



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA



GEISIANE RODRIGUES PEREIRA

PROJETO CONCEITUAL DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE METANOL A
PARTIR DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

Uberlândia – MG

2024

GEISIANE RODRIGUES PEREIRA

PROJETO CONCEITUAL DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE METANOL A
PARTIR DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial necessário à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Área de concentração: Simulação de processos

Orientador: Prof. Dr. Sérgio Mauro da Silva
Neiro

Coorientador: Prof. Dr. Luiz Gustavo Martins
Vieira

Uberlândia – MG

2024

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

P436 2024	<p>Pereira, Geisiane Rodrigues, 1989-</p> <p>PROJETO CONCEITUAL DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE METANOL A PARTIR DA GASEIFICAÇÃO DE BIOMASSA [recurso eletrônico] / Geisiane Rodrigues Pereira. - 2024.</p> <p>Orientador: Sergio Mauro da Silva Neiro. Coorientador: Luiz Gustavo Martins Vieira. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia, Pós-graduação em Engenharia Química. Modo de acesso: Internet. Disponível em: http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.796 Inclui bibliografia. Inclui ilustrações.</p> <p>1. Engenharia química. I. Neiro, Sergio Mauro da Silva, 1973-, (Orient.). II. Vieira, Luiz Gustavo Martins, 1976-, (Coorient.). III. Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em Engenharia Química. IV. Título.</p> <p style="text-align: right;">CDU: 66.0</p>
--------------	--

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:

Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
Coordenação do Programa de Pós-Graduação em Engenharia
Química
Av. João Naves de Ávila, 2121, Bloco 1K, Sala 206 - Bairro Santa Mônica, Uberlândia-MG,
CEP 38400-902
Telefone: (34)3239-4249 - www.ppgeq.feq.ufu.br - secppgeq@feq.ufu.br



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-graduação em:	Engenharia Química				
Defesa de:	Mestrado Acadêmico, 9/2024, PPGEQ				
Data:	17 de dezembro de 2024	Hora de início:	8:00	Hora de encerramento:	10:30
Matrícula da Discente:	12222EQU007				
Nome da Discente:	Geisiane Rodrigues Pereira				
Título do Trabalho:	Projeto conceitual de uma planta de produção de metanol a partir da gaseificação de biomassa				
Área de concentração:	Desenvolvimento de Processos Químicos				
Linha de pesquisa:	Modelagem, Controle e Otimização de Processos Químicos				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Projeto auxiliado por computador de processos industriais				
ODS-ONU:	ODS 7 - Energia Limpa e Acessível, ODS 9 - Indústria, Inovação e Infraestrutura, ODS 12 - Consumo e Produção Responsáveis e ODS 13 - Ação contra a mudança global do clima				

Reuniu-se por meio de webconferência, a Banca Examinadora designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, assim composta: Professores Doutores: Carlos Alexandre Moreira da Silva - DEQ/UNIFESP, Érika Ohta Watanabe - PPGEQ/UFU, Luiz Gustavo Martins Vieira - PPGEQ/UFU, coorientador, e Sérgio Mauro da Silva Neiro - PPGEQ/UFU, orientador da candidata.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Prof. Dr. Sérgio Mauro da Silva Neiro, apresentou a Comissão Examinadora e a candidata, agradeceu a presença do público, e concedeu à discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação da discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir, o presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente aos examinadores, que passaram a arguir a candidata. Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando a candidata:

Aprovada

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Luiz Gustavo Martins Vieira, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/12/2024, às 10:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Carlos Alexandre Moreira da Silva, Usuário Externo**, em 17/12/2024, às 10:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Sergio Mauro da Silva Neiro, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/12/2024, às 10:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Erika Ohta Watanabe, Professor(a) do Magistério Superior**, em 17/12/2024, às 12:45, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **5968393** e o código CRC **7A090AF8**.

Dedico este trabalho aos meus pais, Carlito e Maria Santana.

AGRADECIMENTOS

A Deus, dono dos meus dias e razão da minha existência, minha gratidão pela vida, pelo cuidado, pela providência e pela presença em todos os momentos.

Aos meus pais, Carlito e Maria Santana, e aos meus irmãos, Clécio, Josiane e Joquebede, agradeço imensamente pelo amor e pelas orações.

Aos meus sobrinhos, Giovana, Evely, Davi, Isabella e Lucas, minha gratidão pelo riso solto e leveza nos dias bons e nos dias ruins.

Ao meu orientador, Prof. Sergio Mauro da Silva Neiro, minha inenarrável gratidão por sua orientação, compreensão, paciência, apoio e incentivo essenciais para a conclusão deste trabalho.

Ao meu coorientador, Prof. Luiz Gustavo Martins Vieira, agradeço o incentivo e apoio.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), meu agradecimento pelo apoio financeiro e técnico durante o desenvolvimento deste trabalho.

“A esperança tem duas filhas lindas: a indignação e a coragem. A indignação nos ensina a não aceitar as coisas como estão, a coragem, a mudá-las.

Santo Agostinho

Não vês que somos viajantes?

E tu me perguntas:

Que é viajar?

Eu respondo com uma palavra: é avançar!

Experimentais isto em ti

Que nunca te satisfaças com aquilo que és

Para que sejas um dia aquilo que ainda não és.

Avança sempre! Não fiques parado no caminho.

Santo Agostinho

RESUMO

Diante da crescente demanda energética e dos problemas ambientais, fontes renováveis de energia tornam-se cada vez mais necessárias. A biomassa desponta como uma alternativa viável, e a gaseificação, como um dos métodos de aproveitamento energético com grande potencial. É um processo de conversão térmica, no qual os compostos oxidam-se parcialmente, gerando o gás de síntese, composto, majoritariamente, por: CH_4 , CO , CO_2 e H_2 . A aplicação do gás de síntese depende da sua composição, que, por sua vez, sofre influência de variáveis como: temperatura, razão de equivalência, agente de gaseificação e outros parâmetros de operação. Por ser um processo complexo, pode ser estudado preliminarmente através da modelagem, uma ferramenta que auxilia na predição do comportamento do gaseificador. O objetivo desse trabalho foi construir um bloco reacional de gaseificação no simulador de processos *AVEVA™ Process Simulation*. Na modelagem do processo foi utilizada a abordagem de equilíbrio termodinâmico estequiométrico, e foram utilizados dados experimentais extraídos da literatura para validação do resultado. As biomassas estudadas foram: madeira de seringueira, madeira de lei, dois tipos de cavacos de madeira e pellets de pó de serra. Foram desenvolvidos três modelos de gaseificadores, empregando as equações das constantes de equilíbrio das reações que ocorrem na zona de redução. Em um dos modelos foram utilizados modelos empíricos para prever a composição do gás de síntese. As variáveis de processo estudadas foram a temperatura de gaseificação e a razão de equivalência (ER). A composição do gás de síntese obtida através do Modelo 1, para gaseificação da madeira de seringueira, com $\text{ER}=0,33$ e Umidade= 18,5 foi de: 17,72% de CO , 18,88% de H_2 , 11,93% de CO_2 , 0,55% de CH_4 e 50,91% de N_2 , sendo o valor do erro quadrático médio igual a 1,56, evidenciando a aplicabilidade do modelo para descrição do processo. Foram desenvolvidos dois fluxogramas (Planta 1 e Planta 2) para produção de metanol utilizando o produto da gaseificação. A planta é projetada conceitualmente para processar biomassa a uma taxa de 100 kmol/h (aproximadamente 59,6 toneladas por dia) e o gaseificador opera isotermicamente a 900°C e 1 atm. A simulação da Planta 1 utilizando cavacos de madeira indicou um prejuízo de U\$\$ 635.820, enquanto a Planta 2, processando a mesma biomassa indica um lucro de U\$\$1.460.907,7.

Palavras-chave: gaseificação, biomassa, simulação, metanol, gás de síntese, *AVEVA™ Process Simulation*

ABSTRACT

In the face of growing energy demand and environmental issues, renewable energy sources are becoming increasingly necessary. Biomass stands out as a viable alternative, with gasification being one of the energy utilization methods with great potential. It is a thermal conversion process in which compounds are partially oxidized, generating syngas, which is primarily composed of: CH₄, CO, CO₂, and H₂. The application of syngas depends on its composition, which in turn is influenced by variables such as temperature, equivalence ratio, gasification agent, and other operational parameters. Due to its complexity, it can be preliminarily studied through modeling, a tool that helps predict the behavior of the gasifier. The objective of this work was to construct a gasification reaction block in the *AVEVATM Process Simulation*. The process modeling used a thermodynamic stoichiometric equilibrium approach, and experimental data extracted from the literature were used to validate the results. The biomasses studied were rubber tree wood, hardwood, two types of wood chips, and sawdust pellets. Three gasifier models were developed, employing the equilibrium constant equations for the reactions that occur in the reduction zone. One of the models used empirical models to predict the composition of the syngas. The process variables studied were gasification temperature and equivalence ratio (ER). The syngas composition obtained through Model 1 for rubber tree wood gasification, with ER=0.33 and Moisture=18.5, was: 17.72% CO, 18.88% H₂, 11.93% CO₂, 0.55% CH₄, and 50.91% N₂, with a mean squared error of 1.56, demonstrating the applicability of the model for process description. Two flow diagrams (Plant 1 and Plant 2) were developed for methanol production using the gasification product. The plant is conceptually designed to process biomass at a rate of 100 kmol/h (approximately 59.6 tons per day), and the gasifier operates isothermally at 900°C and 1 atm. The simulation of Plant 1 using wood chips showed a loss of USD 635,820, while Plant 2, processing the same biomass, showed a profit of USD 1,460,907.7.

Keywords: gasification, biomass, simulation, methanol, synthesis gas, *AVEVATM Process Simulation*.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3. 1. Aplicações do gás de síntese	30
Figura 3. 2 Gaseificador do tipo contracorrente (updraft).....	32
Figura 3. 3. Gaseificador do tipo cocorrente (downdraft)	33
Figura 3. 4. Tela de início do simulador de processos AVEVA Process Simulation.....	37
Figura 3. 5. Opções apresentadas no simulador de processos AVEVA Process Simulation ...	38
Figura 4. 1. Etapas realizadas no trabalho	42
Figura 4. 2. Conexões entre variáveis do bloco e variáveis externas ao bloco	52
Figura 5. 1. Construção do bloco reacional no AVEVA Process Simulation	55
Figura 5. 2. Criação de um novo fluido no simulador	56
Figura 5. 3. Definição das propriedades termodinâmicas do fluido	56
Figura 5. 4. Definição dos parâmetros do bloco reacional	57
Figura 5. 5. Definição de variáveis do bloco que representa o gaseificador - Modelo 1	57
Figura 5. 6. Definição de variáveis do bloco que representa o gaseificador - Modelo 1 (Continuação)	58
Figura 5. 7. Modelos criados dentro do bloco que representa o gaseificador	58
Figura 5. 8. Conexões definidas no bloco que representa o gaseificador.....	59
Figura 5. 9. Definição de equações do bloco que representa o gaseificador	60
Figura 5. 10. Detalhes das entradas das análises elementar e imediata do bloco que representa o gaseificador - Modelo 1	62
Figura 5. 11. Detalhes da tela para configuração da otimização disponível no APS - Modelo 1	64
Figura 5. 12. Detalhes da tela para configuração do modo de operação do gaseificador - Modelo 1.....	64
Figura 5. 13. Impacto da variação de ER no perfil de composição do gás de síntese produzido com o Modelo 3 – Biomassa: pellets de pó de serra (Simone et al., 2012).....	71
Figura 5. 14. Impacto da variação de ER na temperatura - Modelo 3. Biomassa: pellets de pó de serra (Simone et al., 2012).....	72

Figura 6. 1. Projeto conceitual da planta de produção de metanol (Biomassa utilizada: pellets de madeira) - Planta #1	75
Figura 6. 2. Sistema de resfriamento para o projeto conceitual da Planta #1 processando cavacos de madeira.....	85
Figura 6. 3. Sistema de vapor de alta pressão para geração de energia e descarga do vapor de baixa pressão para o header no projeto conceitual da Planta #1 processando cavacos de madeira	85
Figura 6. 4. Projeto conceitual da planta de produção de metanol processando cavacos de madeira - Planta #2	90
Figura 6. 5. Projeto conceitual da planta de produção de metanol processando sabugo de milho - Planta #2	91
Figura 6. 6. Projeto conceitual da planta de produção de metanol processando casca de café - Planta #2	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 3. 1. Processos de conversão da biomassa.....	25
Tabela 3. 2. Propriedades das amostras de biomassa	27
Tabela 3. 3. Composição do gás de síntese produzido com diferentes agentes oxidantes	28
Tabela 3. 4. Reações do processo de gaseificação	29
Tabela 3. 5. Características dos modelos aplicados à gaseificação	39
Tabela 4. 1. Análises imediata e elementar das biomassas utilizadas	43
Tabela 4. 2. Análise elementar e dados da biomassa (madeira de seringueira)	45
Tabela 5. 1. Validação do modelo com dados experimentais da gaseificação da madeira de seringueira	63
Tabela 5. 2. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para madeira de lei - Modo adiabático (Wei et al., 2011)	65
Tabela 5. 3. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para cavaco de madeira – Modo adiabático (Son, Kim e Lee, 2011).....	66
Tabela 5. 4. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para cavaco de madeira – Modo adiabático (Olgun, Ozdogan e Yinesor, 2011).....	66
Tabela 5. 5. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para pellets de pó de serra – Modo adiabático (Simone et al., 2012).....	67
Tabela 5. 6. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para madeira de lei – Temperatura constante (Wei et al., 2011).....	67
Tabela 5. 7. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para cavaco de madeira – Temperatura constante (Son, Kim e Lee, 2011)	68
Tabela 5. 8. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para cavaco de madeira – Temperatura constante (Olgun, Ozdogan e Yinesor, 2011)	68
Tabela 5. 9. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para pellets de pó de serra – Temperatura constante (Simone et al., 2012)	69
Tabela 5. 10. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para cavaco de madeira – Temperatura constante e η_{CC} fixo no dado experimental (Son, Kim e Lee, 2011)	70

Tabela 5. 11. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para pellets de pó de serra – Temperatura constante e η_{CC} fixo no dado experimental (Simone et al., 2012).....	71
Tabela 6. 1. Composição molar do gás de síntese na saída dos reatores.....	74
Tabela 6. 2. Constantes da taxa de reação de adsorção e constantes de equilíbrio das reações de reforma a vapor (Rahimpour, Aboosadi and Jahanmiri, 2012)	77
Tabela 6. 3. Constantes das taxas de reação, e constantes de adsorção e de equilíbrio das reações de síntese de metanol (Rezaie, et al., 2005, Farsi and Lari, 2020)	81
Tabela 6. 4. Requisitos de equipamentos e utilidades utilizadas em cada equipamento para o projeto conceitual das Plantas #1 e #2 processando cavaco de madeira	84
Tabela 6. 5. Consumo de energia nos compressores no projeto conceitual da Planta #1 processando cavacos de madeira	86
Tabela 6. 6. Custos de fabricação, receitas e lucros dos projetos propostos processando cavacos de madeira.....	86
Tabela 6. 7. Análises imediata e elementar de vários tipos de biomassa utilizadas neste estudo	89
Tabela 6. 8. Custos de fabricação, receitas e lucro para o projeto conceitual da Planta #2 considerando diferentes tipos de biomassa.....	89

LISTA DE QUADROS

Quadro 1. Considerações feitas na modelagem do bloco reacional	55
--	----

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANN	Redes Neurais Artificiais
APS	<i>AVEVATM Process Simulation</i>
% Ash	Quantidade de cinzas indicada pela análise imediata
β	Quantidade de ar fornecido ao gaseificador
β_{real}	Razão ar-combustível alimentada ao processo
β_{esteq}	Razão ar-combustível necessária para a combustão completa da biomassa
C	Teor de carbono na análise elementar
c	Átomos de carbono contido na biomassa
ER	Razão de equivalência
h	Átomos de hidrogênio contido na biomassa
H	Teor de hidrogênio na análise elementar
h_f	Entalpia de formação
h_g	Calor latente de vaporização da água
H_p	Entalpia dos produtos
H_r	Entalpia dos reagentes
K_p	Constante de equilíbrio
MM_{ASH}	Massa molar das cinzas obtida no banco de dados do APS
MTO	Conversão de metanol em olefinas
n	Átomos de nitrogênio contido na biomassa
N	Teor de nitrogênio na análise elementar
n_C	Quantidade de carbono não reagido na saída do gaseificador
η_{CC}	Parâmetro de eficiência de conversão do carbono
n_{CO_2}	Quantidade do componente no produto da gaseificação
n_{CO}	Quantidade do componente no produto da gaseificação
n_{H_2}	Quantidade do componente no produto da gaseificação
n_{H_2O}	Quantidade do componente no produto da gaseificação
n_{CH_4}	Quantidade do componente no produto da gaseificação

n_{N_2}	Quantidade do componente no produto da gaseificação
n_{H_2S}	Quantidade do componente no produto da gaseificação
o	Átomos de oxigênio contido na biomassa
O	Teor de oxigênio na análise elementar
P	Pressão
P_{CH_4}	Pressão parcial do metano
PCI	Poder Calorífico Inferior
PCS	Poder Calorífico Superior
PCI_{bio}	Poder Calorífico Inferior da biomassa
Q	Calor adicionado ou removido do gaseificador
R	Constante universal dos gases
s	Átomos de enxofre contido na biomassa
S	Teor de enxofre na análise elementar
SMR	Steam Methane Reforming
T	Temperatura
w	Quantidade de umidade contida na biomassa
WGS	Water Gas Shift
$W_{drybiomass}$	Massa seca da biomassa
$\Delta \bar{G}_T^0$	Varição da energia livre de Gibbs
z_i	Fração molar

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	19
2. OBJETIVOS.....	22
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
3.1 Biomassa.....	24
3.1.1 Caracterização da biomassa	26
3.2 Gaseificação.....	27
3.3 Tipos de gaseificadores	31
3.4 Razão de equivalência (ER).....	33
3.5 Modelagem do Gaseificador.....	34
3.6 Produção de metanol.....	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA GASEIFICAÇÃO	54
5.1 Construção dos modelos de gaseificação.....	54
5.2 Validação do modelo	60
6 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO METANOL.....	73
7 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	93
REFERÊNCIAS	94
APÊNDICE	99

CAPÍTULO 1

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos tornaram-se perceptíveis e preocupantes as mudanças nos padrões de temperatura e clima em todo o planeta. Tempestades catastróficas em algumas regiões, secas severas em outras, escassez de água, temperaturas acima da média, inundações e aumento do nível do mar são algumas das consequências já vistas. Sabe-se que desde a industrialização as atividades humanas têm sido o principal impulsionador das mudanças climáticas, em decorrência, principalmente, da queima de combustíveis fósseis, como carvão, petróleo e gás (Nações Unidas Brasil, 2024). Além disso, o crescimento econômico atrelado à crescente urbanização, conduz ao aumento da produção de lixo, sendo outro fator deletério ao meio ambiente. Diante desse cenário, surge o desafio de atender a demanda energética e, concomitantemente, refrear a emissão de gases poluentes, mitigando os problemas ambientais. Para superar esse desafio, o uso de fontes de energia limpa surge como alternativa factível, que pode contribuir para uma economia de baixo carbono, cujo preceito fundamental é a sustentabilidade (Kushwah, Reina e Short, 2022)

Ao contrário do que acontece com as fontes convencionais de energia, que estão concentradas em algumas regiões, as fontes renováveis existem em praticamente todas as áreas geográficas. Torna-se imprescindível, portanto, o desenvolvimento de tecnologias que transformem esses recursos em energia. A geração de eletricidade a partir de recursos renováveis tem crescido nos últimos anos e a tendência é manter-se ascendente. Uma possível justificativa para isso é a utilização de resíduos industriais e do agronegócio, além dos resíduos sólidos urbanos que tem aumentado de forma constante nas últimas décadas. Aproveitá-los para a geração de energia é uma alternativa oportuna, pois resolve dois problemas simultaneamente: o ambiental e o energético. Nesse contexto, a biomassa desponta como uma alternativa promissora, disponível em larga escala, de fácil processamento, e com menor impacto ambiental quando comparado aos combustíveis fósseis.

Dentre os diversos métodos de aproveitamento energético da biomassa, a gaseificação se destaca por sua eficiência, ao produzir o gás de síntese, um combustível limpo, produto majoritário do processo, que atrai interesse dos setores de energia e de síntese química, devido a diversidade de suas aplicações: i) combustível primário ou secundário na geração de energia; ii) intermediário para produção de amônia, dimetil éter (DME) e metanol; iii)

combustível primário em processos petroquímicos e de refino; iv) produção de hidrogênio, dentre outras.

O metanol obtido a partir do gás de síntese da gaseificação é considerado limpo e renovável, visto que não são emitidos gases nocivos para a atmosfera durante o processo. É um composto orgânico importante, da família dos álcoois, utilizado como matéria-prima na produção industrial de várias substâncias orgânicas, tais como: formaldeído, éter metil terciário butílico (MTBE) e ácido acético, que, por sua vez são usados na produção de adesivos, solventes e aditivos (Puig-Gamero et al.,2018). Pode ser encontrado em bebidas alcóolicas, em pequenas quantidades em relação aos demais componentes, visto que é um produto secundário indesejado do processo de fermentação. Atualmente, é produzido predominantemente a partir da reforma a vapor do gás natural (ANP, 2024), o que o relaciona diretamente às emissões de gases de efeito estufa. A obtenção do metanol a partir de fontes de energia limpa é essencial para reduzir a dependência de combustíveis fósseis na indústria, no entanto requer proporções bem ajustadas entre H_2 e CO e entre CO e CO_2 , além da limpeza prévia do gás. Além das possíveis aplicações do metanol, também é um combustível atraente para a indústria marítima, já que, ao ser líquido à temperatura ambiente, o armazenamento e transporte é menos oneroso.

O processo de gaseificação possui alguns parâmetros importantes e têm sido estudados ao longo dos anos. Um deles é a razão de equivalência (ER), definida como a razão entre o ar fornecido ao sistema e a quantidade de ar necessária para que ocorra a combustão completa da biomassa. Esse parâmetro possui grande influência sobre a temperatura, o poder calorífico e a pureza do gás produzido. Além disso, a gaseificação é representada como um conjunto complexo de reações químicas, exigindo o desenvolvimento de modelos matemáticos para descrever o processo, os quais permitem prever o comportamento, economizando tempo e recursos. Quando associada à validação de resultados experimentais, a modelagem e simulação contribuem para o desenvolvimento de tecnologias eficazes, além de permitir avaliar a influência dos parâmetros nos resultados e as condições ótimas do processo.

A literatura (Basu, 2010) reporta algumas abordagens para a modelagem do processo de gaseificação:

- Equilíbrio termodinâmico: utiliza princípios da termodinâmica para prever as reações químicas e a formação de produtos gasosos. Modelos como o método de Gibbs minimizam a energia livre para determinar a composição do gás de síntese.

- Modelo Cinético: analisam as taxas de reação e os mecanismos envolvidos, ajudando a entender como diferentes condições afetam a produção de gás de síntese.
- Modelagem de Transferência de Calor e Massa: estuda como o calor e os componentes gasosos se movem dentro do gaseificador. Isso é importante para otimizar a eficiência do processo e garantir a uniformidade na reação.
- Modelagem Computacional: ferramentas como Dinâmica de Fluidos Computacional (CFD) simulam o comportamento do fluxo de gás e a distribuição de temperatura dentro do gaseificador, permitindo uma análise mais detalhada de processos complexos.
- Modelos Empíricos: baseados em dados experimentais, esses modelos relacionam variáveis operacionais (como temperatura e pressão) a resultados de produção de gás de síntese. Eles podem ser mais simples, mas dependem da disponibilidade de dados.
- Modelagem Multicamada: considera a interação entre diferentes camadas de material dentro do gaseificador, incluindo zonas de combustão, gaseificação e resfriamento.

Neste trabalho, a modelagem do processo de gaseificação seguiu a abordagem do equilíbrio termodinâmico estequiométrico. Em condições de equilíbrio químico, as reações ocorrem em uma condição estável, quando a entropia do sistema é maximizada e a energia livre de Gibbs é minimizada. Na prática, o equilíbrio termodinâmico para gaseificadores de leito fixo pode não ser alcançado, porém os modelos baseados nessa abordagem têm sido amplamente estudados por muitos autores e apresentado bons resultados.

A ferramenta utilizada para a construção do modelo foi o simulador de processos *AVEVA™ Process Simulation*, e os resultados foram validados com dados experimentais.

CAPÍTULO 2

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi a construção de um bloco reacional de gaseificação no simulador de processos *AVEVA™ Process Simulation* (APS) e sua utilização no desenvolvimento de um fluxograma para produção de metanol.

Como objetivos específicos tem-se:

- Desenvolver um modelo de equilíbrio termodinâmico estequiométrico para o processo de gaseificação, de modo a representar as condições máximas de reação;
- Construir um bloco de gaseificação no *AVEVA™ Process Simulation* que contemple o modelo desenvolvido, uma vez que devido à complexidade e particularidades do sistema de equações, é necessário customizá-lo em um ambiente de simulação robusto com alto poder de solução numérica;
- Validar o modelo desenvolvido com dados experimentais obtidos da literatura, com vistas a certificar a confiabilidade e representatividade do modelo;
- Desenvolver simulações com o objetivo de avaliar algumas variáveis do processo de gaseificação sobre o gás de síntese gerado pela gaseificação;
- Desenvolver um fluxograma conceitual para a produção de metanol a partir do gás de síntese gerado no gaseificador
- Desenvolver uma análise econômica preliminar envolvendo os custos operacionais e receitas obtidas com o projeto conceitual.

O modelo do gaseificador e o projeto do processo de produção de metanol foram desenvolvidos utilizando o *AVEVA™ Process Simulation* (APS), que oferece modelos termodinâmicos robustos e um extenso banco de dados de componentes sem a necessidade de recorrer a nenhum elemento de cálculo ou dado externo ao simulador. Um bloco personalizado representando um gaseificador de leito fixo de fluxo descendente foi desenvolvido do zero dentro do APS, garantindo uma representação precisa e integrada do processo de gaseificação.

O estudo também inclui uma avaliação técnica e uma análise econômica preliminar. Uma vantagem significativa do uso do APS é seu poderoso algoritmo de solução orientado por equações e ferramentas de otimização integradas, que permitem a otimização precisa das condições operacionais e de alguns dimensionamentos de equipamentos. Diferentemente de outros estudos na literatura (Ranjan et al., 2023; Begum, S.; Rasul, M.G.; Akbar, D., 2014) que utilizam o Aspen Plus e representam a etapa de gaseificação como uma combinação de blocos pré-existentes, este trabalho integra o gaseificador em uma única unidade abrangente. Este projeto personalizado incorpora todas as equações necessárias para modelar um processo de gaseificação baseado no equilíbrio estequiométrico, proporcionando uma ferramenta *tudo-em-um* que oferece maior fidelidade e funcionalidade.

CAPÍTULO 3

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo serão abordados os fundamentos referentes às características da biomassa, o processo de gaseificação, os tipos de gaseificadores, a modelagem da gaseificação a partir do equilíbrio termodinâmico estequiométrico e a produção de metanol a partir do gás de síntese.

3.1 Biomassa

A biomassa pode ser definida, resumidamente, como todo recurso renovável oriundo de matéria orgânica (de origem animal ou vegetal) que pode ser usado para produção de energia. Os recursos de biomassa incluem madeira, culturas agrícolas e seus subprodutos residuais, resíduos sólidos urbanos, resíduos de processos agroindustriais e alimentares e plantas aquáticas como algas e ervas daninhas. É o quarto recurso energético mundial, atrás do petróleo, carvão e gás natural (Bocci et al., 2014), porém, apesar da ampla disponibilidade, sua utilização é limitada pelo grande volume, que dificulta e onera o manuseio e o transporte, e pela baixa densidade energética quando comparada aos combustíveis fósseis. Assim, para que o uso da biomassa seja vantajoso, do ponto de vista econômico, é necessário que seja convertida da forma sólida para líquido ou gás, que pode ser feito através de duas maneiras: conversão bioquímica e termoquímica (Baruah e Baruah, 2014). A conversão bioquímica - digestão anaeróbica e fermentação, - transforma a biomassa em álcoois, como etanol e metanol, que podem ser utilizados juntamente com a gasolina. A conversão termoquímica, por sua vez, converte a biomassa em combustível gasoso ou líquido através dos seguintes processos: gaseificação, combustão, liquefação e pirólise (Kushwah, Reina e Short, 2022).

O processo tradicional de combustão, no qual a biomassa é queimada para fornecer calor e energia, tem uma eficiência líquida para a produção de eletricidade de aproximadamente 20% a 40% e traz consigo preocupações concernentes ao entupimento dos sistemas de alimentação de carvão (Caputo et al., 2004). Com relação à pirólise, a biomassa é convertida em bio-óleo na ausência de oxigênio. Porém, os usos limitados e a dificuldade de processamento desse produto restringem a aplicação da pirólise para aproveitamento da biomassa. A gaseificação converte a biomassa em uma mistura gasosa, através da oxidação

parcial em altas temperaturas. É considerada uma das formas mais eficientes de obtenção de energia a partir da biomassa, e tem se tornado uma das melhores alternativas para o reaproveitamento dos resíduos sólidos. devido à produção do gás de síntese limpo para a geração eficiente de calor e energia, resultando em emissões relativamente baixas de poluentes (Puig-Arvanat, Bruno e Coronas, 2010). Além disso, a produção do gás de síntese a partir da biomassa permite a produção de metanol e hidrogênio, produtos de alto valor agregado e de grande importância para a indústria (McKendry, 2002).

A escolha do processo é influenciada por alguns fatores, como o tipo e a quantidade de biomassa disponível, o potencial energético, o uso final dos produtos, além das normas ambientais e condições econômicas (Caputo et al.,2005).

A Tabela 3.1 apresenta a classificação das opções de processo com base no tipo de produto energético.

Tabela 3. 1. Processos de conversão da biomassa

Conversão	Processo	Produtos
Processos termoquímicos	Combustão	Vapor Calor de processo Energia elétrica
	Gaseificação	Vapor Calor de processo Energia elétrica Gás combustível
	Pirólise	Carvão Bio-óleo Gás combustível
Processos bioquímicos	Fermentação	Etanol
	Digestão anaeróbica	Água para irrigação Compostos Biogás

Fonte: Caputo et al., 2005.

Para a seleção da matéria-prima a ser utilizada nos processos de gaseificação, alguns critérios devem ser considerados de acordo com Bocci et al. (2014):

- Disponibilidade em escala significativa (t/ano)
- Baixo teor de água e alta densidade;
- Alto valor calorífico;
- Teores elevados de substâncias voláteis;

- Quantidades mínimas de cinzas, cloro e enxofre, e
- Alta relação carbono/nitrogênio.

3.1.1 Caracterização da biomassa

Para o estudo da biomassa como recurso energético, é necessário que alguns parâmetros sejam definidos, os quais darão base para a noção do potencial energético e escolha do tipo de reator. Essa caracterização traz elementos que possibilitam a compreensão de propriedades determinantes, particulares a cada aplicação. Em projetos nos quais a biomassa é utilizada com finalidade energética, requer-se conhecimento pleno das propriedades físicas e químicas. Nesse contexto, as análises elementar e imediata são de fundamental importância, pois fornecem parâmetros essenciais para o processo.

A análise elementar fornece a quantidade percentual mássica de cada elemento presente na biomassa: Carbono (C), Hidrogênio (H), Oxigênio (O), Nitrogênio (N) e Enxofre (S). Essa informação é importante para avaliar o potencial energético do combustível, definindo a quantidade de ar necessária para a combustão parcial, o poder calorífico, a entalpia, o volume e a composição dos gases de saída.

A análise imediata, por sua vez, fornece o teor de umidade, voláteis, carbono fixo e cinzas. É um indicativo da quantidade de material que será queimada no estado sólido (carbono fixo) e gasoso (voláteis). O teor de umidade na biomassa é uma característica relevante para o processo de gaseificação, pois influencia na quantidade de energia necessária para iniciá-lo. Se o teor de umidade for alto, será requerida uma maior quantidade de energia para vaporizá-la e, conseqüentemente, menos energia estará disponível para as reações endotérmicas responsáveis pela produção de H_2 e CO . (Nogueira e Lora, 2003) Por outro lado, biomassa com teor de umidade inferior a 20% pode ter influência positiva no processo de gaseificação devido à intensificação da reação gás/água. A Tabela 3.2 mostra algumas propriedades de amostras de biomassa.

Tabela 3. 2. Propriedades das amostras de biomassa

Biomassa	C (%)	H (%)	O (%)	N (%)	S (%)	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinza (%)	Carbono fixo (%)
Sabugo de milho ^a	42,75	5,64	50,34	1,21	0,06	7,09	83,11	1,6	15,27
Casca de cacau ^b	45	9	33	3	0	5,9	88	10	2
Resíduo de coco ^c	46,33	5,93	42,05	1,98	0,93	6,88	81,65	2,78	15,57

Fonte: a) Silva, 2020; b) Gonzalez, 2024; c) Borel, 2018

3.2 Gaseificação

A gaseificação da biomassa é um processo complexo, que envolve várias reações químicas, processos de transferência de calor e massa e mudanças de pressão. É definida, em síntese, como a conversão termoquímica de um material, sólido ou líquido, em um combustível gasoso útil ou em matéria-prima que pode ser usada para a produção de produtos químicos de valor agregado (Baruah e Baruah, 2014). O gás obtido possui diversas aplicações, podendo ser utilizado para combustão em motores ou turbinas para geração de potência e energia elétrica, em bombas de irrigação, para geração direta de calor em queimadores e fornalhas ou como fonte para produção de matéria-prima em sínteses químicas, como o metanol.

Apesar de apresentar diversas vantagens, o processo de gaseificação tem como inconveniência a complexidade tecnológica quando comparada à combustão e a necessidade de atenção quanto aos aspectos de segurança, devido à toxicidade do gás de síntese. Os sistemas que integram a instalação de gaseificação (pré-processamento do combustível, gaseificador, sistema de tratamento dos gases, controle do processo e tratamento dos resíduos com disposição adequada) devem ser projetados de forma a evitar vazamentos e propiciar boa ventilação (Sanchez, 2010)

Os produtos da gaseificação são obtidos nas fases gasosa e sólida. A fase sólida, denominada *char*, corresponde à fração do material orgânico que não foi convertido. A fase gasosa denomina-se gás de síntese (syngas), uma mistura de monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H_2), metano (CH_4) e dióxido de carbono (CO_2). Outros componentes também

podem ser encontrados no produto, como o dióxido de enxofre (SO_2), ácido sulfídrico H_2S e gases inertes como o nitrogênio (N_2).

A gaseificação requer um agente oxidante, que pode ser ar, oxigênio ou vapor, cuja função é reorganizar a estrutura molecular da matéria-prima e convertê-la em combustível com maior relação hidrogênio/carbono (H/C). O tipo de agente oxidante utilizado interfere diretamente na composição e no poder calorífico inferior (PCI) do gás de síntese. O Poder Calorífico Inferior (PCI) é a quantidade de calor liberada quando um material é queimado e os gases resultantes são resfriados até o ponto de ebulição da água. Na Tabela 3.3 são apresentadas as variações na composição do gás de síntese quando se utiliza ar, oxigênio e vapor/ CO_2 como agentes oxidantes.

Tabela 3. 3. Composição do gás de síntese produzido com diferentes agentes oxidantes

Oxidante	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂	PCI (MJ/Nm ³)
Ar	9 -10	12-15	14-17	2-4	56-59	3-6
Oxigênio	30-34	30 – 37	25-29	4-6	-	10-15
Vapor	24-50	30-45	10-19	5-12	-	12-20

Fonte: Bocci et al., 2014

O ar é o agente oxidante mais utilizado, devido à grande disponibilidade e custo zero, mas sua utilização apresenta ressalvas devido à elevada quantidade de nitrogênio (N_2), o que requer maior potência em sopradores e equipamentos maiores e diminui o poder calorífico do syngas. O oxigênio puro (O_2), aumenta os custos operacionais devido à sua produção, mas tem como vantagem o incremento do poder calorífico do gás. O vapor, por sua vez, aumenta o poder calorífico e o teor de H_2 do gás de síntese, podendo ser produzido utilizando o excesso de calor da usina (Bocci et al.,2014).

A química da gaseificação é bastante complexa, consistindo, em linhas gerais, nas seguintes etapas (Puig – Arvanat, Bruno e Coronas, 2010)

- **Secagem:** nesta etapa, o teor de umidade da biomassa, normalmente medido entre 5% e 35%, é reduzido. Ocorre em torno de 100 °C – 200°C e a umidade reduz para um teor < 5%;
- **Pirólise:** é essencialmente a decomposição térmica da biomassa na ausência de oxigênio ou ar. Nesse processo, a matéria volátil da biomassa é reduzida, causando a

liberação de gases de hidrocarbonetos e a biomassa é reduzida a carvão vegetal sólido. Os gases de hidrocarbonetos podem condensar-se a uma temperatura suficientemente baixa para gerar alcatrão líquido.

- **Oxidação:** Trata-se de uma reação entre a biomassa carbonizada sólida e o oxigênio do ar, resultando na formação de CO_2 . A oxidação do carbono e do hidrogênio libera uma grande quantidade de calor. Se o oxigênio estiver presente em quantidades subestequiométricas, pode ocorrer oxidação parcial do carbono, resultando na formação de monóxido de carbono.
- **Redução:** na ausência de oxigênio ou em quantidade subestequiométrica, várias reações de redução ocorrem na faixa de temperatura de 800 -1000 °C, e são, em sua maioria, endotérmicas.

A Tabela 3.4 sintetiza as etapas e as respectivas reações.

Tabela 3. 4. Reações do processo de gaseificação

Etapa	Reação
Secagem/Pirólise	Biomassa \rightarrow Coque + Alcatrão + Voláteis
Oxidação	$C + 0,5O_2 \leftrightarrow CO$ $\Delta H = -111$ kJ/mol
	$C + O_2 \leftrightarrow CO_2$ $\Delta H = -393,77$ kJ/mol
Redução	Reação água-gás $C + H_2O \leftrightarrow H_2 + CO$ $\Delta H = +131,38$ kJ/mol
	Reação de Boudouard $C + CO_2 \leftrightarrow 2CO$ $\Delta H = +172,58$ kJ/mol
	Reação de Shift $CO + H_2O \leftrightarrow CO_2 + H_2$ $\Delta H = -41,98$ kJ/mol
	Metanação $C + 2H_2 \leftrightarrow CH_4$ $\Delta H = +74,90$ kJ/mol

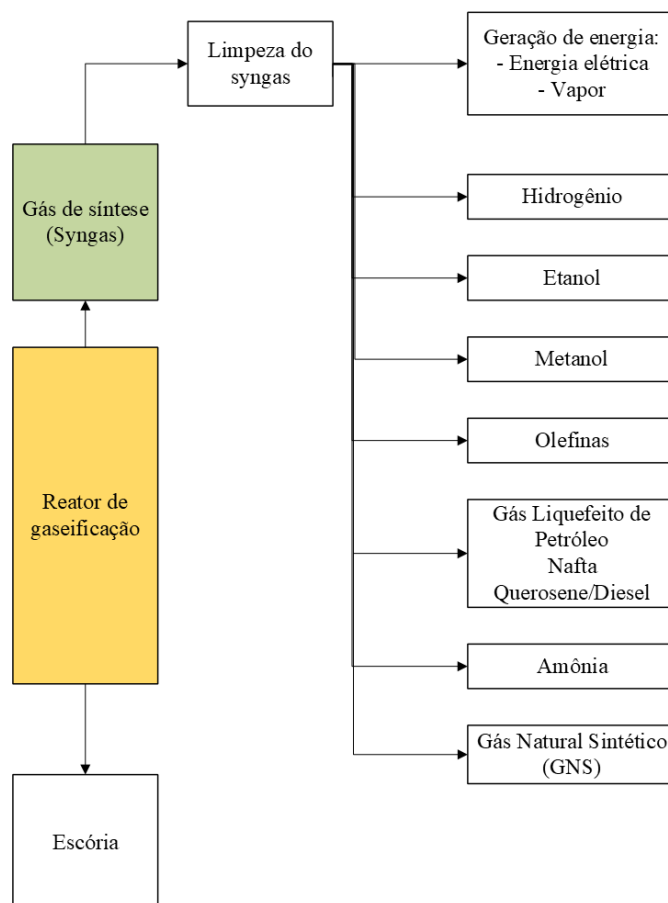
Fonte: Abreu, 2017

As quatro reações que ocorrem na zona de redução são as principais reações do processo de gaseificação, a partir delas são formados os gases combustíveis que compõem o gás de síntese.

- Como citado anteriormente, o gás de síntese, produto majoritário da gaseificação, é utilizado em diversos processos, de interesse industrial e econômico, tais como: produção de gás natural sintético, produção de metanol, Processo Fischer – Tropsch, produção de hidrogênio e geração de calor e eletricidade (Mendiburu et al.,2014).

A Figura 3.1 esquematiza as principais aplicações do gás de síntese, evidenciando a relevância comercial e industrial desse produto.

Figura 3. 1. Aplicações do gás de síntese



Fonte: a autora

Sob os aspectos de conversão mássica, eficiência energética e exergética, os processos de produção de metanol, de gás natural sintético e de hidrogênio são os mais eficientes. (Sues et al., 2010). O gás de síntese obtido a partir da gaseificação da biomassa pode ser utilizado para a síntese de produtos químicos como o metanol, que pode ser utilizado diretamente como combustível limpo ou pode ser misturado com outros combustíveis convencionais. Além disso, muitos produtos podem ser obtidos a partir dele, como o formaldeído, éter butílico terciário metílico, ácido acético ou gasolina. Para obter o metanol a partir do gás de síntese, este precisa ser submetido a um processo de limpeza, no qual se remove o CO₂ e demais impurezas. Uma das tecnologias utilizadas nesse processo de limpeza é a absorção com MEA, eficaz, porém onerosa. A adsorção por oscilação de pressão (PSA) é uma tecnologia que reduz o consumo de energia e dispensa o uso de produtos químicos tóxicos e corrosivos (Puig-Gamero et al., 2018).

O processo de gaseificação da biomassa tem se popularizado nos últimos anos, sendo objeto de pesquisa de diferentes grupos, com aplicações das mais variadas. Os estudos são experimentais e numéricos, com um elevado grau de inovação. Yang et al., (2024) projetaram e construíram uma planta de gaseificação para fornecer 30 t/h de vapor industrial para um parque industrial de alimentos. Guerrero, Carmona-Martinez e Jarauta-Córdoba (2024), conduziram testes experimentais de gaseificação de pinheiro, fixando temperatura, relação estequiométrica do ar e relação vapor/biomassa. As pesquisas apontam que a gaseificação pode contribuir positivamente para a segurança energética, além de ser coadjuvante na redução de emissões de gases poluentes na atmosfera.

3.3 Tipos de gaseificadores

Os gaseificadores são os reatores nos quais a biomassa é transformada em gás combustível através da adição de calor, devendo ter a capacidade de produzir um gás combustível limpo e de qualidade através de uma ampla gama de materiais. Os gaseificadores diferem-se nos seguintes quesitos: a alimentação da biomassa no reator e a direção do movimento (ascendente ou descendente); tipo de atmosfera utilizada (oxigênio, ar ou vapor); temperatura de operação e fornecimento de calor para o reator.

Existem três tipos principais de gaseificadores: (1) gaseificador de leito fixo, (2) gaseificador de leito fluidizado e de (3) leito arrastado.

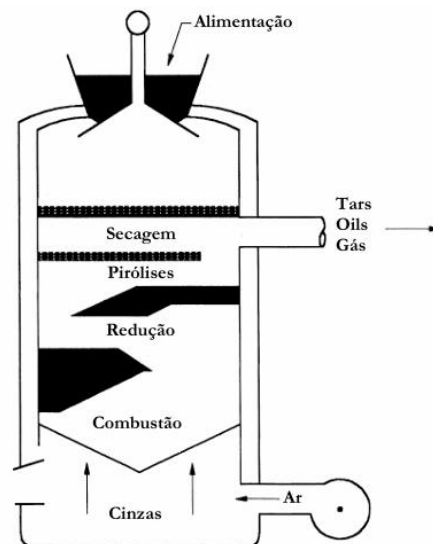
Os gaseificadores de leito arrastado são apropriados para combustíveis de granulometria fina, onerando o custo de tratamento da biomassa. Além disso, o processo ocorre em alta temperatura, contribuindo para a produção de um gás com maior teor de calor sensível, o que incorre na necessidade de implantação de equipamentos como caldeiras de recuperação e turbinas a vapor para aumentar a eficiência do sistema (Lora et al., 2012).

O gaseificador de leito fluidizado não possui zonas diferenciadas de reação. Os gases se movimentam em alta velocidade, eliminando a necessidade de grelha para retenção de impurezas. Nele ocorre o fenômeno da fluidização, quando o combustível sólido entra em contato com o gás e assume o comportamento de um fluido. A intensa circulação e mistura das partículas resulta em altas taxas de reação gás-sólido e temperatura uniforme em todo o leito. Os reatores de leito fluidizado podem ser classificados em leito borbulhante e leito circulante, sendo empregados em aplicações de média e larga escala, respectivamente.

Os gaseificadores de leito fixo são de projeto e operação simples, sendo caracterizados pela separação em zonas distintas, onde ocorrem as reações características do processo. Neles, o gás resultante da gaseificação se movimenta em velocidade lenta e as cinzas depositam-se em uma grelha na região inferior gaseificador. São subdivididos em *updraft* (contracorrente) e *downdraft* (co-corrente).

Nos gaseificadores do tipo contracorrente, o material sólido é alimentado pelo topo e o ar é introduzido pela parte inferior do reator. O material sólido é convertido em gás combustível durante a trajetória para a parte inferior do reator. A sequência de reações ocorre durante essa trajetória, iniciando no topo: secagem, pirólise, redução e combustão. O desenho esquemático de um reator é apresentado na Figura 3.2.

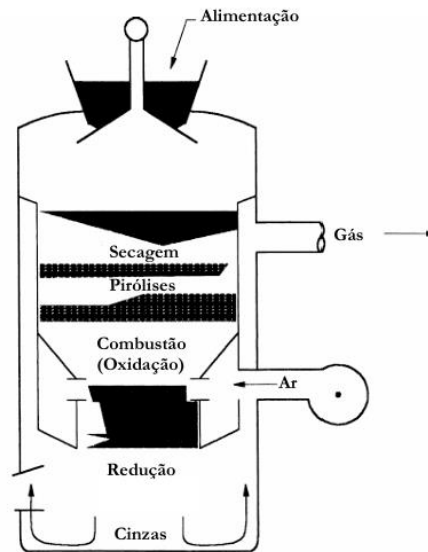
Figura 3. 2 Gaseificador do tipo contracorrente (*updraft*)



Fonte: McKendry, 2002

O gaseificador de leito fixo tipo cocorrente (*downdraft*) caracteriza-se pelo movimento descendente do combustível e dos gases no reator. A biomassa é alimentada na parte superior do reator, enquanto o agente oxidante pode ser inserido tanto na parte superior quanto no meio do reator, esquematizado na Figura 3.3.

Figura 3. 3. Gaseificador do tipo cocorrente (downdraft)



Fonte: McKendry, 2002

A principal vantagem desse tipo de reator é a possibilidade de produzir um gás livre de alcatrões, adequado para uso em motores de combustão interna.

3.4 Razão de equivalência (ER)

A razão de equivalência (ER) é a medida da quantidade de oxidante fornecida ao processo, ou seja, é a razão entre o oxigênio ou ar fornecido ao sistema, e a quantidade de oxigênio ou ar necessária para que ocorra a combustão completa da biomassa. A razão ar-combustível é inferior à estequiométrica, ou seja, parte da biomassa é aquecida até produzir calor suficiente para sustentar os processos termodinâmicos e produzir o gás de síntese (Centeno et al., 2012).

A escolha da razão de equivalência tem influência direta na qualidade do gás de síntese produzido. Se for um valor elevado, há uma diminuição na formação de gases combustíveis com hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) e metano (CH_4), devido à oxidação desses gases e formação de H_2O e CO_2 , com conseqüente redução do poder calorífico do gás produzido (Singh e Sekhar, 2016). A redução excessiva da razão de equivalência contribui para uma maior formação de hidrocarbonetos indesejáveis, como o alcatrão.

Estudos foram conduzidos com vistas a avaliar os valores da razão de equivalência. Centeno et al., (2012) obtiveram valores de potência mais altos quando utilizaram fatores próximos a 0,25 no gaseificador cocorrente. Neste trabalho, foram utilizados valores de ER entre 0,2 e 0,45.

3.5 Modelagem do Gaseificador

A gaseificação de biomassa tem se destacado como uma tecnologia promissora de conversão termoquímica, oferecendo soluções energéticas sustentáveis ao converter resíduos agrícolas e florestais em produtos úteis de gás de síntese, incluindo H₂, CO e CH₄. Diversos modelos de equilíbrio e estratégias de gaseificação foram desenvolvidos para aumentar a eficiência e a confiabilidade dos processos de gaseificação, abordando desafios como a previsão da composição do gás, a formação de alcatrão e a otimização do processo.

Os modelos de equilíbrio desempenham um papel crucial na previsão da composição e do desempenho dos sistemas de gaseificação. Jarungthammachote e Dutta (2007) desenvolveram um modelo de equilíbrio termodinâmico para a gaseificação de resíduos sólidos urbanos (RSU), incorporando correções às constantes de equilíbrio para melhorar a precisão das previsões. O modelo demonstrou o impacto do teor de umidade na composição do gás e na eficiência do sistema, fornecendo insights para a otimização de sistemas de conversão de resíduos em energia.

Melgar et al. (2007) introduziram um modelo combinado químico e termodinâmico para gaseificadores de biomassa de fluxo descendente, validado experimentalmente e utilizado para avaliar os efeitos das relações combustível/ar e do teor de umidade da biomassa. De forma semelhante, Barman et al. (2012) integraram a formação de alcatrão em um modelo de leito fixo de fluxo descendente, refinando as suposições de equilíbrio para alinhar com dados experimentais e analisando variações nas relações ar-combustível e no teor de umidade.

A exploração de resíduos agrícolas para geração de energia tem ganhado relevância, como ilustrado por Azzone et al. (2012), que modelaram a gaseificação de resíduos de culturas agrícolas. O estudo abordou desafios como a cinza de baixo ponto de fusão e validou a confiabilidade das tecnologias de gaseificação para subprodutos agrícolas italianos. Aydin et al. (2017) propuseram um modelo de equilíbrio estequiométrico (SEM) para gaseificadores

de fluxo descendente, incorporando fatores de correção para as reações de metanação e deslocamento gás-água. Essa abordagem melhorou a previsão da composição do gás de síntese e do rendimento de alcatrão sob condições operacionais variáveis.

Modelos não-estequiométricos, como os apresentados por Gambarotta et al. (2018), utilizam a minimização da energia livre de Gibbs para prever os resultados da gaseificação. Esses modelos são particularmente eficazes em considerar espécies químicas menores e poluentes, possibilitando sua aplicação em sistemas energéticos complexos. Avanços recentes de Zhang et al. (2024) utilizaram o Aspen Plus para simular um gaseificador de fluxo descendente com um módulo integrado de reforma de H₂. O estudo destacou a influência de fatores como a razão de equivalência, a pressão de gaseificação e a temperatura de reforma na eficiência da produção de H₂, alcançando até 99% de concentração de H₂ em condições ótimas.

A purificação do gás permanece essencial para as aplicações a jusante do gás de síntese. Rey et al. (2024) revisaram tecnologias de purificação, comparando sistemas úmidos e secos e explorando inovações como gaseificação integrada e em ciclo químico. O estudo também examinou avanços na captura de carbono, abordando a sustentabilidade ambiental na utilização do gás de síntese. Smith et al. (2024) revisaram formulações de equilíbrio estequiométrico (S) e não-estequiométrico (NS), resolvendo equívocos fundamentais na literatura sobre gaseificação de biomassa. Ao alinhar as abordagens S e NS por meio de uma estrutura unificada de minimização da energia de Gibbs, o estudo facilitou práticas de modelagem mais consistentes e incentivou o uso de ferramentas de equilíbrio químico de código aberto.

Em conclusão, os avanços nos modelos de equilíbrio, na otimização de processos e nas tecnologias de purificação ressaltam a versatilidade e o potencial da gaseificação de biomassa como uma solução energética sustentável. Pesquisas futuras devem focar na integração desses modelos com sistemas de controle em tempo real e na ampliação das tecnologias para aplicações industriais mais amplas.

O processo de gaseificação é influenciado por diversos parâmetros, como o fluxo de alimentação da biomassa, a razão de equivalência, o agente de gaseificação, a pressão e a temperatura do reator (Baruah e Baruah, 2014). Alterações nesses parâmetros impactam significativamente a composição do gás de síntese e o desempenho do gaseificador. Estudos experimentais para identificar as condições ideais são frequentemente caros e demorados,

tornando a modelagem matemática uma ferramenta indispensável. Ela permite compreender os fenômenos envolvidos, prever o comportamento do sistema, otimizar o processo e viabilizar o desenvolvimento de projetos inovadores (Puig-Arnavat et al., 2010).

Os modelos de equilíbrio termodinâmico são amplamente usados para prever a composição do gás produzido, assumindo que os reagentes estão em uma condição de mistura perfeita em um período infinito. Embora o equilíbrio ideal raramente seja alcançado, esses modelos fornecem uma estimativa da eficiência máxima em um sistema ideal. Para uma dada reação, o equilíbrio termodinâmico representa a máxima conversão possível dos reagentes, geralmente alcançada em altas temperaturas (>1500 K). Na abordagem estequiométrica, utiliza-se as constantes de equilíbrio de reações específicas, enquanto a abordagem não-estequiométrica se baseia na minimização da energia livre de Gibbs (Basu, 2010). Apesar de sua simplicidade relativa, os modelos de equilíbrio oferecem bons resultados, especialmente para reatores cocorrente, que operam próximo das condições de equilíbrio. Eles destacam os limites termodinâmicos do processo e as interações entre parâmetros operacionais e a composição do gás.

Os modelos cinéticos, por sua vez, baseiam-se na cinética das reações de gaseificação e na hidrodinâmica do reator, descrevendo os perfis de composição e temperatura ao longo do reator. Fatores como a taxa de reação, o tempo de residência e a hidrodinâmica influenciam diretamente a previsão do rendimento e da composição do gás (Baruah e Baruah, 2014). Esses modelos oferecem uma visão detalhada dos processos que ocorrem no interior do reator.

As redes neurais artificiais (ANN) são ferramentas computacionais inspiradas no funcionamento de sistemas de neurônios biológicos. Elas aprendem e reconhecem padrões com base em experiências anteriores, sendo aplicadas à modelagem do processo de gaseificação para prever comportamentos e otimizar o desempenho do sistema (Basu, 2013).

A dinâmica de fluidos computacional (CFD) analisa o comportamento de fluidos por meio de simulações numéricas, resolvendo equações de conservação de massa, energia e momento. Esse método fornece informações detalhadas sobre a distribuição de temperatura, concentração e outros parâmetros no interior do reator, sendo aplicável a gaseificadores de leito fluidizado e leito fixo.

Os diferentes modelos de gaseificação oferecem perspectivas complementares para o estudo e otimização do processo. Enquanto os modelos de equilíbrio fornecem estimativas de

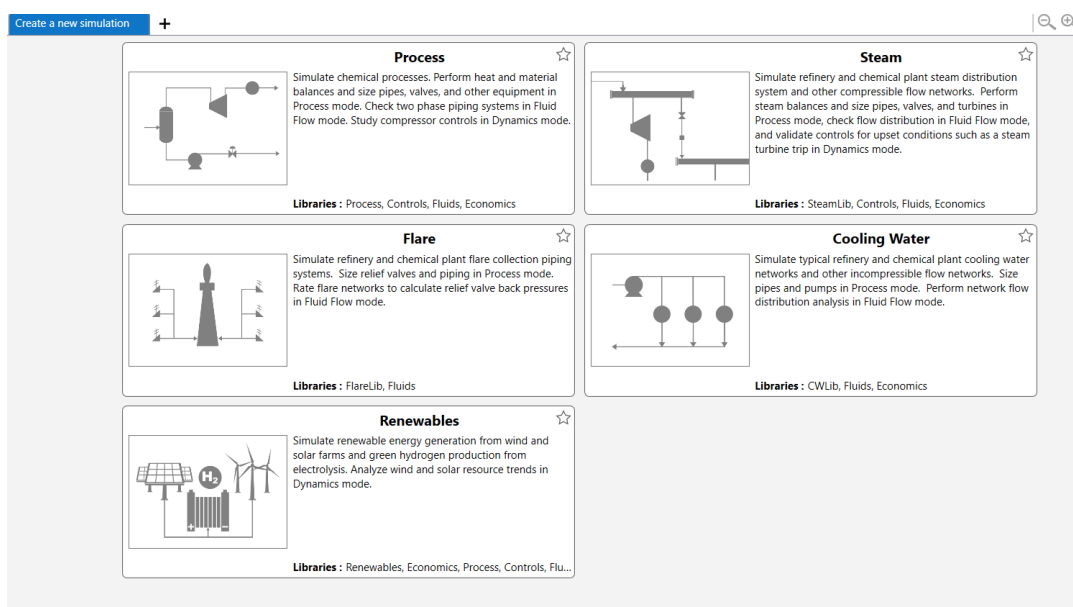
desempenho ideal, os modelos cinéticos, redes neurais e CFD oferecem maior detalhamento e flexibilidade na análise de condições reais de operação. A combinação dessas abordagens é fundamental para aprimorar a eficiência e a confiabilidade do processo, permitindo avanços significativos na pesquisa e na aplicação industrial da gaseificação.

Os simuladores de processo permitem a construção de modelos através de fluxogramas, dividindo os sistemas em módulos que podem ser modelados individualmente. O Aspen Plus, ferramenta amplamente difundida na indústria e no meio acadêmico, usa uma estrutura modular para representar o sistema por meio de um conjunto de componentes disponíveis na biblioteca. Cada módulo é resolvido separadamente para posteriormente serem integrados e resolverem todo o sistema (Silva et al., 2019).

O *AVEVA™ Process Simulation*, utilizado neste trabalho é uma plataforma inovadora de simulação industrial, que suporta o estado estacionário, o fluxo de fluidos e a modelagem dinâmica. Além de cobrir todo o ciclo de vida do processo (engenharia conceitual, engenharia básica e engenharia detalhada) em um único modelo de simulação, o software possibilita que os usuários desenvolvam bibliotecas de simulações para novos tipos de equipamentos e processos.

O software possui modelos que permitem selecionar bibliotecas com modelos predefinidos: *Process, Steam, Flare, Cooling Water e Renewables*, mostrado na Figura 3.4.

Figura 3. 4. Tela de início do simulador de processos *AVEVA™ Process Simulation*

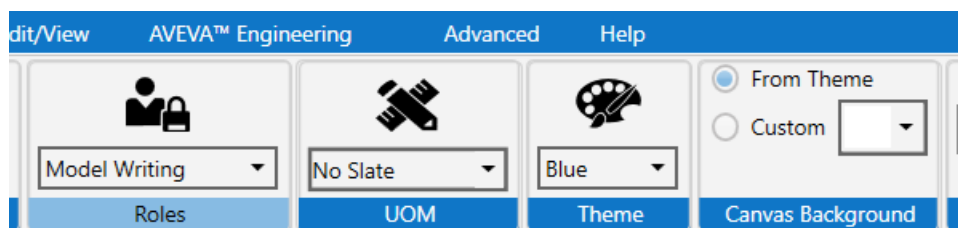


Fonte: a autora

Para a construção do modelo, na opção “Roles” seleciona-se a opção “Model Writing”. O Roles consiste, de maneira geral, em apresentar ao usuário as informações condizentes com o tipo de simulação que deseja criar. Além do *Model Writing*, há o *Simulation Building*, o mais comumente utilizado, que permite ao usuário o acesso aos modelos e submodelos das bibliotecas do software.

Para a criação do bloco de gaseificação foi ativada a função *Model Writing* (Figura 3.5), que possibilita o acesso à biblioteca de modelos, fluidos e portas. Ao criar um modelo, o usuário define as variáveis, os parâmetros, o modelo termodinâmico, as conexões e as equações que representam matematicamente as relações existentes no processo. O *AVEVA™ Process Simulation* possui uma variedade de fluidos predefinidos e o usuário pode criar fluidos personalizados, definindo as condições padrão e as equações de estado que representam suas propriedades.

Figura 3. 5. Opções apresentadas no simulador de processos *AVEVA™ Process Simulation*



Fonte: a autora

A estratégia utilizada pelo software para a resolução de simulações é a orientada por equações, que, ao contrário da sequencial modular, resolve de maneira simultânea todas as equações e variáveis presentes na simulação. Nesse tipo de modelagem, cada bloco é apenas um modelo, ou seja, tem um conjunto de equações associadas a um conjunto de variáveis. Todas as equações e variáveis dos blocos do fluxograma são reunidos em um modelo, que é resolvido utilizando um método específico, que depende do estado (estacionário ou dinâmico). Essa técnica de simulação é capaz de fornecer um ambiente de modelagem genérico no qual o usuário pode escrever as equações necessárias para descrição do processo. Uma das desvantagens desse método é a ocorrência de falhas na solução inicial, sendo necessárias boas suposições iniciais. A Tabela 3.5 resume cada tipo de modelo e as principais características.

Tabela 3. 5. Características dos modelos aplicados à gaseificação

Modelo	Características	Resultados	Limitações
Equilíbrio termodinâmico	Método estequiométrico: sistema de equações envolvendo balanço de massa e de energia. Método não-estequiométrico: minimização da energia livre de Gibbs	Composição do syngas, Temperatura de gaseificação no estado de equilíbrio.	Assume-se estado de equilíbrio. Considera-se sistema adimensional.
Cinético	Considera-se as reações da cinética da reação e as reações de conservação de massa, momento e energia.	Perfil da composição do syngas dentro do gaseificador em função do tempo.	Ao admitir a hidrodinâmica simplificada do reator, limita-se a geometria.
Redes Neurais Artificiais	Resolução de uma regressão matemática para correlacionar parâmetros de entrada e saída de dados experimentais, tornando desnecessário conhecer o fenômeno do sistema.	Composição do syngas e outros parâmetros de saída medidos em testes experimentais que foram usados para testar o modelo.	Requer uma quantidade consistente de dados experimentais.
Dinâmica Computacional	Resolução de um sistema de equações de conservação de massa, momento, energia	Perfis de temperatura, pressão, velocidade e concentração dentro do gaseificador em estado estacionário ou transiente.	Requer um software dedicado e grande capacidade computacional.
Simuladores de Processos	Pode ser uma abordagem sequencial modular ou orientado a equações.	Dependendo do conjunto de equações utilizado, pode ser similar ao modelo de equilíbrio termodinâmico ou cinético.	Requer um software específico (Aspen, por exemplo).

Fonte: Silva et al., 2019

3.6 Produção de metanol

O metanol é um composto químico versátil e essencial, utilizado na produção de formaldeído, ácido acético, plásticos, adesivos e solventes, além de ser aplicado como combustível limpo para veículos e componente de biodiesel. Ele também desempenha um papel central nos processos de conversão de metanol em olefinas (MTO), atendendo à

crescente demanda global por plásticos. Tradicionalmente, o metanol é produzido por reforma de gás natural, que converte metano em gás de síntese, posteriormente transformado em metanol. Apesar da eficiência desse método, ele depende fortemente de combustíveis fósseis e gera grandes quantidades de CO₂, o que incentiva a busca por métodos de produção sustentáveis.

A reforma a vapor de metano (Steam Methane Reforming - SMR) continua sendo um método predominante para a produção de hidrogênio, intermediário-chave na síntese de metanol. Esse processo é frequentemente aprimorado com reatores de troca gás-água (Water Gas Shift - WGS), que convertem monóxido de carbono em dióxido de carbono, aumentando o rendimento de hidrogênio. No entanto, a eficiência e estabilidade do SMR enfrentam desafios relacionados a catalisadores tradicionais, como baixa tolerância a contaminantes, sinterização e formação de coque. Para resolver esses problemas, pesquisadores investigaram metais nobres, como rutênio, ródio, irídio e platina, devido à sua alta atividade catalítica (Lulianelli et al., 2016). Apesar dos resultados promissores, o alto custo desses metais limita sua aplicação em larga escala. Industrialmente, o níquel continua sendo o catalisador preferido devido ao seu baixo custo, com melhorias significativas alcançadas por meio de materiais de suporte, como aluminato de magnésio e aluminato de zinco, que aumentam a resistência à sinterização e à deposição de carbono. Avanços recentes em catalisadores bimetálicos também têm mostrado potencial para melhorar a seletividade ao hidrogênio e reduzir a formação de coque, embora apresentem maior complexidade de preparação.

Os avanços recentes têm se concentrado em melhorar o design de reatores e a eficiência dos processos. Inovações tecnológicas incluem métodos para mitigar a desativação de catalisadores, um desafio significativo na produção de metanol. Rezaiea et al. (2005) desenvolveram modelos dinâmicos simplificados para reatores de metanol do tipo Lurgi, equilibrando precisão e eficiência computacional, o que facilita estratégias de otimização e controle. Parvasi et al. (2009) introduziram um reator de membrana com loop permeável ao hidrogênio, melhorando o rendimento de metanol ao mitigar a desativação de catalisadores por meio de otimização dinâmica de temperatura.

Outro desenvolvimento relevante é o método de tri-reforma, que combina reforma a vapor, reforma seca e oxidação parcial do metano. Estudos demonstraram benefícios como maior conversão de metano e redução de pontos quentes no reator (Aboosadi et al., 2011; Rahimpour et al., 2012). Zhang et al. (2013) otimizaram o tri-reforma para gases de

combustão ricos em CO₂, integrando a síntese de metanol e recuperação de calor para maximizar os benefícios econômicos e ambientais.

No Brasil, o consumo de metanol aumentou significativamente nos últimos anos, impulsionado pelo crescimento da indústria química e pelo uso crescente em aplicações energéticas, especialmente na produção de biodiesel. O metanol também é essencial na fabricação de produtos químicos como formaldeído e ácido acético, reforçando sua importância no setor industrial brasileiro. No entanto, a capacidade de produção nacional de metanol permanece limitada, resultando em uma dependência substancial de importações de grandes produtores, como os Estados Unidos e Trinidad & Tobago. Essa dependência destaca a necessidade urgente de investimentos em infraestrutura de produção doméstica para garantir o suprimento, reduzir a dependência externa e apoiar as metas brasileiras de energia renovável.

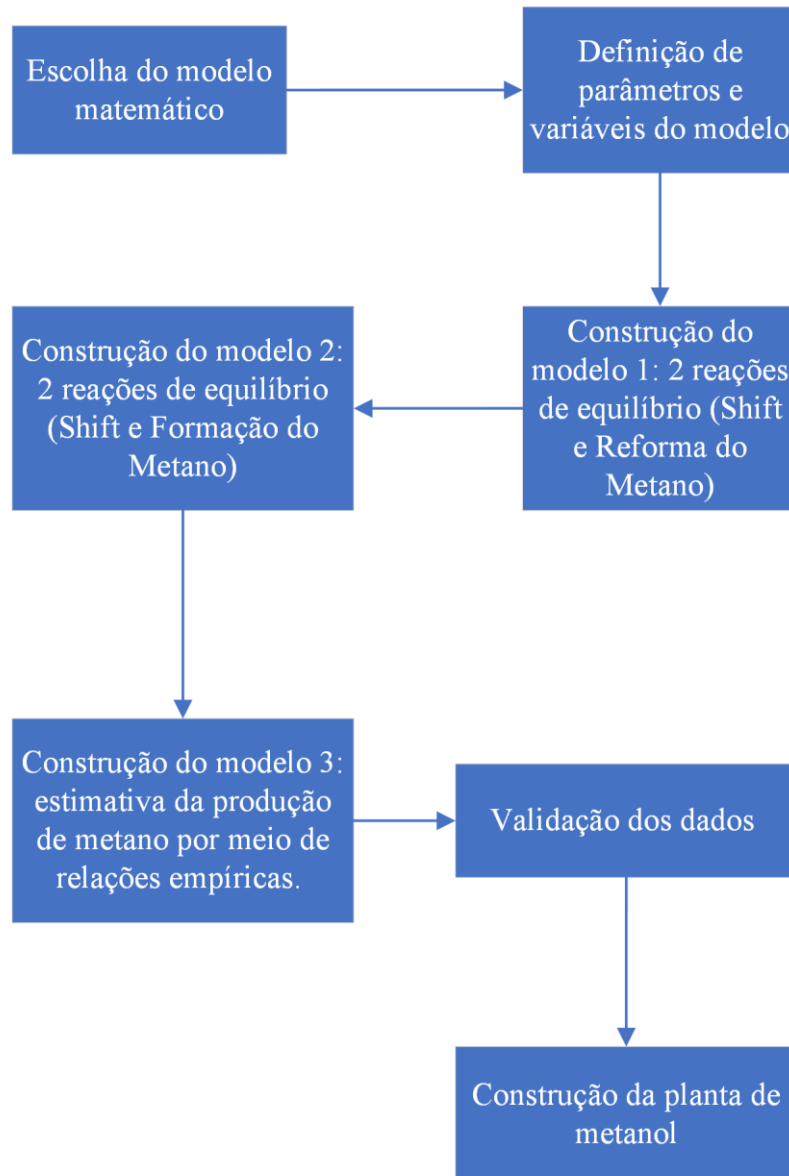
Ao abordar lacunas existentes, como a integração de fontes renováveis e o desenvolvimento de catalisadores robustos, a pesquisa futura pode consolidar o metanol como peça central na transição para sistemas de energia sustentáveis, promovendo a descarbonização das indústrias de energia e química enquanto atende à crescente demanda global.

CAPÍTULO 4

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritos os materiais e métodos utilizados para o desenvolvimento do modelo matemático da gaseificação, para a construção do bloco reacional no simulador e para o desenvolvimento da planta produtora de metanol. As etapas estão resumidas na Figura 4.1. O bloco referente à construção da planta de produção de metanol será detalhado no Capítulo 6.

Figura 4. 1. Etapas realizadas no trabalho



As biomassas são caracterizadas pelas análises imediata e elementar. A Tabela 4.1 apresenta os dados da análise imediata e elementar das biomassas utilizadas para validação dos resultados. Ressalta-se que o motivo da escolha dessas biomassas é a disponibilidade de dados experimentais na literatura.

Tabela 4. 1. Análises imediata e elementar das biomassas utilizadas

Biomassa	Madeira de lei	Cavaco de madeira	Cavaco de Madeira	Pelets de pó de serra	Seringueira
Análise Elementar					
C	51,2	46,5	45,6	48,91	50,6
H	5,71	5,8	5,9	5,8	6,5
O	44,63	43,5	48,4	45,11	42
N	0,08	0,2	0,0238	0,18	0,2
S	0,005	0,1	0,0762	0	0
Análise Imediata					
Material volátil	71,18	60,9	77,5	72,97	80,1
Carbono fixo	15,63	14,3	12,3	15,63	19,2
Cinzas	1,19	3,9	1,5	1,9	0,7
Umidade	12	21,7	8,8	9,5	-
Referência	Wei et al. (2011)	Son, Kim e Lee (2011)	Olgun, Ozdogan e Yinesor (2011)	Simone et al. (2012)	Jayah et al., (2003)

Como já mencionado, o simulador de processos *AVEVA™ Process Simulation* foi a ferramenta computacional utilizada para a modelagem do bloco reacional e o projeto conceitual do fluxograma para a produção de metanol.

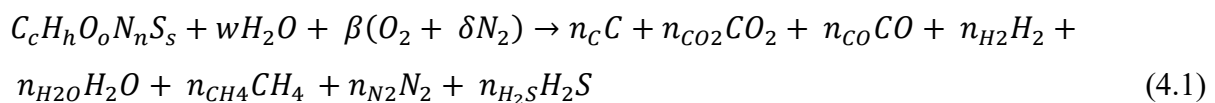
Neste trabalho, um modelo baseado em equilíbrio termodinâmico estequiométrico foi selecionado para representar um gaseificador de leito fixo do tipo cocorrente, de maneira a prever o comportamento do processo de conversão da biomassa em gás de síntese. Algumas

considerações foram feitas com vistas à simplificação do modelo (Samadi, Ghobadian e Nosrati, 2010)

1. Processo é estacionário;
2. A biomassa é composta por carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre;
3. O tempo de residência da biomassa dentro do reator é alto o suficiente para alcançar o equilíbrio termodinâmico;
4. Pressão constante no gaseificador e fornecida pelo usuário;
5. O comportamento dos gases formados no gaseificador são preditos pela equação de estado de Peng – Robinson, disponível no simulador;
6. O gás de síntese produzido é composto somente por H₂, CO₂, CO, CH₄, H₂O, N₂ e H₂S
7. O sistema é adimensional (não são consideradas as dimensões do reator);
8. Somente são consideradas no cálculo das constantes de equilíbrio as reações que ocorrem na zona de redução;
9. O enxofre presente na biomassa é totalmente convertido em ácido sulfídrico;
10. As cinzas e o nitrogênio são considerados inertes.
11. Uma fração do carbono pode não ser convertido no processo de gaseificação.

Além disso, desconsidera-se a formação de alcatrão na modelagem de gaseificadores de leito concorrente, tendo em vista que o teor produzido é desprezível.

A equação geral da combustão incompleta da biomassa pode ser representada por:



Os índices c , h , o , n e s são, respectivamente, os teores de carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre presentes na biomassa, obtidos através da análise elementar. Frequentemente, $c = 1$. Além disso, w é a quantidade de umidade contida na biomassa, fornecido pela análise imediata e β é a quantidade de ar fornecido. As incógnitas n_c , n_{CO_2} , n_{CO} , n_{H_2} , n_{H_2O} , n_{CH_4} , n_{N_2} e n_{H_2S} são as quantidades, em kmol, de cada componente do produto da gaseificação. O índice n_c representa o carbono não reagido. Os índices h , o , n e s

são calculados com base nos valores fornecidos na análise elementar, de acordo com as Equações (4.2 - 4.6).

$$c = \frac{\%C}{MM_C} \quad (4.2)$$

$$h = \frac{\%H}{MM_H} \quad (4.3)$$

$$o = \frac{\%O}{MM_O} \quad (4.4)$$

$$n = \frac{\%N}{MM_N} \quad (4.5)$$

$$s = \frac{\%S}{MM_S} \quad (4.6)$$

Os valores de MM correspondem às respectivas massas moleculares dos elementos. Para simplificação dos cálculos, os coeficientes h , o , n e s foram normalizados em função da quantidade de carbono, considerando o valor do coeficiente c igual a 1, resultando nas Equações (4.7 – 4.10).

$$h = \frac{\%H}{MM_H} \times \frac{MM_C \text{ kmol de H}}{\%C \text{ kmol de C}} \quad (4.7)$$

$$o = \frac{\%O}{MM_O} \times \frac{MM_C \text{ kmol de O}}{\%C \text{ kmol de C}} \quad (4.8)$$

$$n = \frac{\%N}{MM_N} \times \frac{MM_C \text{ kmol de N}}{\%C \text{ kmol de C}} \quad (4.9)$$

$$s = \frac{\%S}{MM_S} \times \frac{MM_C \text{ kmol de S}}{\%C \text{ kmol de C}} \quad (4.10)$$

Os valores dos percentuais de Carbono, Hidrogênio, Oxigênio, Nitrogênio e Enxofre são obtidos pela análise elementar. A Tabela 4.2 apresenta, como exemplo, a análise elementar obtida da literatura para a madeira de seringueira (Jayah et al.,2003).

Tabela 4. 2. Análise elementar e dados da biomassa (madeira de seringueira)

Elemento Químico	Análise elementar (%)	Massa Molecular (kg/kmol)	kmol/kmol de C
Carbono	50,6	12,001	1,0000
Hidrogênio	6,5	1,008	1,5295

Oxigênio	42,0	15,99	0,6226
Nitrogênio	0,2	14,01	0,0034
Enxofre	0	32,06	0,0000

Fonte: Jayah et al., 2003

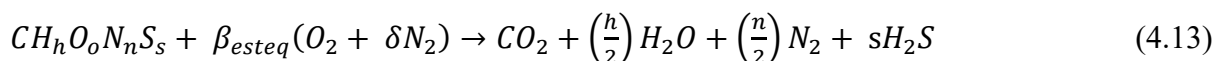
O valor de w é calculado pela Equação (4.11).

$$w = \frac{(\%Umidade) * (MM_{biomassa})}{(100 - \%Umidade) * (MM_{H_2O})} \text{ kmol } H_2O / \text{ kmol } biomassa \quad (4.11)$$

O parâmetro β , definido pela equação 4.12, depende da razão de equivalência (ER) adotada:

$$ER = \frac{\beta_{real}}{\beta_{esteq}} \quad (4.12)$$

onde, β_{real} corresponde à razão ar-combustível alimentada ao processo, enquanto β_{esteq} é a razão ar-combustível necessária para a combustão completa da biomassa. A combustão completa da biomassa é dada pela Equação (4.13).



Pelo balanceamento da Equação (13) obtém-se a quantidade em kmols de oxigênio estequiométrica, de acordo com a Equação (4.14).

$$\beta_{esteq} = 1 + \frac{h}{4} - \frac{o}{2} \quad (4.14)$$

Substituindo a Equação (4.14) na Equação (4.13) chega-se na Equação (4.15), para se obter β_{real} , que corresponde à quantidade de ar alimentada ao processo, tendo como base a razão de equivalência.

$$\beta_{real} = ER * \beta_{esteq} \quad (4.15)$$

Balanços molares elementares podem ser obtidos da Equação geral (4.1) para a obtenção de n_C , n_{CO_2} , n_{CO} , n_{CH_4} , n_{H_2} , n_{H_2O} , n_{H_2S} e n_{N_2} .

Balanço de C:

$$n_C + n_{CO_2} + n_{CO} + n_{CH_4} = c \quad (4.16)$$

Balanço de H:

$$2n_{H_2} + 2n_{H_2O} + 4n_{CH_4} + 2n_{H_2S} = h + 2w \quad (4.17)$$

Balanço de O:

$$2n_{CO_2} + n_{CO} + n_{H_2O} = o + w + 2\beta \quad (4.18)$$

Balanço de N:

$$2n_{N_2} = 2\beta\delta \quad (4.19)$$

Balanço de S:

$$n_{H_2S} = s \quad (4.20)$$

Balanço de Cinzas (*Ash*):

$$n_{Ash} = \frac{W_{DryBiomass}(\%Ash/100)}{MM_{Ash}} \quad (4.21)$$

onde, $W_{DryBiomass}$ é a massa seca da biomassa, $\%Ash$ é a quantidade de cinzas indicada pela análise imediata e MM_{Ash} obtida diretamente do banco de dados do APS.

O sistema é composto por nove incógnitas: n_C , n_{CO_2} , n_{CO} , n_{CH_4} , n_{H_2} , n_{H_2O} , n_{H_2S} , n_{N_2} , n_{Ash} que estabelecem a composição do gás de síntese formado e os sólidos formados. Os balanços elementares fornecem apenas seis equações, resultando em três graus de liberdade. No entanto, além das quantidades dos componentes formadas, ainda há a temperatura de gaseificação, T , adicionando mais uma variável desconhecida e totalizando dez variáveis e seis equações. Para o cálculo da quantidade de carbono não convertida, é possível estabelecer um parâmetro denominado eficiência de conversão de carbono ($0 \leq \eta_{CC} \leq 1$), que representa a quantidade de carbono convertida, ou gaseificada. A quantidade não convertida representa a quantidade de char (conteúdo carbonoso) formada que deixa o gaseificador junto com as cinzas pelo fundo do gaseificador. A partir do η_{CC} a quantidade de carbono não convertida é calculada pela Equação (4.22).

$$n_C = 1 - \eta_{CC} \quad (4.22)$$

A eficiência de conversão de carbono pode ser determinada experimentalmente. No entanto, nem todos os trabalhos reportam a quantidade de carbono não convertida. No presente trabalho, η_{CC} é ajustado por um algoritmo de otimização disponível no APS para fazer com que a composição do gás de síntese estimada pelo modelo se aproxime dos resultados experimentais. Portanto, η_{CC} é considerado um parâmetro de ajuste. Isto é razoável, visto que η_{CC} depende de vários fatores tais como a razão de equivalência e a temperatura de gaseificação.

A adição da Equação (4.22) reduz um grau de liberdade. A temperatura de gaseificação é obtida pelo balanço de energia. Para fechar os graus de liberdade em um modelo termodinâmico estequiométrico, duas reações de equilíbrio devem ser ainda fornecidas.

A constante de equilíbrio, estabelecida em termos de pressões parciais, em função da energia livre de Gibbs de formação no estado padrão e da quantidade em kmols das espécies químicas envolvidas é dada pela Equação (4.23).

$$K_p = \exp \left[-\frac{\Delta \bar{G}_T^0}{RT} \right] = \left(\prod_{i=1}^N n_i^{v_i} \right)_p \left(\prod_{j=1}^M n_j^{-v_j} \right)_r \left(\frac{P}{n_{total}} \right)^{\Delta v} \quad (4.23)$$

onde p designa produtos e r designa reagentes, P é a pressão total do sistema e $n_{total} = n_{CO_2} + n_{CO} + n_{CH_4} + n_{H_2} + n_{H_2O} + n_{H_2S} + n_{N_2}$. $\Delta \bar{G}_T^0$ e Δv são calculados pelas Equações (4.24) e (4.25).

$$\Delta \bar{G}_T^0 = \left(\sum_{i=1}^N v_i \bar{g}_i^0 \right)_p - \left(\sum_{j=1}^M v_j \bar{g}_j^0 \right)_r \quad (4.24)$$

$$\Delta v = \left(\sum_{i=1}^N v_i \right)_p - \left(\sum_{j=1}^M v_j \right)_r \quad (4.25)$$

Alguns simuladores, como o Aspen e o UnisiSim) calculam, automaticamente, a constante de equilíbrio através das Equações (4.23) e (4.24) utilizando o banco de dados. A temperatura pode ser estabelecida pelo usuário, ou a temperatura adiabática pode ser calculada simultaneamente com a resolução das Equações (4.23) e (4.24). O cálculo dependerá da forma que o usuário configura a simulação. Nestes simuladores, é possível ainda apresentar a constante de equilíbrio em função da temperatura seguindo a forma geral da Equação (4.26).

$$\ln(K_{eq}) = A + \frac{B}{T} + C \cdot \ln(T) + D \cdot T + E \cdot T^2 + F \cdot T^3 + G \cdot T^4 + H \cdot T^5 \quad (4.26)$$

onde A a H são constantes obtidas por regressão linear de dados experimentais ou calculados por (4.23) e (4.24) na equação (4.26). Especificamente, o APS não possui a habilidade de determinar a constante de equilíbrio diretamente a partir da energia livre de Gibbs padrão. Portanto, utilizou-se o simulador de processos UniSim Design[®] (HoneyWell) para obter a Equação (4.26) para algumas das reações de equilíbrio consideradas nos modelos estequiométricos propostos.

As seguintes reações de equilíbrio foram consideradas neste trabalho, não simultaneamente. Diferentes pares foram considerados para formar diferentes modelos, como será detalhado mais adiante.

Reação 1 - Water-Gas Shift (WGS): $H_2O + CO \leftrightarrow CO_2 + H_2$

$$K_1 = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}} \quad (4.27)$$

$$\ln(K_1) = -5,12835694834972 + \frac{4908,86815099516}{T} + 3,295495414334 \times 10^{-6} \cdot \ln(T) + 5,90547976321800 \times 10^{-4} \cdot T \quad (4.28)$$

Reação 2: Reforma do Metano: $H_2O + CH_4 \rightarrow 3H_2 + CO$

$$K_2 = \frac{n_{CO} n_{H_2}^3}{n_{CH_4} n_{H_2O}} \left(\frac{P}{n_{total}} \right)^2 \quad (4.29)$$

$$\ln(K_2) = -20,5522425185814 + \frac{-22920,5791953506}{T} + 7,19462166204437 \cdot \ln(T) + (-2,94941937192045 \times 10^{-3}) \cdot T \quad (4.30)$$

Novamente, as Equações (4.28) e (4.30) foram obtidas do simulador de processos UniSim Design[®] com todas as casas decimais apresentadas para o cálculo mais preciso da constante de equilíbrio em função da temperatura de gaseificação. Os dados da terceira e última reação considerada foram extraídos de Zainal et al. (2001).

Reação 3: Reação de Metanação: $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$

$$\ln(K_3) = \frac{n_{CH_4}}{n_{H_2}^2} \left(\frac{P}{n_{tot}P_0} \right)^{-1} \quad (4.31)$$

$$\ln(K_3) = 32,541 + \frac{7082,842}{T} - 6,567 \cdot \ln(T) + \frac{0,007467}{2} T - \frac{2,167 \times 10^{-6}}{6} T^2 + \frac{0,702 \times 10^{-5}}{2T^2} \quad (4.32)$$

De modo geral, os cálculos de modelos de equilíbrio tendem a subestimar o conteúdo de CH₄ e a superestimar o conteúdo de H₂, afetando a precisão do modelo. Por isso, em alguns casos, o conteúdo de CH₄ é ajustado para um valor constante ou o modelo é modificado. No trabalho de Mendiburu, Carvalho Jr e Coronado (2014) a quantidade de metano produzida é determinada através de equações empíricas e foram também testadas no presente trabalho. A determinação da quantidade de metano é calcula pela Equação (4.33).

$$n_{CH_4} = \frac{P_{CH_4}}{100} \left[\frac{n_C + \frac{h}{2} + n_{H_2O} + \frac{n}{2} + \beta\delta - n_{H_2O}}{1 + \frac{P_{CH_4}}{50}} \right] \quad (4.33)$$

em que a pressão parcial de metano é determinada pela Equação (4.34).

$$P_{CH_4} = 6,6799 + 8,6328X_1 - 7,4106X_2 - 3,1582X_3 + 1,5183X_1X_2 - 8,9410X_1X_3 + 5,5317X_2X_3 \quad (4.34)$$

onde X_1 representa a razão entre hidrogênio e a umidade presente na biomassa (Equação 4.35), X_2 é a razão de equivalência normalizada (Equação 4.36) e X_3 é a temperatura de gaseificação normalizada (Equação 4.37).

$$X_1 = \left(\frac{h}{M_{H_2O} n_{H_2O}} \right) \quad (4.35)$$

$$X_2 = \left(\frac{ER}{0,35} \right) \quad (4.36)$$

$$X_3 = \left(\frac{T}{900} \right) \quad (4.37)$$

Note que, ao determinar n_{CH_4} pelas relações empíricas, um grau de liberdade é consumido do sistema. Portanto, restando apenas mais um grau de liberdade, que deve ser utilizado pela adoção de apenas uma reação de equilíbrio em combinação com as Equações (4.33-4.37). Deve-se ressaltar ainda que, uma vez que a quantidade de metano é estimada pelas relações empíricas, a estimativa da produção de hidrogênio será afetada.

Além deste procedimento de correção do desvio do equilíbrio, pesquisadores tem proposto outras aproximações na literatura para melhorar a previsão da quantidade de metano

e hidrogênio produzidos. Uma outra aproximação, identificada no trabalho de Jarungthammachote e Dutta (2006), propõe multiplicar por 11,28 a constante de equilíbrio da Reação de Metanação, e por 0,91 a reação WGS. No entanto, há de se argumentar que um desvio por um fator de 11,28 é demasiadamente elevado. Embora, testes iniciais de cálculos tenham produzido bons resultados com esta aproximação, é difícil justificar, de uma forma plausível, a utilização desta aproximação e, portanto, ela foi descartada do presente trabalho.

O balanço de energia é estabelecido de tal forma que a entalpia total dos insumos (entrada) é igual a entalpia total dos produtos (saída) do gaseificador, acrescido de uma quantidade de calor, de acordo com a Equação (38). Note que se $Q > 0$, calor é removido do gaseificador, se $Q < 0$, calor é adicionado ao gaseificador e se $Q = 0$ o processo é adiabático (forma de operação convencional). Os insumos envolvem ar como agente gaseificador e biomassa. Como a biomassa é sempre alimentada nas condições padrões de temperatura e pressão, sua entalpia de entrada é igual sua entalpia de formação. Já a entalpia do ar alimentado é calculada diretamente pelo APS como uma corrente de processo e usando o modelo termodinâmico adotado, ou seja, Peng-Robinson. Assim sendo, é possível alterar a temperatura e pressão do ar alimentado, e desta forma, a entalpia é atualizada automaticamente pelo simulador. Alterando a composição da corrente de ar, também é possível acrescentar vapor como agente gaseificador e a entalpia de entrada também é atualizada.

Dada a temperatura de gaseificação, a entalpia dos produtos também é determinada internamente pelo modelo termodinâmico do APS. As equações de balanço apresentadas até este ponto do texto são adicionadas ao bloco criado no APS que representa o gaseificador. As variáveis n_C , n_{CO_2} , n_{CO} , n_{CH_4} , n_{H_2} , n_{H_2O} , n_{H_2S} , n_{N_2} , n_{Ash} , as quais estão relacionadas às composições através da Equação (39), são conectadas com o modelo termodinâmico através de um recurso disponível dentro do bloco. A Figura 4.2 ilustra a conexão de algumas variáveis. Note que nas últimas linhas de conexões da figura, as variáveis do bloco pressão (P), temperatura (T) e composição (z) são passadas para as respectivas variáveis do modelo termodinâmico ($State.T$, $State.P$, $State.z$). Em contrapartida, a entalpia do gás formado é retornada do modelo termodinâmico para ($State.H$) para a variável entalpia do bloco (H), que corresponde à entalpia dos produtos utilizada na Equação (4.38).

$$H_r = H_p + Q \quad (4.38)$$

$$z_i = \frac{n_i}{n_{total}} \quad \forall i \in \{C, CO_2, CO, H_2, H_2O, H_2S, N_2, Ash\} \quad (4.39)$$

Note que a entalpia dos produtos inclui as cinzas e o carbono não convertido, já que estes componentes absorvem parte da energia gerada no gaseificador.

A entalpia de formação da biomassa é calculada tendo como base seu *PCI* (Basu, 2010), o qual pode ser determinado a partir do Poder Calorífico Superior (PCS), da quantidade de hidrogênio presente na biomassa e da quantidade de umidade, de acordo com a Equação (4.40).

$$PCI_{bio} = PCS - h_g \left[\left(9 \frac{\%H}{100} \right) + \frac{\%Umidade}{100} \right] \text{ kJ/kg} \quad (4.40)$$

onde, h_g é o calor latente do vapor e equivale a 2420 kJ/kg, segundo a banco de dados do APS. %Umidade é obtido através da análise imediata. O *PCS* é obtido a partir da Equação (4.41), expresso em kJ/kg.

Figura 4. 2. Conexões entre variáveis do bloco e variáveis externas ao bloco

Condition	Name	Status	Type	From	To
Pro	FT1	●	Parameter	FT	State.FluidType
Pro	FT2	●	Parameter	State.FluidType	Out1.FluidType
Pro	FT3	●	Parameter	State.FluidType	Out2.FluidType
Pro	Zin	●	Variable	In.z	z1
Pro	Fin	●	Variable	In.F	F1
Pro	Hin	●	Variable	In.H	H1
Pro	Zrin	●	Variable	z1	In.zr
Pro	Hrin	●	Variable	H1	In.Hr
Pro	PGas	●	Variable	P	State.P
Pro	TGas	●	Variable	T	State.T
Pro	ZGas	●	Variable	z	State.z
Pro	HState	●	Variable	State.H	H

$$PCS_{bio} = 349,1\%C + 1178,3\%H + 100,5\%S - 103,4\%O - 15,1\%N - 21,1\%Ash \quad (4.41)$$

Dessa maneira, a entalpia de formação da biomassa é determinada a partir da reação de combustão total da biomassa, Equação (4.42).

$$-PCI_{bio} = \sum_{produtos} h_f - \sum_{reagentes} h_f \quad (4.42)$$

Em que, h_f corresponde à entalpia de formação dos produtos e dos reagentes da reação de combustão completa da biomassa. Assim, a entalpia de formação da biomassa é calculada pela Equação (4.43).

$$\bar{h}_{biomassa}^o = PCI_{bio} MM_{bio} + \left[\bar{h}_{f,CO_2}^o + \frac{h}{2} \bar{h}_{f,H_2O_v}^o + s \bar{h}_{f,H_2S}^o + \left(\frac{n}{2} + \frac{79}{21} \beta_{esteq} \right) \bar{h}_{f,N_2}^o \right] - \beta_{esteq} \left(\bar{h}_{f,O_2}^o + \frac{79}{21} \bar{h}_{f,N_2}^o \right) \text{ kJ/kmol} \quad (4.43)$$

A partir da determinação da composição química do gás, em mols, é possível calcular o seu PCI, dado pela Equação (4.44) (Lora e Nogueira, 2003), obtido em MJ/kg.

$$PCI_{gas} = 0,126xV_{CO} + 0,358xV_{CH_4} + 0,108xV_{H_2} \quad (4.44)$$

onde, V_{CO} é a composição volumétrica do monóxido de carbono, V_{CH_4} é a composição volumétrica do metano e V_{H_2} é a composição volumétrica do hidrogênio.

CAPÍTULO 5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO DA GASEIFICAÇÃO

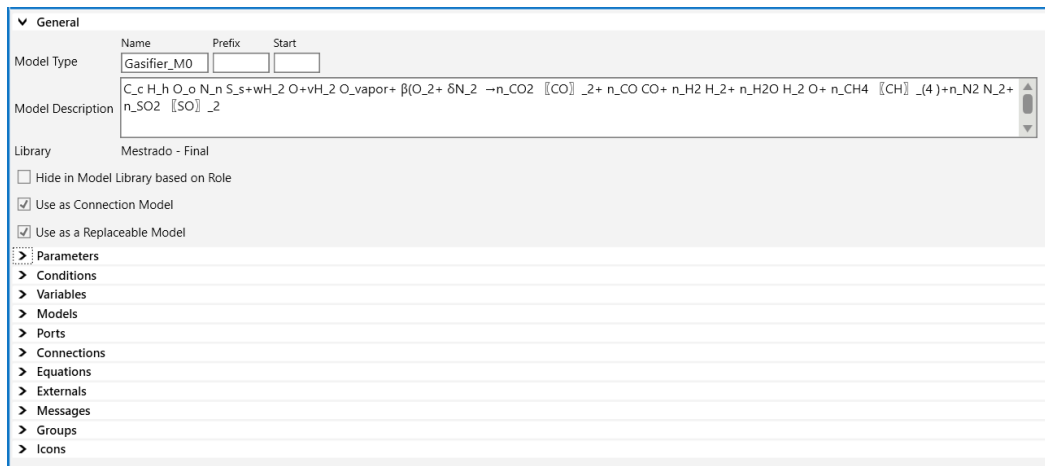
Neste capítulo serão apresentadas as etapas envolvidas na construção do bloco reacional de gaseificação implementado no software *AVEVA™ Process Simulation*. Os resultados obtidos serão discutidos e comparados com dados da literatura.

5.1 Construção dos modelos de gaseificação

Na plataforma de simulação *AVEVA™ Process Simulation* foi criado um bloco contendo todas as equações enumeradas no Capítulo 4 que descrevem o processo de gaseificação. Além disso, foi necessário conectar algumas variáveis do bloco com variáveis e parâmetros externos ao bloco. Estas conexões incluem transferência de valores de variáveis para o modelo termodinâmico e importação de variáveis e parâmetros de outros componentes do simulador identificados como Fluids, por exemplo. Apesar de haver variáveis calculadas fora do bloco, por causa da aproximação orientada à equação do APS, todas as variáveis são determinadas simultaneamente, sem a necessidade da concepção de processos iterativos.

A Figura 5.1 ilustra a tela inicial de criação de um novo bloco no APS. Três diferentes modelos de gaseificação foram concebidos que resultam da adoção de diferentes formas de fechar os graus de liberdade do sistema de equações e variáveis. Os modelos foram denominados como Modelo 1, Modelo 2 e Modelo 3. As equações adotadas que diferenciam cada modelo são apresentadas no Quadro 1. As imagens apresentadas no quadro incluem, além dos blocos que representam os gaseificadores (M1, M2 e M3), a corrente de alimentação e as correntes de saída gasosa (topo do gaseificador) e sólida contendo cinzas e carbono não convertido (fundo do gaseificador). Os objetos fictícios identificados como CS1, CS2 e CS3 são “*Component Splitters*” utilizados para a separação específica da água e obtenção da corrente do gás de síntese em base seca, apenas para fins de validação dos resultados gerados pelos modelos com dados extraídos da literatura.

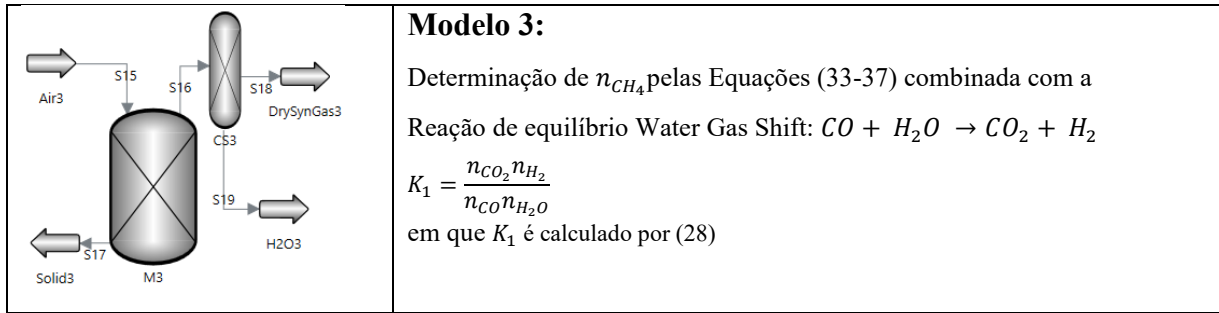
Figura 5. 1. Construção do bloco reacional no *AVEVA™ Process Simulation*



Fonte: a autora

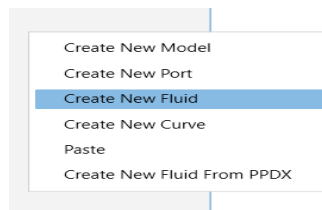
Quadro 1. Considerações feitas na modelagem do bloco reacional

Bloco do gaseificador e suas conexões	Considerações
	<p>Modelo 1</p> <p>Reações de equilíbrio consideradas:</p> <p>Water Gas Shift: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$</p> $K_1 = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}}$ <p>em que K_1 é calculado por (28)</p> <p>Reforma do Metano: $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$</p> $K_2 = \frac{n_{CO} n_{H_2}^3}{n_{CH_4} n_{H_2O}} \left(\frac{P}{n_{total}} \right)^2$ <p>em que K_2 é calculado por (30)</p>
	<p>Modelo 2</p> <p>Reações de equilíbrio consideradas:</p> <p>Water Gas Shift: $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$</p> $K_1 = \frac{n_{CO_2} n_{H_2}}{n_{CO} n_{H_2O}}$ <p>em que K_1 é calculado por (28)</p> <p>Reação de Metanação: $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$</p> $\ln(K_3) = \frac{n_{CH_4}}{n_{H_2}^2} \left(\frac{P}{n_{tot} P_0} \right)^{-1}$ <p>em que K_3 é calculado por (32)</p>



Para a construção de um bloco novo no APS, os seguintes passos devem ser seguidos. Inicialmente, define-se o fluido que é produzido na gaseificação, como mostra a Figura 5.2.

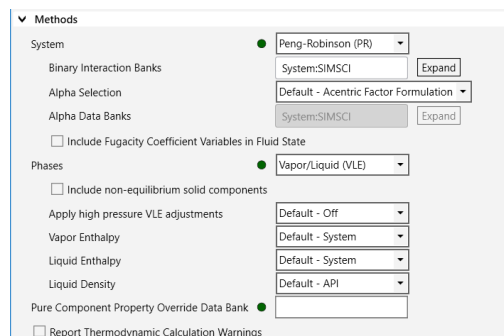
Figura 5. 2. Criação de um novo fluido no simulador



Fonte: a autora

O fluido é composto por *Carbon*, CO_2 , CO , H_2 , H_2O , CH_4 , N_2 , H_2S e *Ash*. É necessário definir o modelo termodinâmico para o fluido e, dentre os disponíveis, foi definido Peng-Robinson para este trabalho, como mostrado na Figura 5.3.

Figura 5. 3. Definição das propriedades termodinâmicas do fluido



Fonte: a autora


Após a definição do fluido, cria-se o bloco novo que representará o gaseificador (*Create New Model*), no qual é necessário definir os parâmetros, as variáveis e as equações. É possível estabelecer conexões entre as variáveis e parâmetros, mudar o ícone do bloco, adicionar entradas e saídas (*Ports*), além de configurar modelos termodinâmicos para o bloco.

A Figura 5.4 ilustra os parâmetros criados dentro do bloco do gaseificador. O parâmetro definido como FT (*FluidType*) permite associar o fluido previamente construído que contém todas as moléculas presentes no gaseificador. O segundo fluido, chamado UAelem, contém os elementos Carbono, Hidrogênio, Nitrogênio, Oxigênio e Enxofre e é usado para acessar suas massas molares do banco de dados do simulador. A entalpia de vaporização da água também foi definida como um parâmetro.

Figura 5. 4. Definição dos parâmetros do bloco reacional

Name	Status	Type	Units	Star	Warning	Hourglass	Global	Default
Water_Vap	●	Mass Enthalpy	kJ/kg	☆	!	⏸	🌐	2275.67
FT	●	Fluid Type		☆	!	⏸	🌐	Models.UAFuel
UAelem	●	Fluid Type		☆	!	⏸	🌐	Models.UAElements

Fonte: a autora

Em seguida, foram definidas as variáveis envolvidas no processo, como ilustrado na Figura 5.5. Importante mencionar que o símbolo  indica que o usuário deve confirmar a


entrada e o símbolo  indica um valor especificado pelo usuário com a simulação em estado estacionário.

Figura 5. 5. Definição de variáveis do bloco que representa o gaseificador - Modelo 1

Condition	Name	Status	Type	Units	Star	Warning	Hourglass	Global	Default	Dim	Min	Max	Group
Pro	Hydrogen	●	Dimensionless		☆	!	⏸	🌐	1		0	100	Biomass
Pro	Oxygen	●	Dimensionless		☆	!	⏸	🌐	1		0	100	Biomass
Pro	Nitrogen	●	Dimensionless		☆	!	⏸	🌐	1		0	100	Biomass
Pro	Sulfur	●	Dimensionless		☆	!	⏸	🌐	1		0	100	Biomass
Pro	C_ElemAnalysis	●	Real		☆	!	⏸	🌐	46.5		0	100	Ultimate Analysis
Pro	H_ElemAnalysis	●	Real		☆	!	⏸	🌐	5.8		0	100	Ultimate Analysis
Pro	O_ElemAnalysis	●	Real		☆	!	⏸	🌐	43.5		0	100	Ultimate Analysis
Pro	N_ElemAnalysis	●	Real		☆	!	⏸	🌐	0.2		0	100	Ultimate Analysis
Pro	S_ElemAnalysis	●	Real		☆	!	⏸	🌐	0.1		0	100	Ultimate Analysis
Pro	VM	●	Real		☆	!	⏸	🌐	60.9		0	100	Proximate Analysis
Pro	FixedCarbon	●	Real		☆	!	⏸	🌐	14.3		0	100	Proximate Analysis
Pro	Ash	●	Real		☆	!	⏸	🌐	3.9		0	100	Proximate Analysis
Pro	Moisture	●	Real		☆	!	⏸	🌐	21.7		0	100	Proximate Analysis
Pro	W_Biomass	●	Mass Flow	kg/s	☆	!	⏸	🌐	1		0	1E+6	Biomass
Pro	W_DryBiomass	●	Mass Flow	kg/s	☆	!	⏸	🌐	1		0	1E+6	Biomass
Pro	W_DryAshFreeBiomass	●	Mass Flow	kg/s	☆	!	⏸	🌐	1		0	1E+6	Biomass
Pro	W_BiomassMoisture	●	Mass Flow	kg/s	☆	!	⏸	🌐	1		0	1E+6	Biomass
Pro	MW_DryAshFreeBiomass	●	Molar Weight	kg/kmol	☆	!	⏸	🌐	18	1	1	1E+6	Biomass
Pro	F_DryAshFreeBiomass	●	Mole Flow	kmol/s	☆	!	⏸	🌐	1		0	1E+6	Biomass
Pro	F_BiomassMoisture	●	Mole Flow	kmol/s	☆	!	⏸	🌐	0.0555		0	1E+6	Biomass

Fonte: a autora

Figura 5. 6. Definição de variáveis do bloco que representa o gaseificador - Modelo 1
(Continuação)

Condition	Name	Status	Type	Units	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	Default	Dim	Min	Max	Group
Pro	F_BiomassMoisture	●	Mole Flow	kmol/s	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.0555		0	1E+6	Biomass
Pro	H_DryAshFreeBiomass	●	Molar Enthalpy	kJ/kmol	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.001		-1E+9	1E+9	Biomass
Pro	W_Ash	●	Mass Flow	kg/s	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	1		0	1E+6	Biomass
Pro	LHV	●	Mass Enthalpy	kJ/kg	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.001		-1E+9	1E+9	Biomass
Pro	HHV	●	Mass Enthalpy	kJ/kg	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.001		-1E+9	1E+9	Biomass
Pro	Stoich_O2	●	Mole Flow	kmol/s	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	1		0	1E+6	Air feed
Pro	Er	●	Fraction	fraction	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.35		0	0.36	Air feed
Pro	P	●	Pressure	kPa	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	101.325		0.001	50000	Gasifier
Pro	T	●	Temperature	K	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	600		298	1273.15	Gasifier
Pro	n	●	Mole Flow	kmol/s	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.0555	FT.Comp...	0	1E+6	Gasifier
Pro	H	●	Molar Enthalpy	kJ/kmol	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	-1000		-1E+9	1E+9	Gasifier
Pro	z	●	Molar Composition	mole fraction	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.5	FT.Comp...	0	1	Gasifier
Pro	z_dry	●	Fraction	fraction	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.5	FT.Comp...	0	1	Gasifier
Pro	F	●	Mole Flow	kmol/s	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	4		0	1E+6	Gasifier
Pro	Q	●	Heat Flow	kJ/s	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0		-1E+9	1E+9	Gasifier
Pro	H1	●	Molar Enthalpy	kJ/kmol	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.001		-1E+9	1E+9	Air feed
Pro	z1	●	Molar Composition	mole fraction	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.5	FT.Comp...	0	1	Air feed
Pro	F1	●	Mole Flow	kmol/s	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.0555		0	1E+6	Air feed
Pro	HHV_SynGas	●	Molar Enthalpy	kJ/kmol	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.001		-1E+6	1E+6	Gasifier
Pro	Kp_WGS	●	Dimensionless		☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	1		0	1E+13	Gasifier
Pro	Kp_SMR	●	Dimensionless		☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	1		0	1E+13	Gasifier
Pro	nCC	●	Fraction	fraction	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	1		0	1	Gasifier
Pro	F_Basis	●	Mole Flow	kmol/s	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.0555		0	1E+6	
Pro	F_out1	●	Mole Flow	kmol/s	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.0555		0	1E+6	Gasifier_Outlets
Pro	z_out1	●	Molar Composition	mole fraction	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.5	FT.Comp...	0	1	Gasifier_Outlets
Pro	F_out2	●	Mole Flow	kmol/s	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.0555		0	1E+6	Gasifier_Outlets
Pro	z_out2	●	Molar Composition	mole fraction	☆	!	⌘	⊕	⊖	⊗	⊘	⊙	⌚	0.5	FT.Comp...	0	1	Gasifier_Outlets

Fonte: a autora

Após definir todas as variáveis e os parâmetros, define-se o nome do modelo que será adotado para o pacote termodinâmico, de acordo com a Figura 5.7, *State* foi o nome adotado.

Figura 5. 7. Modelos criados dentro do bloco que representa o gaseificador

Models						
Condition	Name	Status	Type		Dim	Description
Pro	State	●	Submodels.CompositionalState			

Fonte: a autora

Como já mencionado, conexões entre variáveis, parâmetros e modelos externos ao bloco do gaseificador são estabelecidos pela aba “*Connections*”, de acordo com a Figura 5.8.

Figura 5. 8. Conexões definidas no bloco que representa o gaseificador

Connections									
Condition	Name	Status	Type	From	To	Start	End	Description	
Pro	FT1	●	Parameter	FT	State.FluidType				
Pro	FT2	●	Parameter	State.FluidType	Out1.FluidType				
Pro	FT3	●	Parameter	State.FluidType	Out2.FluidType				
Pro	Zin	●	Variable	In.z	z1				
Pro	Fin	●	Variable	In.F	F1				
Pro	Hin	●	Variable	In.H	H1				
Pro	Zrin	●	Variable	z1	In.zr				
Pro	Hrin	●	Variable	H1	In.Hr				
Pro	PGas	●	Variable	P	State.P				
Pro	TGas	●	Variable	T	State.T				
Pro	ZGas	●	Variable	z	State.z				
Pro	HState	●	Variable	State.H	H				
Pro	Conn5	●	Variable	z_out1	Out1.z				
Pro	Conn6	●	Variable	P	Out1.P				
Pro	Conn7	●	Variable	F_out1	Out1.F				
Pro	Conn4	●	Variable	State.Hv	Out1.H				
Pro	Conn11	●	Variable	z_out2	Out2.z				
Pro	Conn12	●	Variable	P	Out2.P				
Pro	Conn13	●	Variable	F_out2	Out2.F				
Pro	Conn14	●	Variable	State.HI	Out2.H				

Finalmente, as equações são introduzidas na aba “Equations”, como ilustrado na Figura 5.9.

Figura 5. 9. Definição de equações do bloco que representa o gaseificador

Equations			
Condition	Name	Status	Formula
Pro	Eqn2	●	$loxygen = (O_ElemAnalys/UAelem.MW["O"])*(UAelem.MW["C"]/C_ElemAnalys)$
Pro	Eqn1	●	$lhydrogen = (H_ElemAnalys/UAelem.MW["H"])*(UAelem.MW["C"]/C_ElemAnalys)$
Pro	Eqn3	●	$lnitrogen = (N_ElemAnalys/UAelem.MW["N"])*(UAelem.MW["C"]/C_ElemAnalys)$
Pro	Eqn4	●	$lsulfur = (S_ElemAnalys/UAelem.MW["S"])*(UAelem.MW["C"]/C_ElemAnalys)$
Pro	Eqn22	●	$W_Biomass = W_DryBiomass + W_BiomassMoisture$
Pro	Eqn23	●	$W_DryBiomass = W_DryAshFreeBiomass / ((100-Ash)/100)$
Pro	Eqn19	●	$W_BiomassMoisture = W_Biomass * (Moisture/100)$
Pro	Eqn24	●	$W_Ash = W_DryBiomass * (Ash/100)$
Pro	Eqn6	●	$W_DryAshFreeBiomass = F_DryAshFreeBiomass * MW_DryAshFreeBiomass$
Pro	Eqn5	●	$MW_DryAshFreeBiomass = UAelem.MW["C"] + lhydrogen*UAelem.MW["H"] + loxygen*UAelem.MW["O"] + lnitrogen*UAelem.MW["N"] + lsulfur*UAelem.MW["S"]$
Pro	Eqn7	●	$HHV = 349.1*C_ElemAnalys + 1178.3*H_ElemAnalys + 100.5*S_ElemAnalys - 103.4*O_ElemAnalys - 15.1*N_ElemAnalys - 21.1*Ash$
Pro	Eqn8	●	$LHV = HHV - Water_Vap*(9*H_ElemAnalys/100 + Moisture/100)$
Pro	Eqn9	●	$Stoich_O2 = F_DryAshFreeBiomass * (1 + lhydrogen/4 - loxygen/2)$
Pro	Eqn10	●	$F1 * z1["O2"] = Er * Stoich_O2$
Pro	Eqn30	●	$F_BiomassMoisture = W_BiomassMoisture / FT.MW["H2O"]$
Pro	Eqn12	●	$H_DryAshFreeBiomass = LHV * MW_DryAshFreeBiomass + (FT.HFORMATION["CO2"] + lhydrogen/2 * (FT.HFORMATION["H2O"]) + lsulfur * (FT.HFORMATION["H2S"])$
Pro	Eqn15	●	$F_DryAshFreeBiomass * nCC = n["CO"] + n["CO2"] + n["METHANE"]$
Pro	Eqn16	●	$F_DryAshFreeBiomass * lhydrogen + 2*W_BiomassMoisture/FT.MW["H2O"] + 2*F1*z1["H2O"] = 2*n["H2"] + 2*n["H2O"] + 4*n["METHANE"] + 2*n["H2S"]$
Pro	Eqn17	●	$F_DryAshFreeBiomass * loxygen + W_BiomassMoisture/FT.MW["H2O"] + F1*z1["H2O"] + 2*F1*z1["O2"] = 2*n["CO2"] + n["H2O"] + n["CO"]$
Pro	Eqn11	●	$F_DryAshFreeBiomass * lnitrogen + 2*F1*z1["N2"] = 2*n["N2"]$
Pro	Eqn14	●	$F_DryAshFreeBiomass * lsulfur = n["H2S"]$
Pro	Eqn20	●	$F_DryAshFreeBiomass*H_DryAshFreeBiomass + H1*F1 + F_BiomassMoisture*(FT.HFORMATION["H2O"]) + W_Ash/FT.MW["Ash"]*(FT.HFORMATION["Ash"]) = H*F + Q$
Pro	Eqn28	●	$z = n/sum(n)$
Pro	Eqn29	●	$Kp_WGS * n["CO"] * n["H2O"] = n["CO2"] * n["H2"]$
Pro	Eqn40	●	$Kp_SMR * (F - n["Ash"] - n["CARBON"])^2 * n["METHANE"] * n["H2O"] = n["CO"] * n["H2"]^3 * P^2$
Pro	Eqn26	●	$n["Ash"] = W_Ash / FT.MW["Ash"]$
Pro	Eqn27	●	$n["CARBON"] = F_DryAshFreeBiomass * (1 - nCC)$
Pro	Eqn25	●	$n[not ["N2","CO","CO2","METHANE","CARBON","H2S","H2O","Ash","H2"]] = 0$
Pro	Eqn13	●	$F = sum(n)$
Pro	Eqn21	●	$F_Basis = F - n["H2O"] - n["Ash"] - n["CARBON"]$
Pro	Eqn31	●	$z_dry[["CARBON","H2O","Ash"]] = 0$
Pro	Eqn42	●	$z_dry[not["CARBON","H2O","Ash"]] = n/F_Basis$
Pro	Eqn37	●	$HHV_SynGas = (n["H2"]*FT.GHV["H2"] + n["CO"]*FT.GHV["CO"] + n["METHANE"]*FT.GHV["METHANE"]) / F$
Pro	Eqn36	●	$Kp_WGS = exp((-5.12835694834972) + (4908.86815099516)/T + (3.29549541433494E-6)*ln(T) + (5.90547976321800E-4)*T)$
Pro	Eqn18	●	$Kp_SMR = exp((-20.5522425185814) + (-22920.5791953506)/T + (7.19462166204437)*ln(T) + (-2.94941937192045E-003)*T)$
Pro	Eqn32	●	$z_out1[["CARBON","Ash"]] = 0$
Pro	Eqn33	●	$F_out1 = F - n["CARBON"] - n["Ash"]$
Pro	Eqn34	●	$z_out1[not["CARBON","Ash"]] = n/F_out1$
Pro	Eqn35	●	$z_out2[not["CARBON","Ash"]] = eps$
Pro	Eqn38	●	$F_out2 = F - F_out1 + eps$
Pro	Eqn39	●	$z_out2[["CARBON","Ash"]] = n/F_out2$

5.2 Validação do modelo

A validação dos modelos propostos foi desenvolvida com diversas biomassas extraídas da literatura, a saber; madeira de seringueira, madeira de lei, dois tipos de cavacos de madeira e pellets de pó de serra. A escolha das biomassas deu-se em razão da disponibilidade de dados experimentais disponíveis na literatura. Começando com a madeira de seringueira, as Tabelas 4.1 e 4.2, apresentaram suas análises imediata e elementar obtidas do trabalho de Jayah et al., (2003). Estas informações são entradas obrigatórias fornecidas pelo usuário, como mostra a tela do gaseificador mostrada na Figura 5.4. As simulações

foram conduzidas variando o teor de umidade e a razão de equivalência, conforme os experimentos reportado no trabalho de Jayah et al., (2003).

Os resultados das simulações são apresentados na Tabela 5.3. Nesta tabela, M1, M2 e M3 representam os resultados gerados pelos Modelos 1, Modelo 2 e Modelo 3, respectivamente, detalhados no Quadro 1 do Capítulo 4. A coluna Exp refere-se aos dados obtidos experimentalmente. A métrica utilizada para a validação dos resultados obtidos com cada modelo é o erro médio quadrático, dado pela Equação 5.1. Vale ressaltar novamente, que o parâmetro η_{CC} é ajustado por um algoritmo de otimização a fim de fazer com que a composição do gás de síntese que deixa o gaseificador seja o mais próximo possível dos dados experimentais, ou seja, a Equação 5.1 é utilizada como função objetivo do problema de otimização e η_{CC} é limitado ao intervalo fechado $[0, 0,5]$, como mostra a Figura 5.5 em que detalhes da tela do recurso de otimização disponível no APS são mostrados. Importante mencionar ainda que nestas simulações, o gaseificador é operado adiabaticamente. Portanto, a temperatura do gaseificador é calculada com Q nulo na Equação 4.38. A seleção do modo de operação do gaseificador é feita pelo usuário, conforme mostra a Figura 5.12. Note nesta tela também que a pressão é fixa e fornecida pelo usuário.

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (experimental_i - modelo_i)^2}{N}} \quad (5.1)$$

Figura 5. 10. Detalhes das entradas das análises elementar e imediata do bloco que representa o gaseificador - Modelo 1

M1 (Stoichiometric Gasifier_Seringueira_Moisture14.Models.M1)		
>	Fluid Type	
∨	Ultimate Analysis	
	<input checked="" type="checkbox"/> C_ElemAnalysis	50.6
	<input checked="" type="checkbox"/> H_ElemAnalysis	6.5
	<input checked="" type="checkbox"/> O_ElemAnalysis	42
	<input checked="" type="checkbox"/> N_ElemAnalysis	0.2
	<input checked="" type="checkbox"/> S_ElemAnalysis	0
∨	Proximate Analysis	
	<input checked="" type="checkbox"/> VM	68.3
	<input checked="" type="checkbox"/> FixedCarbon	16.4
	<input checked="" type="checkbox"/> Ash	0.6
	<input checked="" type="checkbox"/> Moisture	14.7
>	Biomass	
>	Air feed	
>	Gasifier	
>	Gasifier_Outlets	
>	No Group	

Tabela 5. 1. Validação do modelo com dados experimentais da gaseificação da madeira de seringueira

	ER = 0,33 Umidade = 18,5				ER = 0,35 Umidade = 16				ER = 0,38 Umidade = 14,7			
	Exp	M1	M2	M3	Exp	M1	M2	M3	Exp	M1	M2	M3
CO	19,6	17,72	17,84	18,05	20,20	19,79	19,79	20,31	19,40	20,24	20,38	20,90
H2	17,2	18,88	16,71	17,05	18,30	18,28	16,34	16,94	17,20	17,22	15,62	15,17
CO2	9,9	11,93	12,38	12,29	9,70	10,88	11,24	11,05	9,70	10,19	10,49	10,48
CH4	1,4	0,55	2,14	2,07	1,10	0,82	2,10	2,05	1,10	0,30	1,46	2,10
N2	51,9	50,91	50,94	50,54	50,70	50,23	50,53	49,65	52,60	52,04	52,04	51,35
RMS		1,56	1,48	1,44		0,61	1,22	1,07		0,62	0,95	1,38
η_{cc}		0,790	0,846	0,854		0,846	0,921	0,952		0,906	0,952	0,999
T (°C)		987	1004	993		983	1005	978		1035	1048	1034

Fonte: a autora

Figura 5. 11. Detalhes da tela para configuração da otimização disponível no APS - Modelo 1

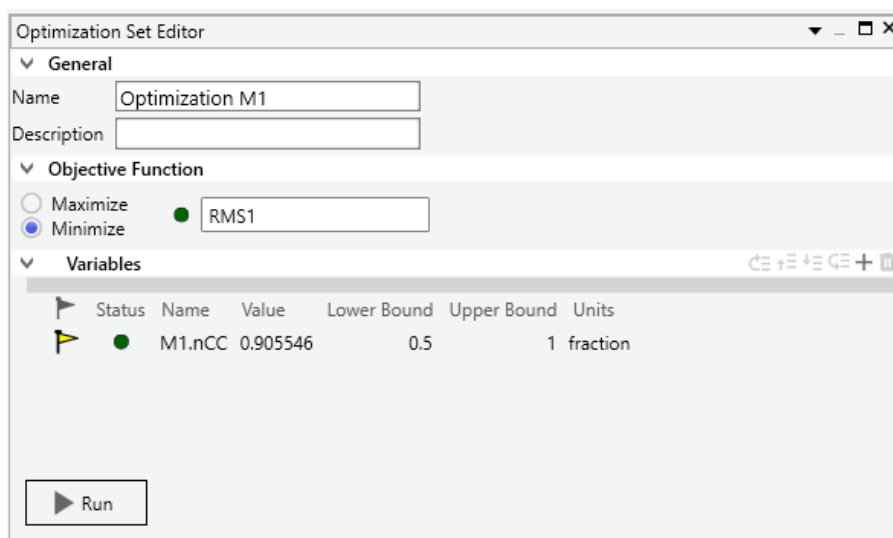
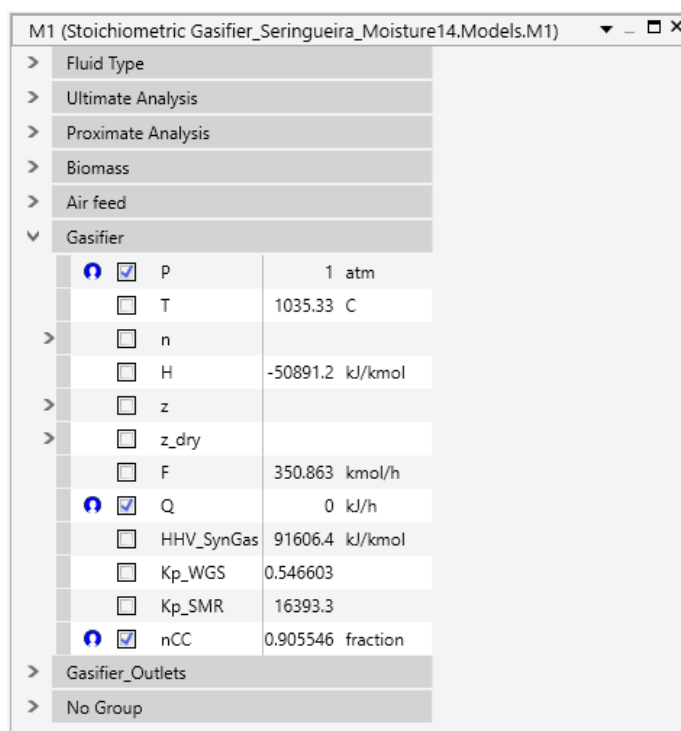


Figura 5. 12. Detalhes da tela para configuração do modo de operação do gaseificador - Modelo 1



Conforme os resultados apresentados na Tabela 5.1, os valores dos erros médios quadráticos (RMS) encontrados para as simulações envolvendo a madeira de seringueira com os três modelos propostos variam entre 0,61 e 1,56, podendo ser considerados resultados muito bons para prever a composição geral do gás de síntese com qualquer um dos modelos. Deve-se notar, no entanto, uma tendência do Modelo 1 em subestimar a produção

de metano nestas simulações. Infelizmente, Jayah et al., (2003) não reportaram resultados sobre a temperatura de gaseificação ou sobre a fração de carbono convertido para fins de comparação.

Os resultados das simulações para as biomassas apresentadas na Tabela 4.1 são apresentados nas Tabelas 5.2 a 5.11. Novamente, as simulações foram conduzidas de forma que o gaseificador operasse adiabaticamente. Portanto, a temperatura adiabática é determinada. Como os trabalhos utilizados da literatura, neste caso, reportaram a temperatura e, em alguns casos, também a eficiência de conversão de carbono, estes resultados também são avaliados. De forma geral, novamente, os RMS de todos os modelos ficaram abaixo de 2% e, portanto, resultados muito bons com todos os modelos. É observado, novamente, uma tendência do Modelo 1 em subestimar a quantidade de metano formada. As temperaturas de gaseificação tenderam a ser bem superiores às temperaturas experimentais e a eficiência de conversão de carbono determinada inferior às reportadas experimentalmente.

Tabela 5. 2. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para madeira de lei - Modo adiabático (Wei et al., 2011)

	Exp	M1	M2	M3
H2	19,19	18,65	16,94	17,22
CO	21,62	23,31	23,19	23,72
CO2	11,58	10,87	11,21	11,02
CH4	2,41	1,19	2,21	2,34
N2	45,2	45,98	46,45	45,70
η_{cc}		0,853	0,874	0,899
T (°C)	850	985	1010	986
ER	0,293	0,293	0,293	0,293
RMS		1,07	1,36	1,33

Fonte: a autora

Tabela 5. 3. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para cavaco de madeira – Modo adiabático (Son, Kim e Lee, 2011)

	Exp	M1	M2	M3
H2	16,50	16,80	15,00	17,17
CO	15,90	15,31	15,08	15,15
CO2	15,30	15,58	16,00	15,49
CH4	2,10	2,31	3,39	1,89
N2	50,20	49,97	50,50	50,27
η_{cc}	0,974	0,894	0,919	0,871
T (°C)	850	883	909	886
ER	0,350	0,350	0,350	0,350
RMS		0,35	1,02	0,47

Fonte: a autora

Tabela 5. 4. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para cavaco de madeira – Modo adiabático (Olgun, Ozdogan e Yinesor, 2011)

	Exp	M1	M2	M3
H2	13,50	17,31	15,87	15,05
CO	24,00	23,51	23,09	22,81
CO2	12,00	11,11	11,49	11,73
CH4	3,00	1,31	1,98	2,37
N2	47,50	46,73	47,55	48,01
η_{cc}		1,000	1,000	1,000
T (°C)	900	973	1008	1028
ER	0,350	0,350	0,350	0,350
RMS		1,95	1,25	0,95

Fonte: a autora

Tabela 5. 5. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para pellets de pó de serra – Modo adiabático (Simone et al., 2012)

	Exp	M1	M2	M3
H2	17,60	17,84	16,44	16,78
CO	21,60	22,78	22,53	22,83
CO2	12,00	11,29	11,61	11,47
CH4	2,30	1,75	2,49	2,45
N2	46,00	46,34	46,93	46,47
η_{cc}	0,974	0,880	0,888	0,900
T (°C)	900	958	985	969
ER	0,300	0,300	0,300	0,300
RMS		0,69	0,81	0,74

Fonte: a autora

Uma comparação entre os resultados produzidos pelo Modelo 2 e Modelo 3, demonstram que o Modelo 3 tendeu a gerar menores RMS para as biomassas avaliadas, e portanto, melhores resultados. Como as temperaturas calculadas foram muito superiores às experimentais, as simulações também foram conduzidas com temperatura constante e fixas no valor experimental. Os resultados são apresentados nas Tabelas 5.9-12.

Tabela 5. 6. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para madeira de lei – Temperatura constante (Wei et al., 2011)

	Exp	M1	M2	M3
H2	19,19	12,83	14,20	18,25
CO	21,62	19,43	21,98	22,04
CO2	11,58	14,94	13,30	12,30
CH4	2,41	6,03	5,41	2,46
N2	45,2	46,76	45,11	44,96
η_{cc}		0,958	1,000	0,907
T (°C)	850	850	850	850
ER	0,293	0,293	0,293	0,293
RMS		3,80	2,72	0,57

Fonte: a autora

Tabela 5. 7. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para cavaco de madeira – Temperatura constante (Son, Kim e Lee, 2011)

	Exp	M1	M2	M3
H2	16,50	15,35	14,07	17,75
CO	15,90	14,50	14,73	14,88
CO2	15,30	16,62	16,95	15,75
CH4	2,10	3,73	4,94	1,87
N2	50,20	49,76	49,27	49,72
η_{cc}	0,974	0,942	1,000	0,880
T (°C)	850	850	850	850
ER	0,350	0,350	0,350	0,350
RMS		1,25	1,94	0,78

Fonte: a autora

Tabela 5. 8. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para cavaco de madeira – Temperatura constante (Olgun, Ozdogan e Yinesor, 2011)

	Exp	M1	M2	M3
H2	13,50	15,03	14,17	16,07
CO	24,00	20,44	19,77	21,23
CO2	12,00	13,51	14,06	12,87
CH4	3,00	2,97	3,47	2,37
N2	47,50	48,03	48,51	47,44
η_{cc}		0,974	0,974	0,974
T (°C)	900	900	900	900
ER	0,350	0,350	0,350	0,350
RMS		1,87	2,18	1,76

Fonte: a autora

Tabela 5. 9. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para pellets de pó de serra – Temperatura constante (Simone et al., 2012)

	Exp	M1	M2	M3
H2	17,60	15,54	15,22	17,34
CO	21,60	21,28	22,08	21,90
CO2	12,00	12,88	12,58	12,14
CH4	2,30	3,66	4,06	2,45
N2	46,00	46,65	46,06	46,18
η_{cc}	0,974	0,923	0,957	0,899
T (°C)	900	900	900	900
ER	0,300	0,300	0,300	0,300
RMS		1,21	1,37	0,21

Fonte: a autora

Os resultados das simulações conduzidas com temperatura constante deterioraram significativamente com os Modelo 1 e 2 para algumas biomassas, especialmente na previsão da produção de metano, enquanto o Modelo 3 apresentou resultados ainda melhores em compara com as simulações conduzidas de forma adiabática. Em todos os casos, no entanto, a eficiência de conversão de carbono ainda tendeu a ficar abaixo do valor experimental.

Para as duas biomassas em que a eficiência de conversão de carbono foi reportada, simulações também foram conduzidas com este parâmetro fixo no valor experimental, ao invés de otimizado. Os resultados das simulações com temperatura constante do gaseificador são mostrados nas Tabelas 5.10 e 5.11. Neste caso, observa-se uma deterioração dos resultados acentuada para todos os modelos, indicando que este parâmetro definitivamente tem um papel importante na previsão da composição do gás de síntese formado.

Tabela 5. 10. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para cavaco de madeira – Temperatura constante e η_{CC} fixo no dado experimental (Son, Kim e Lee, 2011)

	Exp	M1	M2	M3
H2	16,50	15,35	14,07	17,75
CO	15,90	14,50	14,73	14,88
CO2	15,30	16,62	16,95	15,75
CH4	2,10	3,73	4,94	1,87
N2	50,20	49,76	49,27	49,72
η_{CC}	0,974	0,942	1,000	0,880
T (°C)	850	850	850	850
ER	0,350	0,350	0,350	0,350
RMS		1,25	1,94	0,78

Fonte: a autora

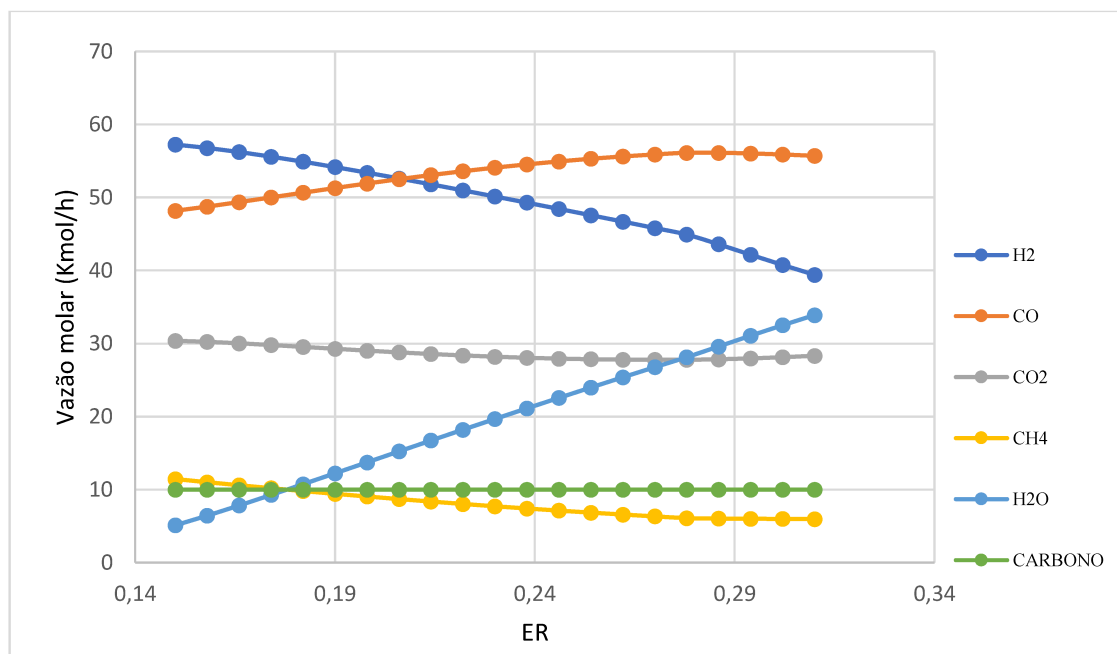
Como última análise, simulações foram conduzidas com o Modelo 3 operando o gaseificador de forma adiabática variando a razão de equivalência (ER). A influência da razão de equivalência sobre o perfil de composição do gás de síntese e sobre a temperatura de gaseificação são mostradas nas Figuras 5.7 e 5.8. A biomassa utilizada para estas simulações foi pellets de pó de serra (Simone et al., 2012) por ter apresentado resultados que se ajustaram muito bem aos dados experimentais para o Modelo 3. Para estas simulações, a eficiência da conversão de carbono foi fixa em 0.9 (90%). Pela Figura 5.7, verifica-se que, à medida que mais oxigênio fica disponível no gaseificador, mais água e CO são formados, mas, com um impacto muito negativo na produção de hidrogênio.

Tabela 5. 11. Validação e comparação dos resultados dos modelos com os dados experimentais para pellets de pó de serra – Temperatura constante e η_{CC} fixo no dado experimental (Simone et al., 2012)

	Exp	M1	M2	M3
H2	17,60	15,17	15,30	18,14
CO	21,60	22,58	22,67	24,71
CO2	12,00	12,35	12,27	10,60
CH4	2,30	4,20	4,12	2,45
N2	46,00	45,71	45,64	44,11
η_{CC}	0,974	0,974	0,974	0,974
T (°C)	900	900	900	900
ER	0,300	0,300	0,300	0,300
RMS		1,46	1,41	1,76

Fonte: a autora

Figura 5. 13. Impacto da variação de ER no perfil de composição do gás de síntese produzido com o Modelo 3 – Biomassa: pellets de pó de serra (Simone et al., 2012)

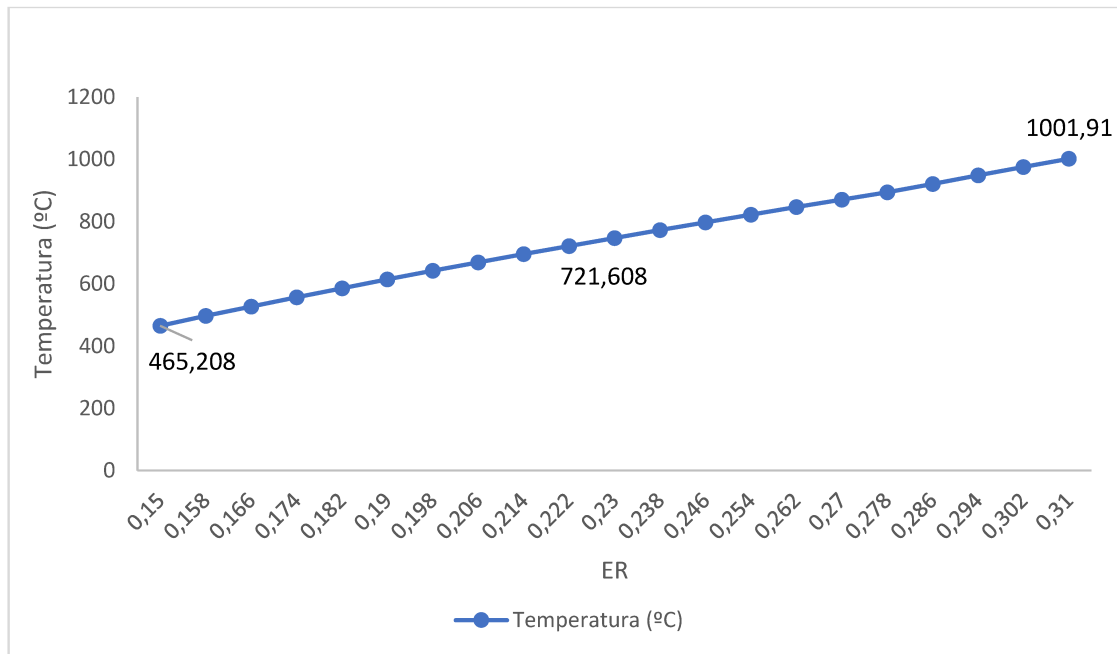


Fonte: a autora

A influência da razão de equivalência sobre a temperatura está em conformidade com o esperado em que a temperatura aumenta com o aumento da disponibilidade de oxigênio,

provavelmente pela maior promoção das reações de oxidação na zona de oxidação do gaseificador, o que corrobora com o aumento da produção de água e CO mostrados na Figura 5.14.

Figura 5. 14. Impacto da variação de ER na temperatura - Modelo 3. Biomassa: pellets de pó de serra (Simone et al., 2012)



Fonte: a autora

De forma geral, pode-se concluir que o Modelo 3 apresentou resultados melhores que os outros dois modelos, especialmente quando conduzido à temperatura constante e quando a produção de metano é um ponto importante, como será evidenciado no projeto do processo de produção de metanol proposto no Capítulo 6. Portanto, este foi o modelo adotado para o desenvolvimento do projeto conceitual de produção de metanol.

CAPÍTULO 6

6 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO METANOL

O processo proposto de produção de metanol consiste em quatro etapas principais: (1) produção de gás de síntese, (2) purificação do gás de síntese, (3) síntese de metanol e (4) purificação do metanol. A Figura 6.1 ilustra o design conceitual inicial da primeira produção de metanol, enquanto a Tabela 6.1 fornece um resumo dos fluxos do processo. Para esta simulação, o pacote termodinâmico escolhido utilizou a equação de Peng-Robinson (PR) para a fase vapor e o modelo Non-Random Two-Liquid (NRTL) para a fase líquida. As quedas de pressão nos trocadores de calor foram negligenciadas em toda a planta. O processo começa com a alimentação de cavacos de madeira no gaseificador. As análises elementar e imediata da biomassa estão apresentadas na Tabela 6.2, com dados provenientes de Mendiburu, Carvalho e Coronado (2014). O oxigênio é introduzido como agente gaseificante, sendo necessário também fornecer ar ao gaseificador sob condições ambiente. A taxa de alimentação de ar é determinada pela razão de equivalência (ER), que para a planta representada na Figura 6.1, está definida em $Er = 0,35$.

A planta é projetada conceitualmente para processar biomassa a uma taxa de 100 kmol/h (aproximadamente 59,6 toneladas por dia). O gaseificador opera isotermicamente a 900°C e 1 atm. Posteriormente, demonstramos que o calor recuperado é utilizado em outras partes da planta onde é necessário e para gerar energia, que também é utilizada dentro da instalação. Mais detalhes do modelo do gaseificador são fornecidos na seção anterior. A composição do gás de síntese na saída do gaseificador é apresentada na Tabela 6.2. Como mostrado, todo o oxigênio é completamente consumido durante o processo de gaseificação, e 1,6% do gás de síntese é composto por metano. Antes da etapa de síntese de metanol, este metano precisa ser removido. No entanto, em vez de remover o metano, propomos convertê-lo em hidrogênio adicional, monóxido de carbono e dióxido de carbono por meio de reações de reforma do metano com vapor, conforme descrito nas Equações 6.1 a 6.4 (Rahimpour, Aboosadi e Jahanmiri, 2012; Farsi e Lari, 2020), que ocorrem no reator SMR. A composição do gás que sai do reator também é fornecida na Tabela 6.1, destacando o aumento substancial no conteúdo de hidrogênio após o reator SMR.

Tabela 6. 1. Composição molar do gás de síntese na saída dos reatores

Componente	Saída do gaseificador	Reator SMR	Reator WGS
H_2	0,16292	0,21236	0,25976
CO	0,16869	0,16954	0,12214
CO_2	0,11265	0,11840	0,16580
CH_4	0,01568	0,00014	0,00014
SO_2	0,00024	0,00023	0,00023
O_2	0,00000	0,00000	0,00000
N_2	0,39994	0,38788	0,38788
H_2O	0,13988	0,11145	0,06405

Fonte: a autora

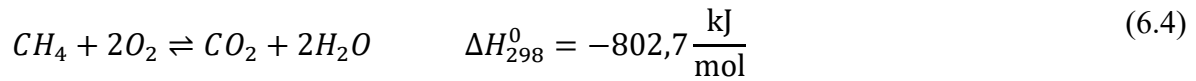
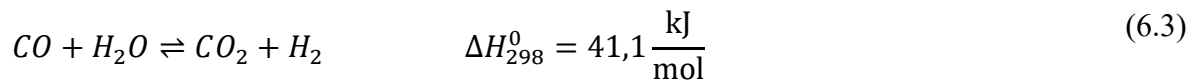
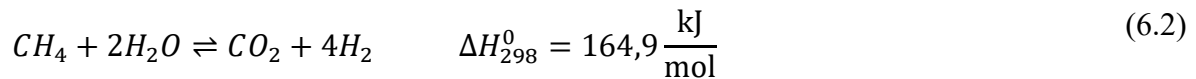
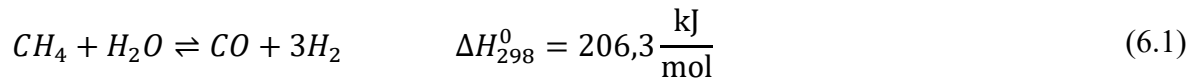
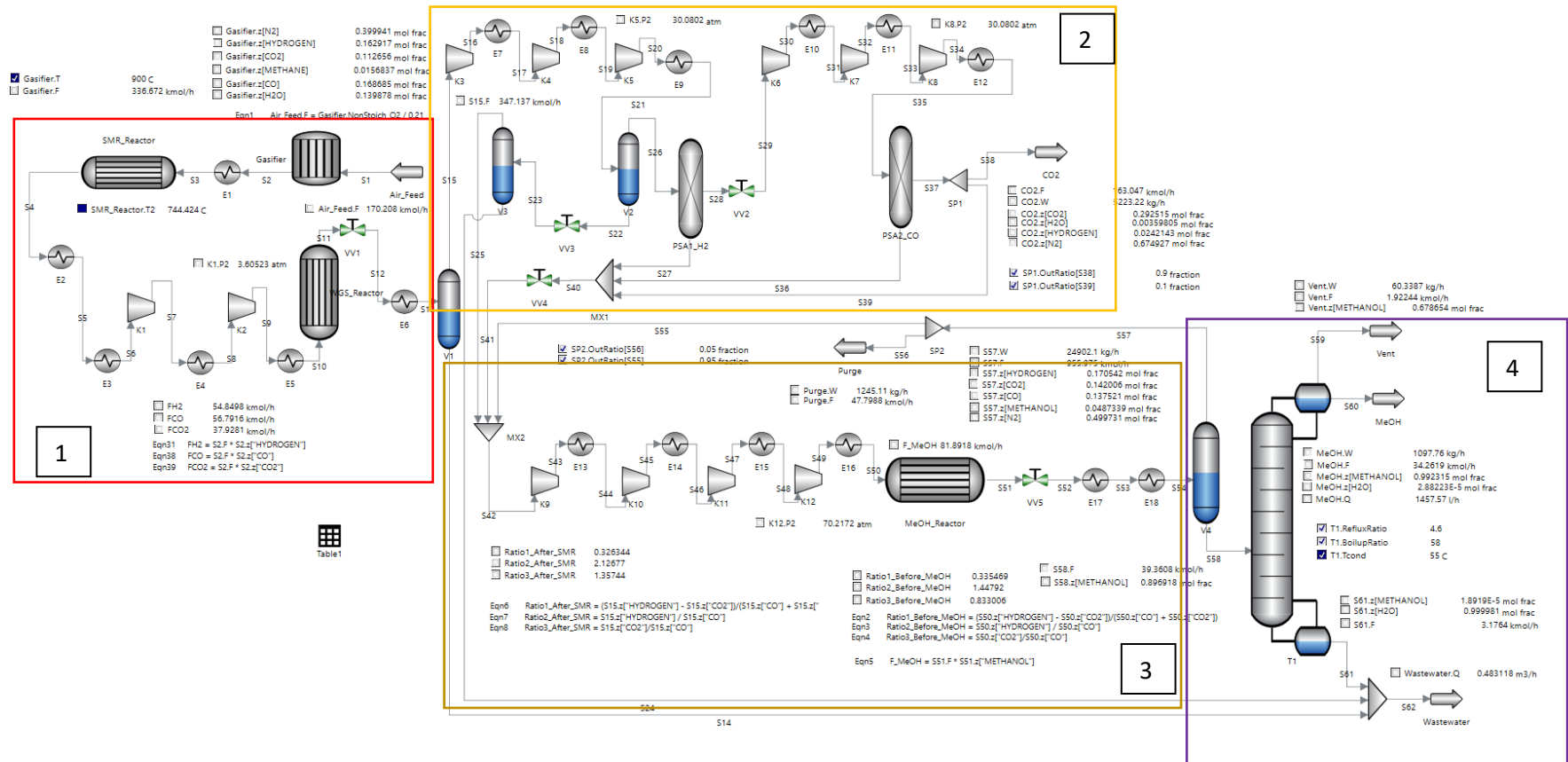


Figura 6. 1. Projeto conceitual da planta de produção de metanol (Biomassa utilizada: pellets de madeira) - Planta #1



Fonte: a autora

As taxas de reação da reforma do metano com vapor são dadas nas Equações 6.5 a 6.8.

$$r_1 = \frac{\frac{k_1}{p_{H_2}^{2.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O} - \frac{p_{CO} p_{H_2}^3}{K_I} \right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (6.5)$$

$$r_2 = \frac{\frac{k_2}{p_{H_2}^{3.5}} \left(p_{CH_4} p_{H_2O}^2 - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}^4}{K_{II}} \right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (6.6)$$

$$r_3 = \frac{\frac{k_3}{p_{H_2}} \left(p_{CO} p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2} p_{H_2}}{K_{III}} \right)}{\left(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{H_2} p_{H_2} + K_{CH_4} p_{CH_4} + K_{H_2O} \frac{p_{H_2O}}{p_{H_2}} \right)^2} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (6.7)$$

$$r_4 = \frac{k_{4a} p_{CH_4} p_{O_2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C p_{O_2} \right)^2} + \frac{k_{4b} p_{CH_4} p_{O_2}}{\left(1 + K_{CH_4}^C p_{CH_4} + K_{O_2}^C p_{O_2} \right)^2} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (6.8)$$

As constantes das taxas de reação, bem como as constantes de adsorção e de equilíbrio, estão fornecidas na Tabela 6.2, com as pressões parciais dos componentes expressas em bar. O reator opera de forma adiabática para evitar o custo adicional e a complexidade de fornecer calor externo na temperatura elevada requerida. O gás de síntese que sai do gaseificador é resfriado para 830°C usando um trocador de calor colocado entre as duas unidades. O volume do reator SMR é ajustado de modo que o metano seja quase totalmente consumido. Nenhum vapor de água adicional é introduzido; em vez disso, o reator utiliza a água já presente no gás de síntese. O reator foi configurado como um único leito cilíndrica, com diâmetro de 1 m e comprimento de 6 m, resultando em um volume total de 18,84 m³ e uma queda de pressão fixa de 10 kPa. O leito de catalisador tinha uma fração de vazios de 0,5 e uma densidade de catalisador de 1.130 kg/m³. A temperatura na saída do reator atinge 744°C, devido ao fato de que as reações dominantes são endotérmicas.

Tabela 6. 2. Constantes da taxa de reação de adsorção e constantes de equilíbrio das reações de reforma a vapor (Rahimpour, Aboosadi and Jahanmiri, 2012)

Constantes de Arrhenius	$k_1 = 1,17 \times 10^{15} e^{\left(\frac{-2.4 \times 10^5 \text{J/mol}}{RT}\right)}$ $k_2 = 2,83 \times 10^{14} e^{\left(\frac{-2.44 \times 10^5 \text{J/mol}}{RT}\right)}$ $k_3 = 5,43 \times 10^5 e^{\left(\frac{-6.71 \times 10^4 \text{J/mol}}{RT}\right)}$ $k_4 = 8,11 \times 10^5 e^{\left(\frac{-8.6 \times 10^4 \text{J/mol}}{RT}\right)}$
Constantes de equilíbrio	$K_I = e^{\left(\frac{-26830}{T} + 30,114\right)}$ $K_{II} = K_I K_{III}$ $K_{III} = e^{\left(\frac{4400}{T} - 4,036\right)}$
Constantes de adsorção	$K_{CH_4} = 6,65 \times 10^{-4} e^{\left(\frac{3.83 \times 10^4 \text{J/mol}}{RT}\right)}$ $K_{CO} = 8,23 \times 10^{-5} e^{\left(\frac{7.07 \times 10^4 \text{J/mol}}{RT}\right)}$ $K_{H_2} = 6,12 \times 10^{-9} e^{\left(\frac{8.29 \times 10^4 \text{J/mol}}{RT}\right)}$ $K_{H_2O} = 1,77 \times 10^5 e^{\left(\frac{-8.87 \times 10^4 \text{J/mol}}{RT}\right)}$ $K_{O_2} = 7,78 \times 10^{-7} e^{\left(\frac{9.28 \times 10^4 \text{J/mol}}{RT}\right)}$ $K_{CH_4}^C = 0,126 e^{\left(\frac{2.73 \times 10^4 \text{J/mol}}{RT}\right)}$

De acordo com Puig-Gamero et al. (2018), o gás de síntese utilizado para a produção de metanol deve atender às especificações de proporção descritas nas Equações 6.9 a 6.11, que definem as relações entre hidrogênio, monóxido de carbono e dióxido de carbono. Essas equações indicam que a produção de metanol é maximizada quando o conteúdo de hidrogênio no gás de síntese é aproximadamente duas vezes e meia o conteúdo de monóxido de carbono, enquanto o dióxido de carbono deve representar de 13% a 14% do conteúdo de monóxido de carbono. Puig-Gamero et al. (2018) sugerem alcançar essas proporções separando os três componentes em fluxos quase puros utilizando Adsorção por Variação de Pressão (PSA). Em contraste, adotamos uma estratégia diferente, ajustando a proporção de hidrogênio para monóxido de carbono por meio da reação de Deslocamento de Gás de Água (WGS), que é

realizada no reator WGS. A reação, retirada de Turton et al. (2018), é mostrada na equação 6.3, com a taxa de reação na equação (6.12) e a constante de equilíbrio K_{eq} na equação (6.13).

$$\frac{H_2 - CO_2}{CO + CO_2} \approx 2.1 \quad (6.9)$$

$$\frac{H_2}{CO} \approx 2.4 - 2.5 \quad (6.10)$$

$$\frac{CO_2}{CO} \approx 0.13 - 0.14 \quad (6.11)$$

$$r_1 = 0.2986e^{\left(\frac{-40,739}{RT}\right)} \left(p_{CO}p_{H_2O} - \frac{p_{CO_2}p_{H_2}}{K_{eq}} \right) \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (6.12)$$

$$K_{eq} = e^{\left(\frac{4577.9}{T} - 4.33\right)} \quad (6.13)$$

O reator WGS opera isotermicamente a 350°C e 15 atm com uma queda de pressão constante de 50 kPa. Portanto, o fluxo de saída do reator SMR é inicialmente resfriado para 270°C usando água de alimentação de caldeira saturada a 1,7 atm, o que gera vapor de alta pressão a 42 atm. O fluxo de gás de síntese é então resfriado ainda mais até seu ponto de orvalho a 0,90 atm (46,55°C) utilizando água de resfriamento, antes de ser comprimido para 15 atm e antes de entrar no reator WGS. A compressão é realizada por meio de um processo de duas etapas com resfriamento intermediário utilizando água de resfriamento, e a temperatura intermediária é ajustada para que o vapor alimentado na segunda etapa seja saturado ou a 50°C. A razão de compressão é calculada como: $P_r = \sqrt[n]{P_{out}/P_{in}}$, onde n representa o número de estágios de compressão determinado heurísticamente, e P_{out} e P_{in} são as pressões final e inicial, respectivamente. A compressão aumenta a temperatura para 290,13°C, exigindo uma etapa adicional de aquecimento antes do reator WGS para garantir que a temperatura de alimentação atinja 350°C. Nessa etapa, assume-se que o calor necessário seja fornecido por uma parte do calor recuperado do gaseificador.

O volume do reator WGS é ajustado para alcançar a proporção desejada de hidrogênio para monóxido de carbono, conforme especificado na equação 6.10, se houver água suficiente para atingir essa proporção. As proporções alvo fornecidas nas equações 6.9 e 6.11 não podem ser atingidas a menos que parte do dióxido de carbono seja removida do processo. O reator é projetado como um leito cilíndrico simples com diâmetro de 0,96 m e comprimento de 3,48 m, proporcionando um volume total de 2,52 m³. O sistema opera com uma queda de pressão fixa de 50 kPa. O leito de catalisador tem uma fração de vazios de 0,25 e uma densidade de catalisador de 2.118 kg/m³. Para manter a temperatura do reator a 350°C, é necessário remover uma energia de 641.135 kJ/h.

O fluxo gasoso que sai do reator WGS é descomprimido para 1 atm e parcialmente condensado, atingindo uma temperatura de 45°C. A fase condensada, principalmente água, é separada em um recipiente de flash, completando a etapa de produção de gás de síntese. O gás de síntese que sai do recipiente de flash é composto principalmente por hidrogênio (25,95 mol%), monóxido de carbono (12,24 mol%), dióxido de carbono (16,55 mol%), nitrogênio (38,79 mol%) e uma quantidade de água residual (6,43 mol%).

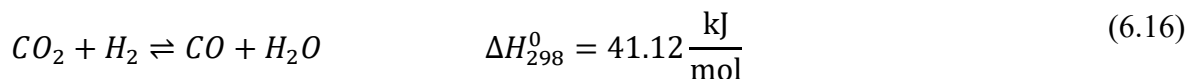
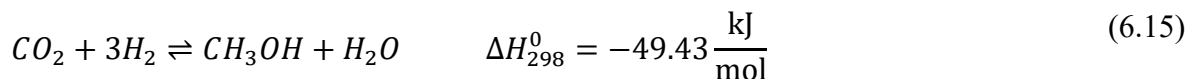
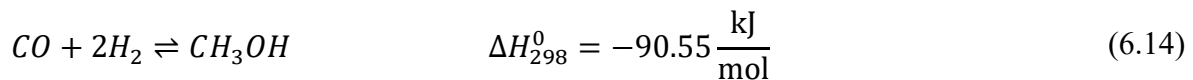
A etapa subsequente de purificação utiliza Adsorção por Variação de Pressão (PSA), seguindo a abordagem de Puig-Gamero et al. (2018). No entanto, como o metano está ausente em nosso processo, uma coluna de adsorção a menos é necessária. Para simular o funcionamento normal da PSA, a compressão e a descompressão são incorporadas para contabilizar a adsorção em alta pressão (30 atm) e a regeneração em baixa pressão (1 atm). A pressão é aumentada de 1 atm para 30 atm através de um processo de compressão em três etapas, com uma razão de pressão de 3,11 por etapa. O resfriamento intermediário é empregado para garantir que o fluxo de entrada para a próxima etapa de compressão seja um vapor saturado ou vapor a 50°C, permitindo que a água de resfriamento seja utilizada como meio de resfriamento.

Dois vasos de flash são colocados após a primeira etapa de compressão para remover a água residual antes de entrar na unidade PSA. O primeiro vaso opera isotermicamente a 45°C e 30 atm, enquanto o segundo vaso opera a 1 atm e na mesma temperatura da saída da válvula de expansão a montante (12,64°C). O sistema de purificação inclui duas colunas de adsorção. Na primeira coluna, 95% do hidrogênio é recuperado, modelado usando um bloco de divisão de componentes no *AVEVATM Process Simulation* (APS). Na segunda coluna, 98% do monóxido de carbono é adsorvido. O gás restante é composto principalmente por dióxido de carbono (29

mol%) e nitrogênio (68 mol%), com 90% desse fluxo sendo purgado para remover a maior parte do dióxido de carbono do processo. A queda de pressão em cada coluna de adsorção é definida como 10 kPa.

Os fluxos de hidrogênio puro e monóxido de carbono puro são misturados com o fluxo impuro de dióxido de carbono, após o qual a fase vapor dos vasos de flash também é combinada para formar a mistura de alimentação para a etapa de síntese de metanol. Como o reator de metanol (reator MeOH) opera a 70,2 atm, os reagentes são pressurizados através de um sistema de compressão em quatro etapas com uma razão de compressão de 2,983 por etapa e resfriamento intermediário utilizando água de resfriamento. A temperatura entre os compressores é reduzida para 50°C, e o último trocador de calor no sistema ajusta a temperatura dos reagentes para 250°C, a temperatura de operação do reator de metanol. Mesmo com a remoção parcial de dióxido de carbono da planta, as proporções desejadas não podem ser atingidas, resultando em valores de 0,3136 e 0,8440, respectivamente. O último valor indica que o nível de dióxido de carbono permanece excessivamente alto.

O reator de metanol é projetado com 2.690 tubos, cada um com 8 m de comprimento e 0,05 m de diâmetro, proporcionando um volume total de reator de 42,23 m³. A fração de vazios na cama de catalisador é 0,39, e a densidade do catalisador é 1.770 kg/m³ (CuO/ZnO/Al₂O₃ comercial). O reator opera a 250°C, com uma queda de pressão de 50 kPa na cama de catalisador. Para manter as condições isotérmicas, deve-se remover uma energia de 4,1746 x 10⁶ kJ/h do reator. As reações que ocorrem dentro do reator, juntamente com suas respectivas taxas de reação, são apresentadas nas equações 6.14 a 6.16 (Rezaie, et al., 2005; Farsi e Lari, 2020). As constantes de taxa de reação, adsorção e equilíbrio das reações de síntese de metanol estão mostradas na Tabela 6.3.



$$r_1 = \frac{k_1 K_{CO} \left(p_{CO} p_{H_2}^2 - \frac{p_{CH_3OH}}{K_I} \right)}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2}) \left[p_{H_2} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} p_{H_2O} p_{H_2}^{1/2} \right]} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (6.17)$$

$$r_2 = \frac{k_2 K_{CO_2} \left(p_{CO_2} p_{H_2}^3 - \frac{p_{CH_3OH} p_{H_2O}}{K_{II}} \right)}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2}) \left[p_{H_2}^2 + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} p_{H_2O} p_{H_2}^{3/2} \right]} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (6.18)$$

$$r_3 = \frac{k_3 K_{CO_2} \left(p_{CO_2} p_{H_2} - \frac{p_{CO} p_{H_2O}}{K_{III}} \right)}{(1 + K_{CO} p_{CO} + K_{CO_2} p_{CO_2}) \left[p_{H_2}^{1/2} + \frac{K_{H_2O}}{K_{H_2}^{1/2}} p_{H_2O} \right]} \frac{\text{mol}}{\text{kg}_{\text{cat}} \cdot \text{s}} \quad (6.19)$$

Tabela 6. 3. Constantes das taxas de reação, e constantes de adsorção e de equilíbrio das reações de síntese de metanol (Rezaie, et al., 2005, Farsi and Lari, 2020)

Constantes de Arrhenius	$k_1 = 4,89 \times 10^7 e^{\left(\frac{-1,13 \times 10^5 \text{ J/mol}}{RT} \right)}$ $k_2 = 1,09 \times 10^5 e^{\left(\frac{-8,75 \times 10^4 \text{ J/mol}}{RT} \right)}$ $k_3 = 9,64 \times 10^{11} e^{\left(\frac{-1,529 \times 10^5 \text{ J/mol}}{RT} \right)}$
Constantes de equilíbrio	$K_I = 10^{\left(\frac{5,139}{T} - 12,621 \right)}$ $K_{II} = 10^{\left(\frac{3,066}{T} - 10,592 \right)}$ $K_{III} = e^{\left(\frac{-2,073}{T} + 2,029 \right)}$
Constantes de adsorção	$K_{CO} = 2,16 \times 10^{-5} e^{\left(\frac{46800 \text{ J/mol}}{RT} \right)}$ $K_{CO_2} = 7,05 \times 10^{-7} e^{\left(\frac{61,700 \text{ J/mol}}{RT} \right)}$ $K_{H_2O}/K_{H_2}^{1/2} = 6,37 \times 10^{-9} e^{\left(\frac{84000 \text{ J/mol}}{RT} \right)}$

A conversão de CO e CO₂ é baixa, levando a uma taxa de produção de metanol de apenas 37,63 kmol/h por passagem pelo reator, o que exige o uso de um fluxo de reciclagem. Após sair do reator de metanol, o efluente é descomprimido e inicialmente resfriado para 50°C

usando água de resfriamento, depois é resfriado ainda mais para 5°C usando refrigeração. Esse resfriamento condensa a maior parte do conteúdo de água e uma grande fração do metanol, que são separados dos gases não condensados em um vaso de flash. A decompressão é necessária para evitar que componentes leves, como hidrogênio, sejam transportados em excesso com o fluxo condensado durante a operação de flash. O metanol e a água condensados são separados por meio de uma coluna de destilação, enquanto os gases restantes são reciclados de volta para o reator de metanol. Para evitar o acúmulo de nitrogênio, o que impacta negativamente o desempenho do reator, 5% do fluxo de reciclagem é purgado. Embora ar concentrado ou oxigênio puro possa ser usado na etapa de gaseificação para reduzir o nitrogênio, isso aumentaria significativamente tanto os custos operacionais quanto os de capital. Portanto, o ar atmosférico foi escolhido como agente gaseificador.

A coluna de destilação consiste em 22 bandejas, com a alimentação sendo introduzida na 9ª bandeja, determinada pelo método de atalho Fenske-Underwood-Gilliland (FUG). Como vestígios de gases não condensáveis são transportados junto com metanol e água para a coluna de destilação, um condensador parcial é utilizado, produzindo tanto vapor quanto líquidos como produtos superiores. A água residual é removida como produto inferior. O metanol de alta pureza é obtido ajustando a razão de refluxo e a razão de destilação, mantendo a temperatura do condensador a 55°C, permitindo o uso de água de resfriamento como meio de resfriamento. Vapor de média pressão é utilizado no reboiler. A coluna opera a 1 atm com a queda de pressão nas bandejas considerada desprezível. A planta é capaz de produzir 1.457,57 litros por hora de metanol com pureza superior a 99 mol%.

O custo de fabricação parcial e o lucro para o design conceitual da Planta #1 foram calculados. Os requisitos de calor para cada equipamento estão listados na Tabela 6.4. A planta utiliza água de resfriamento nos trocadores de calor E3, E4, E6 até E15, E17, no reator de metanol e no condensador da coluna de destilação. Para estimar o consumo total de água de resfriamento, um fluxo de água de resfriamento a 30°C e 1 atm foi introduzido em um cabeçalho de água de resfriamento em uma simulação separada. Esse cabeçalho fornece resfriamento para todos os equipamentos mencionados, como mostrado na Figura 6.2. A carga do trocador de calor ECW1 representa a carga combinada de resfriamento de todos os trocadores de calor que utilizam água de resfriamento na planta, enquanto o trocador de calor ECW2 lida especificamente com a carga do condensador da coluna de destilação. Ambos os trocadores de

calor foram modelados com uma temperatura de saída de 40°C, sem queda de pressão assumida. Também assume-se que o calor recuperado do gaseificador seja transferido para o utilitário DowthermTM, que age como transportador de calor para os trocadores de calor E5 e E6. Qualquer calor excessivo é transferido para o trocador de calor EHPS1, onde é usado para gerar vapor de alta pressão a partir de água de alimentação de caldeira. Da mesma forma, a água de alimentação de caldeira é utilizada nos trocadores de calor E1, E2 e no reator WGS para gerar vapor de alta pressão adicional, como mostrado no trocador de calor EHPS2 na Figura 6.3. O fluxo combinado de alta pressão a 42 bar é direcionado para a turbina T2, gerando 402,2 kW de potência. O fluxo de saída da turbina é assumido como vapor saturado de baixa pressão a 6 bar, que é descarregado em um cabeçalho de vapor de baixa pressão. Esse vapor é posteriormente utilizado no reboiler da coluna de destilação, com um excesso de quase 1,5 toneladas por hora disponível para venda para plantas vizinhas. No entanto, essa receita não foi incluída em nossos cálculos.

A planta é altamente intensiva em energia, com os compressores assumindo uma eficiência isentrópica de 75%. Os requisitos de potência para cada compressor estão detalhados na Tabela 6.5. É evidente que a demanda de potência para pressurizar a alimentação para o reator de metanol é particularmente significativa. Esse alto consumo de energia é principalmente devido à grande taxa de fluxo do fluxo de reciclagem, que é composto principalmente de nitrogênio. Duas estratégias potenciais para reduzir o consumo de energia poderiam ser consideradas: aumentar a taxa de purga do fluxo de reciclagem e reduzir a pressão de operação do reator. No entanto, ambas as abordagens impactam negativamente a produção de metanol e, portanto, não foram implementadas. Em vez disso, uma modificação menor na configuração da planta é proposta nos parágrafos seguintes.

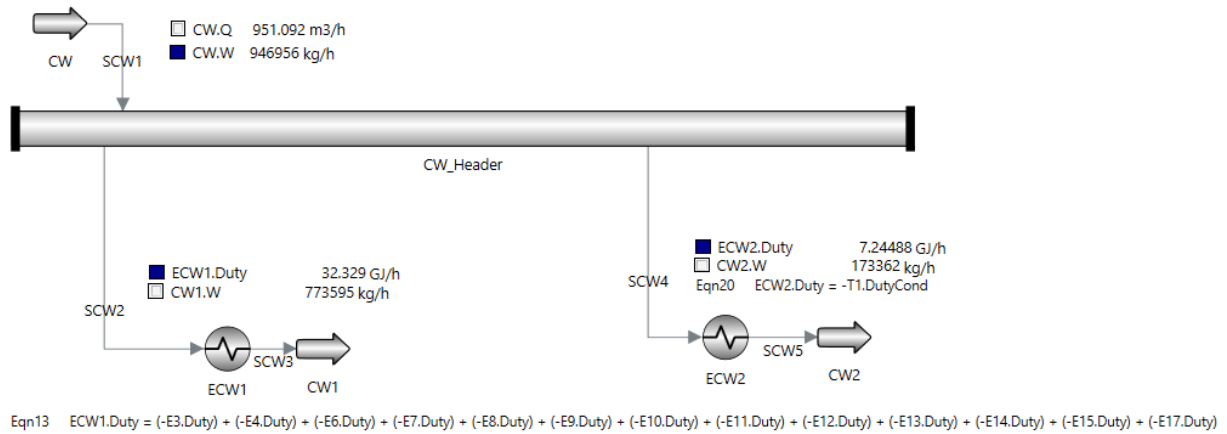
A Tabela 6.4 resume alguns dos custos de fabricação e lucros, que foram anualizados com base em uma taxa de utilização da planta de 95%. Os custos de utilidades foram obtidos de Turton et al. (2018). Esses custos não foram ajustados para valores atuais, pois o objetivo principal é comparar os diferentes layouts de planta propostos e apresentar o mais promissor para um desenvolvimento posterior.

Tabela 6. 4. Requisitos de equipamentos e utilidades utilizadas em cada equipamento para o projeto conceitual das Plantas #1 e #2 processando cavaco de madeira

Equipamento	Energia (kJ/h)		Utilidade
	Planta #1	Planta #2	
E1	-8.872×10^5	-8.872×10^5	Água de alimentação da caldeira
E2	-5.619×10^6	-5.619×10^6	Água de alimentação da caldeira
E3	-2.447×10^6	-2.447×10^6	Água de resfriamento
E4	-1.734×10^6	-1.734×10^6	Água de resfriamento
E5	$+6.870 \times 10^5$	$+6.870 \times 10^5$	Dowtherm™
E6	-3.401×10^6	-3.401×10^6	Água de resfriamento
E7	-1.449×10^6	-1.905×10^6	Água de resfriamento
E8	-1.385×10^6	-1.948×10^6	Água de resfriamento
E9	-3.315×10^6	-4.322×10^6	Água de resfriamento
E10	-9.346×10^5	-1.164×10^6	Água de resfriamento
E11	-1.043×10^6	-1.308×10^6	Água de resfriamento
E12	-9.645×10^5	-1.148×10^6	Água de resfriamento
E13	-2.880×10^6	-1.192×10^6	Água de resfriamento
E14	-4.741×10^6	-1.168×10^6	Água de resfriamento
E15	-3.830×10^6	-1.174×10^6	Água de resfriamento
E16	$+7.016 \times 10^5$	$+4.062 \times 10^5$	Dowtherm™
E17	-4.203×10^6	-1.194×10^6	Água de resfriamento
E18	-2.948×10^6	-1.622×10^6	Refrigeração
T1 – condensador	-7.245×10^6	-3.585×10^6	Água de resfriamento
T1 – reboiler	$+7.517 \times 10^6$	$+4.009 \times 10^6$	Vapor de baixa pressão
Gaseificador	-7.013×10^6	-7.013×10^6	Dowtherm™
WGS Reator	-6.336×10^5	-6.336×10^5	Água de alimentação da caldeira
MeOH Reator	-4.171×10^6	-4.118×10^6	Água de resfriamento

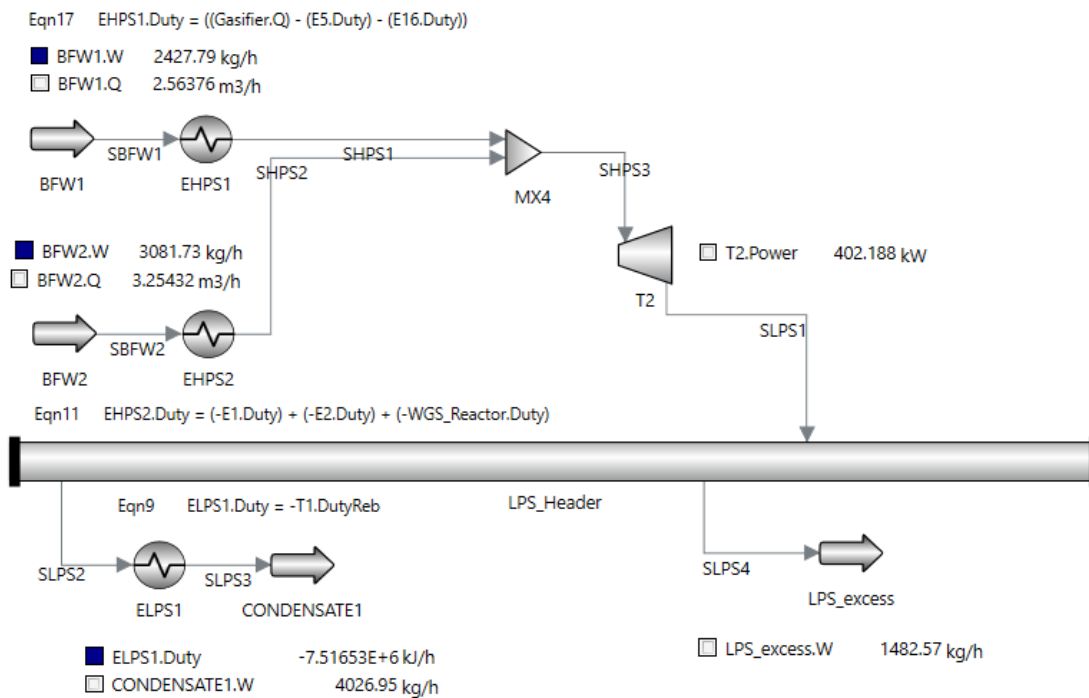
Fonte: a autora

Figura 6. 2. Sistema de resfriamento para o projeto conceitual da Planta #1 processando cavacos de madeira



Fonte: a autora

Figura 6. 3. Sistema de vapor de alta pressão para geração de energia e descarga do vapor de baixa pressão para o header no projeto conceitual da Planta #1 processando cavacos de madeira



Fonte: a autora

Tabela 6. 5. Consumo de energia nos compressores no projeto conceitual da Planta #1 processando cavacos de madeira

Compressor	Power requirement (kW)	
	Plant #1	Plant #2
K1	572.51	572.51
K2	647.14	647.14
K3	449.72	616.18
K4	471.07	656.49
K5	510.57	709.67
K6	277.48	347.24
K7	285.10	357.52
K8	281.41	352.99
K9	1,149.59	325.88
K10	1,300.24	323.58
K11	1,288.10	323.57
K12	1,003.55	325.05
Total	8,236.48	5,557.82

Tabela 6. 6. Custos de fabricação, receitas e lucros dos projetos propostos processando cavacos de madeira

	Planta #1	Planta #2
Custos de fabricação (\$)		
Matéria prima	156.790	156.790
Água de resfriamento	124.265	86.954
Refrigeração	208.305	114.623
Tratamento de águas residuais	225.148	187.317
Energia	4.394.276,0	2.886.585,6
Receitas (\$)		
Venda do metanol	4.248.042,2	4.706.047,7
Lucro (\$)	-635,820	1,460,907.7

Fonte: a autora

Na Tabela 6.6, os cavacos de madeira (a biomassa base) foram considerados a \$7,59 por tonelada. A água de alimentação da caldeira e o Dowtherm™ foram excluídos das estimativas de custo operacional, pois circulam em um loop fechado com perdas mínimas e espera-se que sejam

incluídos nos custos de capital. A potência gerada na turbina é deduzida da demanda total de potência. Como esperado, a Planta #1 não é lucrativa, e o projeto deve ser rejeitado. No entanto, ela pode servir como base para o desenvolvimento de um layout de planta aprimorado.

Para otimizar o desempenho do reator de metanol de acordo com as três relações descritas nas Eqs (54 - 56), é proposta uma pequena modificação na Planta #1. A modificação envolve alterar o processo de reciclagem de reagentes não convertidos. Em vez de reciclar diretamente esses reagentes para a seção de síntese de metanol, eles são redirecionados para a etapa de purificação. Esse ajuste reduz significativamente a quantidade de nitrogênio e dióxido de carbono que entra no reator de metanol, como ilustrado na Figura 6.4 e detalhado nas Tabelas de Resumo de Fluxo 6.7. Com essa modificação, a taxa de fluxo de alimentação para o reator de metanol é reduzida de 1.070,6 kmol/h — onde o nitrogênio e o dióxido de carbono representam 44,67 mol% e 12,96 mol%, respectivamente — para 262,64 kmol/h, com nitrogênio e dióxido de carbono reduzidos para 7,79 mol% e 3,04 mol%. O impacto na produção de metanol é significativo, com um aumento de 1.457,57 litros por hora para 1.613,54 litros por hora. É importante observar que, com essa configuração e purgando 6% do fluxo de dióxido de carbono durante a etapa de purificação, as principais relações nas Eqs (54 - 56) foram ajustadas para: Relação1 = 2,270, Relação2 = 2,682 e Relação3 = 0,126. Essas mudanças resultaram no aumento da produção de metanol. No entanto, o aumento do fluxo material através da etapa de purificação do syngas resulta em maior consumo de utilidades nos compressores e trocadores de calor (veja as Tabelas 6.4 e 6.5), embora isso seja compensado por uma redução significativa no fluxo através dos compressores e trocadores de calor na seção de síntese de metanol. Essa redução leva a uma diminuição substancial nos custos operacionais (veja a Tabela 2 no apêndice), tornando essa configuração mais favorável e, finalmente, lucrativa.

É útil neste ponto comparar a produção de metanol da Planta #2 com e sem a inclusão do reator SMR. Se o reator SMR fosse removido do design conceitual, a produção de metanol diminuiria em 258,39 litros por hora. Além disso, seria necessário adicionar uma terceira coluna PSA na etapa de purificação para remover metano e evitar que ele entre no processo de síntese de metanol.

Vale ressaltar que a Planta #2 produz aproximadamente 2,5 toneladas por hora de dióxido de carbono, equivalente a 1,57 kg de CO₂ por litro de metanol produzido. Capturar esse CO₂ é essencial para melhorar a sustentabilidade ambiental da planta. No entanto, neste trabalho, não

exploramos nenhuma solução técnica ou econômica viável para capturar carbono. Em trabalhos futuros, planejamos explorar a possibilidade de capturar CO₂ por absorção utilizando monoetanolamina (MEA).

O lucro calculado para a Planta #2 é insuficiente para justificar sua construção, pois os custos de fabricação considerados neste trabalho estão incompletos. Antes de tomar uma decisão final, uma análise econômica abrangente, incluindo uma estimativa dos custos de capital, deve ser realizada para avaliar a viabilidade do projeto. Além disso, os custos de produção precisam ser ainda mais reduzidos para garantir a viabilidade a longo prazo do projeto. Uma possível solução seria queimar biomassa residual para gerar a grande potência necessária, embora isso implique em investimento de capital adicional. Planejamos incorporar essa simulação em trabalhos futuros.

Para explorar o uso de biomassa alternativa, a configuração da Planta #2 foi usada para simular a produção de metanol a partir de vários tipos de biomassa. Algumas biomassas testadas apresentaram desafios significativos para alcançar a convergência, e assim, seus resultados não estão incluídos neste trabalho. No entanto, simulações para sabugo de milho, cascas de soja e briquetes de casca de café convergiram com sucesso e estão apresentadas aqui. As análises imediata e elementar dessas biomassas estão mostradas na Tabela 6.7, enquanto os custos de fabricação, receitas, lucros e produção de metanol são fornecidos na Tabela 6.8. Cada simulação exigiu ajustes finos, mantendo o layout da planta. As Figuras 6.5 e 6.6 ilustram os detalhes das plantas lucrativas. Nessas simulações, assumimos que a etapa de gaseificação está adequadamente representada pelo nosso modelo, embora não tenham sido feitas tentativas de validar os resultados da gaseificação. Os resultados sugerem que o sabugo de milho e os briquetes de casca de café são mais promissores do que os cavacos de madeira, especialmente considerando que os custos da matéria-prima para essas biomassas foram assumidos como zero, pois são considerados materiais residuais.

Tabela 6. 7. Análises imediata e elementar de vários tipos de biomassa utilizadas neste estudo

	Corn Cob	Soy Shell	Coffee Husk Briquettes	Wood Chips
Análise elementar				
C	42,75	39,27	46,41	46,5
H	5,64	5,76	6,33	5,8
N	1,21	1,96	2,66	43,5
S	0,06	0,06	0,09	0,2
O	50,34	52,95	44,51	0,1
Análise imediata				
Umidade	7,09	7,75	9,06	21,7
Voláteis	83,11	79,02	77,09	60,90
Cinzas	1,6	5,21	3,55	3,9
Carbono fixo	15,27	7,37	19,36	14,30

Tabela 6. 8. Custos de fabricação, receitas e lucro para o projeto conceitual da Planta #2 considerando diferentes tipos de biomassa

	Corn Cob	Soy Shell	Coffee Husk Briquettes	Wood Chips
Produção de metanol (L/h)	1.490,10	1.197,37	1.656,95	1.613,54
Custos de fabricação (\$)				
Matéria prima	0	0	0	156.790
Água de resfriamento	76.020,2	98.742,3	84.249,2	86.954
Refrigeração	106.225	88.680,6	177.731	114.623
Tratamento de águas residuais	52,6	128.879	42,4	187.317
Energia	2.593.899,8	3.707.826,0	2.988.217,3	2.886.585,6
Receitas (\$)				
Venda de metanol	4.347.668,8	3.496.250,3	4.819.738,9	4.706.047,7
Lucro (\$)	1.571.471,3	-592.318,8	1.629.499,3	1.460.907,7

Figura 6. 5. Projeto conceitual da planta de produção de metanol processando sabugo de milho - Planta #2

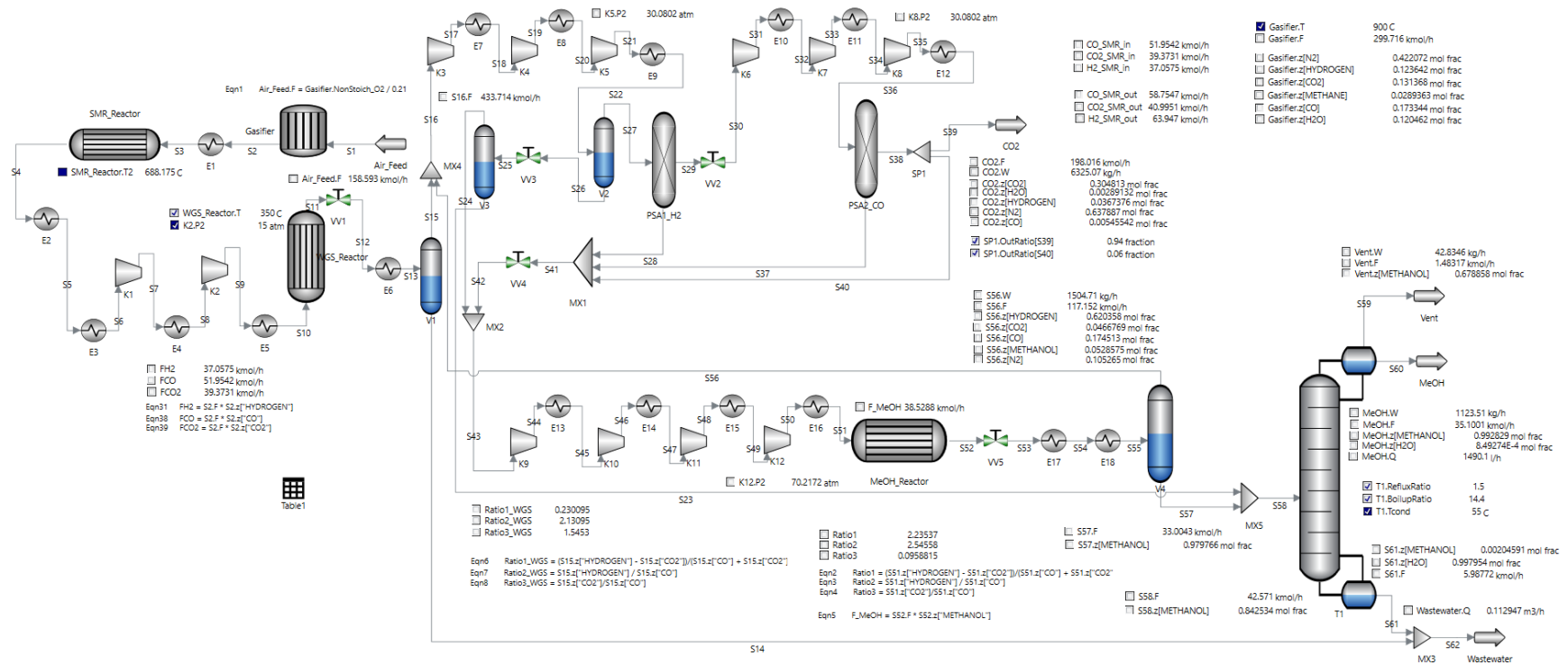
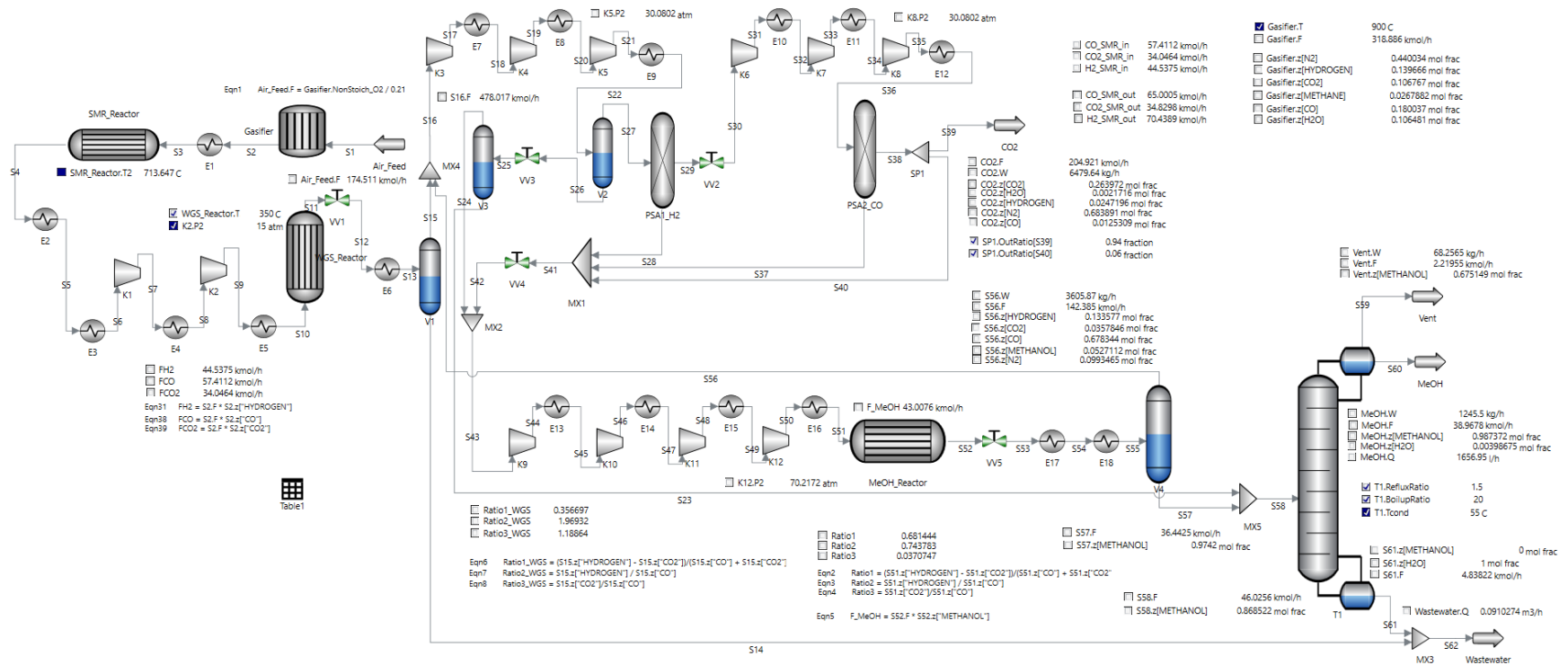


Figura 6. 6. Projeto conceitual da planta de produção de metanol processando casca de café - Planta #2



Fonte: a autora

CAPÍTULO 7

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Nesse trabalho foi desenvolvido um bloco reacional de gaseificação no simulador de processos *AVEVA™ Process Simulation*, baseado no modelo de equilíbrio estequiométrico. Foram criados três modelos, com variações nas equações de equilíbrio e com correlações empíricas, com vistas a obter resultados alinhados aos experimentais. O modelo 2, quando utilizados os dados da madeira de seringueira, ER=0,33 e Umidade=18,5, forneceu a seguinte composição do gás de síntese :17,84% de CO, 16,71% de H₂, 12,38% de CO₂, 2,14% de CH₄ e 50,94% de N₂, com o erro quadrático médio 1,48.

Observou-se que a razão de equivalência é uma variável com significativa influência sobre o processo de gaseificação, alterando diretamente a composição do gás gerado e a temperatura de gaseificação. Para a gaseificação de pellets de pó de serra, um valor de ER=0,16 fornece uma temperatura de gaseificação de 465,2 °C, e para um valor de ER=0,31, a temperatura alcança 1001,91°C.

Foram propostas duas plantas para produção de metanol, sendo que a Planta 1 indicou um prejuízo de U\$ 635.820 ao processar madeira, e a Planta 2 indica um lucro de U\$1.460.907,7. São modelos prévios e necessitam de estudos mais aprofundados, mas mostram um caminho promissor para a produção de metanol a partir do gás de síntese da gaseificação.

Para trabalhos futuros, recomenda-se a modelagem utilizando o equilíbrio não estequiométrico para que se possa prever um número maior de componente formados pela gaseificação. Embora, a quantidade de outros componentes seja pequena, seria importante verificar as condições em que estes outros componentes são formados. Também seria importante investigar a construção de modelos de equilíbrio em que a eficiência da conversão de carbono seja prevista, visto que isto impacta na produção de CO, CO₂ e CH₄.

REFERÊNCIAS

ABREU, Monique Sales. Modelagem da gaseificação de resíduos da casca de coco verde em leito fixo cocorrente. Trabalho de Conclusão de Curso, São Mateus, ES, UFES, 2017.

BARUAH, D.; BARUAH, D. C. Modeling of biomass gasification: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 39, p. 806–815, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.129>

Basu P. *Biomass gasification and pyrolysis: practical design and theory*. Burlington, Massachusetts: Elsevier; 2010

BEGUM, S.; RASUL, M. G.; AKBAR, D. A numerical investigation of municipal solid waste gasification using Aspen plus. *Procedia engineering*, v. 90, p. 710–717, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.11.800>

BOCCI, E. et al. State of art of small-scale biomass gasification power systems: A review of the different typologies. *Energy procedia*, v. 45, p. 247–256, 2014.

<https://doi.org/10.1016/j.egypro.2014.01.027>

BOREL, L. D. M. S. **Estudo de aplicação da pirólise rápida em leito de jorro para valorização de resíduos agroindustriais**. [s.l.] EDUFU - Editora da Universidade Federal de Uberlândia, 2019.

<http://dx.doi.org/10.14393/ufu.te.2018.502>

CAPUTO, A. C. et al. Economics of biomass energy utilization in combustion and gasification plants: effects of logistic variables. *Biomass & bioenergy*, v. 28, n. 1, p. 35–51, 2005.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.04.009>

CENTENO, F. et al. Theoretical and experimental investigations of a downdraft biomass gasifier-spark ignition engine power system. *Renewable energy*, v. 37, n. 1, p. 97–108, 2012.

<https://doi.org/10.1016/j.renene.2011.06.008>.

FARSI, M.; LARI, M. F. Methanol production based on methane tri-reforming: Process modeling and optimization. *Process safety and environmental protection: transactions of the Institution of Chemical Engineers, Part B*, v. 138, p. 269–278, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.014>.

GIL, J. et al. Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution. *Biomass & bioenergy*, v. 17, n. 5, p. 389–403, 1999.
[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(99\)00055-0](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(99)00055-0)

GONZALEZ, R. **Analytical catalytic pyrolysis of soybean residue and cocoa bean shell.** [s.l.] PPUFU - Portal de Periódicos da Universidade Federal de Uberlândia, 2024.<http://doi.org/10.14393/ufu.di.2024.16>

GUERRERO, J.; CARMONA-MARTÍNEZ, A. A.; JARAUTA-CÓRDOBA, C. Renewable syngas production and techno-economic validation in a pilot-scale reactor of air and air-steam gasification of biomass. *International journal of hydrogen energy*, v. 93, p. 273–284, 2024.
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2024.10.363>

JAYAH, T. H. et al. Computer simulation of a downdraft wood gasifier for tea drying. *Biomass & bioenergy*, v. 25, n. 4, p. 459–469, 2003.[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(03\)00037-0](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(03)00037-0).

JEYA SINGH, V. C.; SEKHAR, S. J. Performance studies on a downdraft biomass gasifier with blends of coconut shell and rubber seed shell as feedstock. *Applied thermal engineering*, v. 97, p. 22–27, 2016.
<https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2015.09.099>.

KUSHWAH, A.; REINA, T. R.; SHORT, M. Modelling approaches for biomass gasifiers: A comprehensive overview. *The Science of the total environment*, v. 834, n. 155243, p. 155243, 2022.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2022.155243>

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 2): conversion technologies. *Bioresource technology*, v. 83, n. 1, p. 47–54, 2002.
[https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00119-5](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00119-5).

MENDIBURU, A. Z.; CARVALHO, J. A., Jr; CORONADO, C. J. R. Thermochemical equilibrium modeling of biomass downdraft gasifier: Stoichiometric models. *Energy (Oxford, England)*, v. 66, p. 189–201, 2014.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.11.022>.

Metanol. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/metanol>>. Acesso em: 3 set. 2024.

NOGUEIRA, L. A. H.; LORA, Dendroenergia: Fundamentos e Aplicações. 2ª edição, 2003

O que são as mudanças climáticas? Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/175180-o-que-s%C3%A3o-mudan%C3%A7as-clim%C3%A1ticas?_gl=1*11uk12*_ga*MTE3Mzg3NTkzMi4xNzE3MTAwMjAy*_ga_TK9BQL5X7Z*MTcxNzEwMDIwMS4xLjEuMTcxNzEwMDIzMi4wLjAuMA..>. Acesso em: 20 out. 2024.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, v. 14, n. 9, p. 2841–2851, 2010.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.030>

PUIG-GAMERO, M. et al. Three integrated process simulation using aspen plus®: Pine gasification, syngas cleaning and methanol synthesis. *Energy conversion and management*, v. 177, p. 416–427, 2018.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.09.088>.

RAHIMPOUR, M. R.; ARAB ABOOSADI, Z.; JAHANMIRI, A. H. Synthesis gas production in a novel hydrogen and oxygen perm-selective membranes tri-reformer for methanol production. *Journal of natural gas science and engineering*, v. 9, p. 149–159, 2012.
<https://doi.org/10.1016/j.jngse.2012.06.007>.

RANJAN, N. et al. Modelling and simulation of autothermal downdraft co-gasification of biomass and plastic wastes using Aspen Plus. **Energy conversion and management**, v. 297, n. 117714, p. 117714, 2023.
<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2023.117714>

RAPAGNÀ, S. Steam-gasification of biomass in a fluidised-bed of olivine particles. *Biomass & bioenergy*, v. 19, n. 3, p. 187–197, 2000.
[https://doi.org/10.1016/S0961-9534\(00\)00031-3](https://doi.org/10.1016/S0961-9534(00)00031-3)

REED, T.B., DAS, A. *Handbook of biomass downdraft gasifier engine systems*. The Biomass Energy Foundation Press, 1988.

REZAIE, N. et al. A comparison of homogeneous and heterogeneous dynamic models for industrial methanol reactors in the presence of catalyst deactivation. *Genie des procedes [Chemical engineering and processing]*, v. 44, n. 8, p. 911–921, 2005.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2004.10.004>.

SAMADI, S. H.; GHOBADIAN, B.; NOSRATI, M. Prediction and estimation of biomass energy from agricultural residues using air gasification technology in Iran. **Renewable energy**, v. 149, p. 1077–1091, 2020.
<https://doi.org/10.1016/j.renene.2019.10.109>

SÁNCHEZ, C.G. *Tecnologia de gaseificação de biomassa*. Campinas, São Paulo. Editora Átomo, 2010.

SÁNCHEZ, Caio G.; LORA, E. S.; GÓMES, E. O. Gaseificação. IN: CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. S.. *Tecnologias de conversão energética da biomassa*. Manaus: EDUA/EFEI. 1997. p 255-347.

SILVA, I. P. et al. Thermodynamic equilibrium model based on stoichiometric method for biomass gasification: A review of model modifications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 114, n. 109305, p. 109305, 2019

<https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109305>

SILVA, A. **Pirólise rápida catalítica de sabugo de milho: seletividade dos catalisadores HZSM-5 e H β para a produção de hidrocarbonetos aromáticos.** [s.l.] EDUFU - Editora da Universidade Federal de Uberlândia, 2020.

<http://doi.org/10.14393/ufu.di.2020.293>

SON, Y.-I. et al. Gasification and power generation characteristics of woody biomass utilizing a downdraft gasifier. **Biomass & bioenergy**, v. 35, n. 10, p. 4215–4220, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.07.008>

SUES, A.; JURAŠČÍK, M.; PTASINSKI, K. Exergetic evaluation of 5 biowastes-to-biofuels routes via gasification. *Energy (Oxford, England)*, v. 35, n. 2, p. 996–1007, 2010.

<https://doi.org/10.1016/j.energy.2009.06.027>.

WEI, L. et al. Co-gasification of hardwood chips and crude glycerol in a pilot scale downdraft gasifier. **Bioresource technology**, v. 102, n. 10, p. 6266–6272, 2011.

<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.109>

YANG, F. et al. A pilot study on a 30 t/h biomass gasification-combustion plant. **Journal of the Energy Institute**, v. 117, n. 101822, p. 101822, 2024.

<https://doi.org/10.1016/j.joei.2024.101822>

ZAINAL, Z. A. et al. Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials. **Energy conversion and management**, v. 42, n. 12, p. 1499–1515, 2001.

[https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(00\)00078-9](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(00)00078-9)

APÊNDICE

Table 1. Stream summary for conceptual design of Plant#1 processing wood chips

		Streams						
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Weight flow	(kg/h)	4910.6	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8
Molar flow	(kmol/h)	170.2	336.7	336.7	347.1	347.1	347.1	347.1
Temperature	(°C)	25.0	900.0	830.0	744.4	270.0	46.4	235.7
Pressure	(atm)	1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	3.6
Vapor fraction		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mole fraction								
	H₂	0.0000	0.1629	0.1629	0.2124	0.2124	0.2124	0.2124
	CO₂	0.0000	0.1127	0.1127	0.1184	0.1184	0.1184	0.1184
	CH₄	0.0000	0.0157	0.0157	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	N₂	0.7900	0.3999	0.3999	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879
	SO₂	0.0000	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	CO	0.0000	0.1687	0.1687	0.1695	0.1695	0.1695	0.1695
	H₂O	0.0000	0.1399	0.1399	0.1115	0.1115	0.1115	0.1115
	O₂	0.2100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

CH₃OH	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
-------------------------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

		Streams						
		S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Weight flow (kg/h)		8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	0.0
Molar flow (kmol/h)		347.1	347.1	347.1	347.1	347.1	347.1	0.0
Temperature (°C)		77.7	289.8	350.0	350.0	349.4	45.0	44.3
Pressure (atm)		3.6	15.0	15.0	14.5	1.0	1.0	1.0
Vapor fraction		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.008
Mole fraction								
	H₂	0.2124	0.2124	0.2124	0.2598	0.2598	0.2598	0.0025
	CO₂	0.1184	0.1184	0.1184	0.1658	0.1658	0.1658	0.0058
	CH₄	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000
	N₂	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879	0.0137
	SO₂	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0000
	CO	0.1695	0.1695	0.1695	0.1221	0.1221	0.1221	0.0049
	H₂O	0.1115	0.1115	0.1115	0.0641	0.0641	0.0641	0.9730
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

		Streams						
		S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21
Weight flow (kg/h)		8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8
Molar flow (kmol/h)		347.1	347.1	347.1	347.1	347.1	347.1	347.1
Temperature (°C)		45.0	192.9	61.3	215.6	91.4	257.3	50.0
Pressure (atm)		1.0	3.1	3.1	9.7	9.7	30.1	30.1
Vapor fraction		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.869
Mole fraction								
	H₂	0.2598	0.2598	0.2598	0.2598	0.2598	0.2598	0.2598
	CO₂	0.1658	0.1658	0.1658	0.1658	0.1658	0.1658	0.1658
	CH₄	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	N₂	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879
	SO₂	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	CO	0.1221	0.1221	0.1221	0.1221	0.1221	0.1221	0.1221
	H₂O	0.0641	0.0641	0.0641	0.0641	0.0641	0.0641	0.0641
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

		Streams						
		S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28
Weight flow	(kg/h)	1065.6	1065.6	397.1	668.5	7015.2	168.0	6847.1
Molar flow	(kmol/h)	45.4	45.4	21.7	23.7	301.8	83.3	218.4
Temperature (°C)		50.0	16.2	16.2	16.2	50.0	52.2	52.2
Pressure (atm)		30.1	1.0	1.0	1.0	30.1	30.1	30.0
Vapor fraction		0.000	0.522	0.000	1.000	1.000	1.000	0.997
Mole fraction								
	H₂	0.0537	0.0537	0.0008	0.1021	0.2907	1.0000	0.0201
	CO₂	0.1005	0.1005	0.0058	0.1871	0.1756	0.0000	0.2426
	CH₄	0.0001	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0000	0.0002
	N₂	0.2728	0.2728	0.0118	0.5113	0.4052	0.0000	0.5598
	SO₂	0.0006	0.0006	0.0003	0.0008	0.0002	0.0000	0.0002
	CO	0.0966	0.0966	0.0047	0.1806	0.1260	0.0000	0.1741
	H₂O	0.4757	0.4757	0.9767	0.0179	0.0022	0.0000	0.0030
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

		Streams						
		S29	S30	S31	S32	S33	S34	S35
Weight flow	(kg/h)	6847.1	6847.1	6847.1	6847.1	6847.1	6847.1	6847.1
Molar flow	(kmol/h)	218.4	218.4	218.4	218.4	218.4	218.4	218.4
Temperature (°C)		39.8	182.4	50.0	196.1	50.0	195.0	63.7
Pressure (atm)		1.0	3.1	3.1	9.7	9.7	30.1	30.1
Vapor fraction		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mole fraction								
	H₂	0.0201	0.0201	0.0201	0.0201	0.0201	0.0201	0.0201
	CO₂	0.2426	0.2426	0.2426	0.2426	0.2426	0.2426	0.2426
	CH₄	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	N₂	0.5598	0.5598	0.5598	0.5598	0.5598	0.5598	0.5598
	SO₂	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	CO	0.1741	0.1741	0.1741	0.1741	0.1741	0.1741	0.1741
	H₂O	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

		Streams						
		S36	S37	S38	S39	S40	S41	S42
Weight flow	(kg/h)	1043.6	5803.6	5223.2	580.4	1791.9	1791.9	26117.4
Molar flow	(kmol/h)	37.3	181.2	163.0	18.1	138.7	138.7	1070.6
Temperature (°C)		64.1	64.1	64.1	64.1	56.1	53.7	11.3
Pressure (atm)		30.1	30.0	30.0	30.0	30.0	1.0	1.0
Vapor fraction		1.000	0.999	0.999	0.999	1.000	1.000	1.000
Mole fraction								
	H₂	0.0000	0.0242	0.0242	0.0242	0.6040	0.6040	0.2252
	CO₂	0.0000	0.2925	0.2925	0.2925	0.0382	0.0382	0.1296
	CH₄	0.0000	0.0002	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000	0.0001
	N₂	0.0000	0.6749	0.6749	0.6749	0.0881	0.0881	0.4467
	SO₂	0.0000	0.0003	0.0003	0.0003	0.0000	0.0000	0.0003
	CO	1.0000	0.0042	0.0042	0.0042	0.2691	0.2691	0.1555
	H₂O	0.0000	0.0036	0.0036	0.0036	0.0005	0.0005	0.0013
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0413

		Streams						
		S43	S44	S45	S46	S47	S48	S49
Weightflow	(kg/h)	26117.4	26117.4	26117.4	26117.4	26117.4	26117.4	26117.4
Molar flow	(kmol/h)	1070.6	1070.6	1070.6	1070.6	1070.6	1070.6	1070.6
Temperature (°C)		135.2	50.0	188.1	50.0	187.4	78.1	236.9
Pressure (atm)		2.9	2.9	8.4	8.4	24.2	24.2	70.2
Vapor fraction		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.377
Mole fraction								
	H₂	0.2252	0.2252	0.2252	0.2252	0.2252	0.2252	0.2252
	CO₂	0.1296	0.1296	0.1296	0.1296	0.1296	0.1296	0.1296
	CH₄	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	N₂	0.4467	0.4467	0.4467	0.4467	0.4467	0.4467	0.4467
	SO₂	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
	CO	0.1555	0.1555	0.1555	0.1555	0.1555	0.1555	0.1555
	H₂O	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013	0.0013
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0413	0.0413	0.0413	0.0413	0.0413	0.0413	0.0413

		Streams						
		S50	S51	S52	S53	S54	S55	S56
Weight flow	(kg/h)	26117.4	26117.4	26117.4	26117.4	26117.4	23657.0	1245.1
Molar flow	(kmol/h)	1070.6	995.3	995.3	995.3	995.3	908.2	47.8
Temperature (°C)		250.0	250.0	179.1	50.0	5.0	5.0	5.0
Pressure (atm)		70.2	69.7	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Vapor fraction		0.381	0.254	1.000	1.000	0.960	1.000	1.000
Mole fraction								
	H₂	0.2252	0.1639	0.1639	0.1639	0.1639	0.1705	0.1705
	CO₂	0.1296	0.1366	0.1366	0.1366	0.1366	0.1420	0.1420
	CH₄	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002	0.0002
	N₂	0.4467	0.4804	0.4804	0.4804	0.4804	0.4997	0.4997
	SO₂	0.0003	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004	0.0004
	CO	0.1555	0.1322	0.1322	0.1322	0.1322	0.1375	0.1375
	H₂O	0.0013	0.0041	0.0041	0.0041	0.0041	0.0010	0.0010
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0413	0.0823	0.0823	0.0823	0.0823	0.0487	0.0487

		Streams					
		S57	S58	S59	S60	S61	S62
Weight flow	(kg/h)	24902.1	1215.3	60.3	1097.8	57.2	454.4
Molar flow	(kmol/h)	956.0	39.4	1.9	34.3	3.2	24.8
Temperature (°C)		5.0	5.0	55.0	55.0	100.0	27.6
Pressure (atm)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Vapor fraction		1.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000
Mole fraction							
	H₂	0.1705	0.0014	0.0264	0.0002	0.0000	0.0007
	CO₂	0.1420	0.0054	0.0799	0.0018	0.0000	0.0050
	CH₄	0.0002	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	N₂	0.4997	0.0117	0.1655	0.0042	0.0000	0.0103
	SO₂	0.0004	0.0002	0.0014	0.0002	0.0000	0.0003
	CO	0.1375	0.0036	0.0481	0.0014	0.0000	0.0041
	H₂O	0.0010	0.0807	0.0000	0.0000	1.0000	0.9796
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0487	0.8969	0.6787	0.9923	0.0000	0.0000

Fonte: a autora

Table 2. Stream summary for conceptual design of Plant#2 processing wood chips.

		Streams						
		S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7
Weight flow	(kg/h)	4910.6	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8
Molar flow	(kmol/h)	170.2	336.7	336.7	347.1	347.1	347.1	347.1
Temperature (°C)		25.0	900.0	830.0	744.4	270.0	46.4	235.7
Pressure (atm)		1.0	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9	3.6
Vapor fraction		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mole fraction								
	H₂	0.000	0.163	0.163	0.212	0.212	0.212	0.212
	CO₂	0.0000	0.1127	0.1127	0.1184	0.1184	0.1184	0.1184
	CH₄	0.0000	0.0157	0.0157	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	N₂	0.7900	0.3999	0.3999	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879
	SO₂	0.0000	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	CO	0.0000	0.1687	0.1687	0.1695	0.1695	0.1695	0.1695
	H₂O	0.0000	0.1399	0.1399	0.1115	0.1115	0.1115	0.1115
	O₂	0.2100	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
		Streams						
		S8	S9	S10	S11	S12	S13	S14
Weight flow	(kg/h)	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	8080.8	0.0
Molar flow	(kmol/h)	347.1	347.1	347.1	347.1	347.1	347.1	0.0
Temperature (°C)		77.7	289.8	350.0	350.0	349.4	45.0	44.3
Pressure (atm)		3.6	15.0	15.0	14.5	1.0	1.0	1.0
Vapor fraction		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.008
Mole fraction								
	H₂	0.212	0.212	0.212	0.260	0.260	0.260	0.002
	CO₂	0.1184	0.1184	0.1184	0.1658	0.1658	0.1658	0.0058
	CH₄	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000
	N₂	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879	0.3879	0.0137
	SO₂	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0000
	CO	0.1695	0.1695	0.1695	0.1221	0.1221	0.1221	0.0049
	H₂O	0.1115	0.1115	0.1115	0.0641	0.0641	0.0641	0.9730
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000

		Streams						
		S15	S16	S17	S18	S19	S20	S21
Weight flow	(kg/h)	8080.8	10046.0	10046.0	10046.0	10046.0	10046.0	10046.0
Molar flow	(kmol/h)	347.1	493.0	493.0	493.0	493.0	493.0	493.0
Temperature (°C)		45.0	33.4	177.4	54.6	207.1	83.1	246.6
Pressure (atm)		1.0	1.0	3.1	3.1	9.7	9.7	30.1
Vapor fraction		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mole fraction								
	H₂	0.260	0.361	0.361	0.361	0.361	0.361	0.361
	CO₂	0.1658	0.1329	0.1329	0.1329	0.1329	0.1329	0.1329
	CH₄	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	N₂	0.3879	0.3144	0.3144	0.3144	0.3144	0.3144	0.3144
	SO₂	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	CO	0.1221	0.1309	0.1309	0.1309	0.1309	0.1309	0.1309
	H₂O	0.0641	0.0451	0.0451	0.0451	0.0451	0.0451	0.0451
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0000	0.0156	0.0156	0.0156	0.0156	0.0156	0.0156

		Streams						
		S22	S23	S24	S25	S26	S27	S28
Weight flow	(kg/h)	10046.0	575.2	719.9	1295.1	1295.1	8750.9	332.8
Molar flow	(kmol/h)	493.0	27.2	27.0	54.2	54.2	438.8	165.1
Temperature (°C)		50.0	15.9	15.9	15.9	50.0	50.0	53.6
Pressure (atm)		30.1	1.0	1.0	1.0	30.1	30.1	30.1
Vapor fraction		0.890	0.000	1.000	0.498	0.000	1.000	1.000
Mole fraction								
	H₂	0.361	0.001	0.150	0.075	0.075	0.396	1.000
	CO₂	0.1329	0.0056	0.1598	0.0824	0.0824	0.1391	0.0000
	CH₄	0.0001	0.0000	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0000
	N₂	0.3144	0.0116	0.4409	0.2254	0.2254	0.3254	0.0000
	SO₂	0.0002	0.0003	0.0008	0.0006	0.0006	0.0002	0.0000
	CO	0.1309	0.0061	0.2063	0.1058	0.1058	0.1340	0.0000
	H₂O	0.0451	0.7740	0.0144	0.3956	0.3956	0.0019	0.0000
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0156	0.2011	0.0281	0.1149	0.1149	0.0033	0.0000

		Streams						
		S29	S30	S31	S32	S33	S34	S35
Weight flow	(kg/h)	8418.1	8418.1	8418.1	8418.1	8418.1	8418.1	8418.1
Molar flow	(kmol/h)	273.7	273.7	273.7	273.7	273.7	273.7	273.7
Temperature (°C)		53.6	39.2	182.1	50.0	196.8	50.0	195.6
Pressure (atm)		30.0	1.0	3.1	3.1	9.7	9.7	30.1
Vapor fraction		0.992	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mole fraction								
	H₂	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032	0.032
	CO₂	0.2231	0.2231	0.2231	0.2231	0.2231	0.2231	0.2231
	CH₄	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
	N₂	0.5217	0.5217	0.5217	0.5217	0.5217	0.5217	0.5217
	SO₂	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
	CO	0.2148	0.2148	0.2148	0.2148	0.2148	0.2148	0.2148
	H₂O	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030	0.0030
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053	0.0053

		Streams						
		S36	S37	S38	S39	S40	S41	S42
Weight flow	(kg/h)	8418.1	1613.7	6804.4	6396.1	408.3	2354.8	2354.8
Molar flow	(kmol/h)	273.7	57.6	216.1	203.1	13.0	235.7	235.7
Temperature (°C)		70.5	71.0	71.0	71.0	71.0	58.2	56.7
Pressure (atm)		30.1	30.1	30.0	30.0	30.0	30.0	1.0
Vapor fraction		1.000	1.000	0.999	0.999	0.999	1.000	1.000
Mole fraction								
	H₂	0.032	0.000	0.040	0.040	0.040	0.703	0.703
	CO₂	0.2231	0.0000	0.2825	0.2825	0.2825	0.0155	0.0155
	CH₄	0.0002	0.0000	0.0002	0.0002	0.0002	0.0000	0.0000
	N₂	0.5217	0.0000	0.6607	0.6607	0.6607	0.0364	0.0364
	SO₂	0.0003	0.0000	0.0003	0.0003	0.0003	0.0000	0.0000
	CO	0.2148	1.0000	0.0054	0.0054	0.0054	0.2448	0.2448
	H₂O	0.0030	0.0000	0.0038	0.0038	0.0038	0.0002	0.0002
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0053	0.0000	0.0067	0.0067	0.0067	0.0004	0.0004

		Streams						
		S43	S44	S45	S46	S47	S48	S49
Weight flow	(kg/h)	3074.6	3074.6	3074.6	3074.6	3074.6	3074.6	3074.6
Molar flow	(kmol/h)	262.6	262.6	262.6	262.6	262.6	262.6	262.6
Temperature (°C)		52.3	202.7	50.0	199.4	50.0	199.2	50.0
Pressure (atm)		1.0	2.9	2.9	8.4	8.4	24.2	24.2
Vapor fraction		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
Mole fraction								
	H₂	0.646	0.646	0.646	0.646	0.646	0.646	0.646
	CO₂	0.0304	0.0304	0.0304	0.0304	0.0304	0.0304	0.0304
	CH₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	N₂	0.0779	0.0779	0.0779	0.0779	0.0779	0.0779	0.0779
	SO₂	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	CO	0.2408	0.2408	0.2408	0.2408	0.2408	0.2408	0.2408
	H₂O	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017	0.0017
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0032	0.0032	0.0032	0.0032	0.0032	0.0032	0.0032

		Streams						
		S50	S51	S52	S53	S54	S55	S56
Weight flow	(kg/h)	3074.6	3074.6	3074.6	3074.6	3074.6	3074.6	1965.2
Molar flow	(kmol/h)	262.6	262.6	180.8	180.8	180.8	180.8	145.8
Temperature (°C)		199.2	250.0	250.0	236.5	50.0	5.0	5.0
Pressure (atm)		70.2	70.2	69.7	1.0	1.0	1.0	1.0
Vapor fraction		1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	0.807	1.000
Mole fraction								
	H₂	0.646	0.646	0.486	0.486	0.486	0.486	0.601
	CO₂	0.0304	0.0304	0.0445	0.0445	0.0445	0.0445	0.0546
	CH₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	N₂	0.0779	0.0779	0.1132	0.1132	0.1132	0.1132	0.1396
	SO₂	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001	0.0002
	CO	0.2408	0.2408	0.1231	0.1231	0.1231	0.1231	0.1517
	H₂O	0.0017	0.0017	0.0021	0.0021	0.0021	0.0021	0.0001
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.0032	0.0032	0.2311	0.2311	0.2311	0.2311	0.0527

		Streams					
		S57	S58	S59	S60	S61	S62
Weight flow	(kg/h)	1109.5	1684.7	83.9	1216.1	384.7	384.7
Molar flow	(kmol/h)	34.9	62.1	2.8	38.0	21.3	21.3
Temperature (°C)		5.0	12.5	55.0	55.0	99.8	99.8
Pressure (atm)		1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Vapor fraction		0.000	0.000	1.000	0.000	0.000	0.000
Mole fraction							
	H₂	0.005	0.003	0.068	0.000	0.000	0.000
	CO₂	0.0020	0.0036	0.0617	0.0014	0.0000	0.0000
	CH₄	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	N₂	0.0032	0.0069	0.1138	0.0029	0.0000	0.0000
	SO₂	0.0001	0.0002	0.0017	0.0002	0.0000	0.0000
	CO	0.0038	0.0048	0.0765	0.0022	0.0000	0.0000
	H₂O	0.0102	0.3444	0.0006	0.0023	0.9989	0.9989
	O₂	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
	CH₃OH	0.9758	0.6367	0.6774	0.9906	0.0011	0.0011