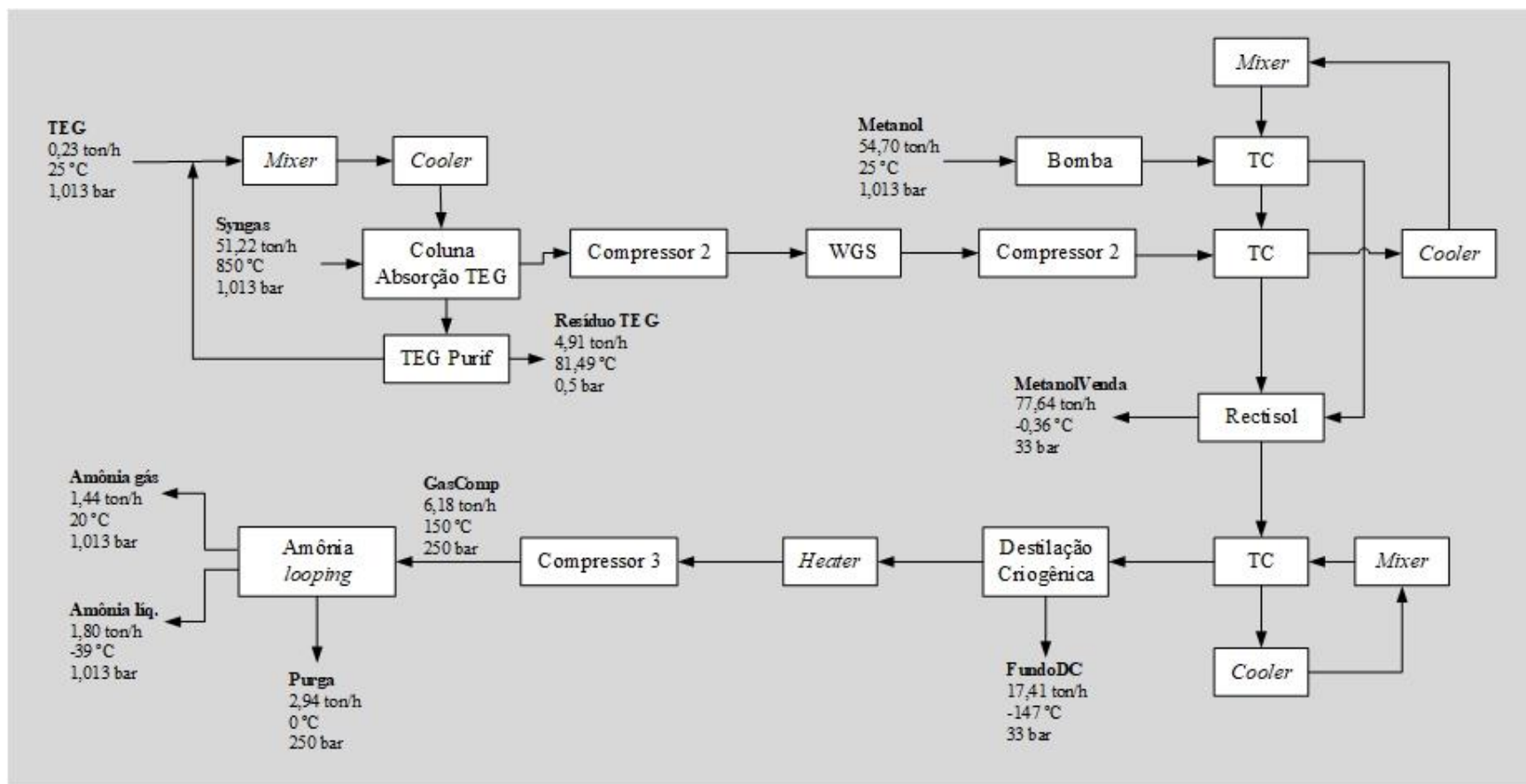
B4. Fluxograma balanceado do C4.



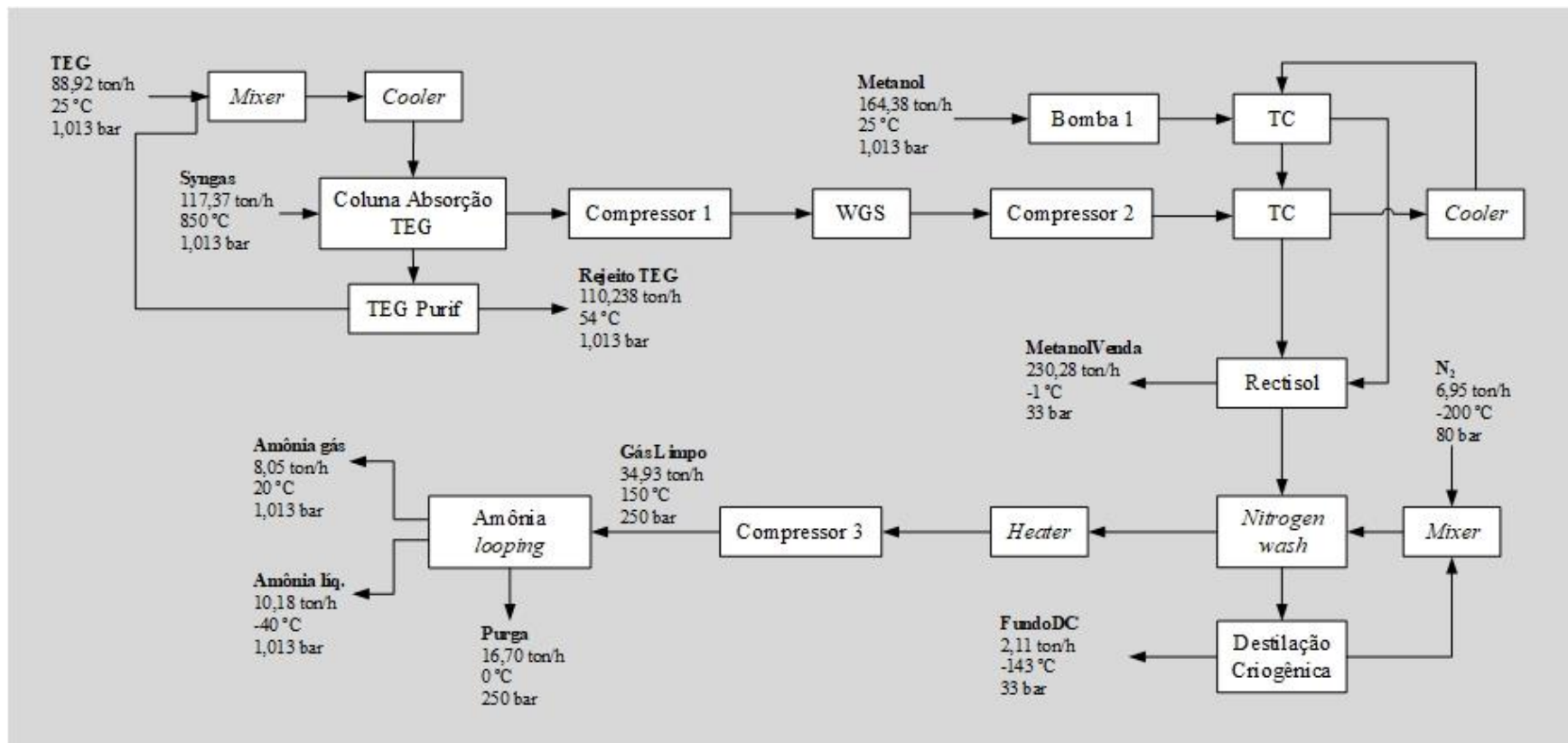
B5. Fluxograma balanceado do C5.



B6. Fluxograma balanceado do C6.



B7. Fluxograma balanceado do C7.



B8. Fluxograma balanceado do C8.

