

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

**Guaratinguetá
2008**

ELZIMAR TADEU DE FREITAS FERREIRA

ANÁLISE DE SISTEMAS DE COGERAÇÃO COM GASEIFICAÇÃO DE
LICOR NEGRO NO SETOR DE PAPEL E CELULOSE

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia do Campus de Guaratinguetá,
Universidade Estadual Paulista, para a
obtenção do título de Mestre em Engenharia
Mecânica na área de Transmissão e
Conversão de Energia.

Orientador: Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri

Guaratinguetá
2008

F383a	Ferreira, Elzimar Tadeu de Freitas Análise de sistemas de cogeração com gaseificação de licor negro no setor de papel e celulose / Elzimar Tadeu de Freitas Ferreira. – Guaratinguetá : [s.n.], 2008 103f. : il. Bibliografia: f.86-89 Dissertação (mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, 2008 Orientador: Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri 1. Energia elétrica e calor – Cogeração. I. Título CDU 536.72
-------	---



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá

**ANÁLISE DE SISTEMAS DE COGERAÇÃO COM GASEIFICAÇÃO DE
LICOR NEGRO NO SETOR DE PAPEL E CELULOSE**

ELZIMAR TADEU DE FREITAS FERREIRA

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
“**MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA**”

ESPECIALIDADE: ENGENHARIA MECÂNICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. JOSÉ ANTÔNIO PERRELLA BALESTIERI
Orientador/UNESP-FEG

Prof. Dr. MAURÍCIO ARAÚJO ZANARDI
UNESP-FEG

Prof. Dr. ROGÉRIO JOSÉ DA SILVA
UNIFEI

Agosto de 2008

DADOS CURRICULARES

ELZIMAR TADEU DE FREITAS FERREIRA

NASCIMENTO	31.07.1953 – SÃO PAULO / SP
FILIAÇÃO	José Ferreira da Silva Débora Freitas da Silva
1984/1987	Curso de Graduação Engenharia Industrial Mecânica – Universidade Santa Cecília dos Bandeirantes - UNICEB

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, *Prof. Dr. José Antônio Perrella Balestieri*, pela sua paciência e dedicação. Ao *Prof. Dr. João Andrade de Carvalho Jr.* pela sua ajuda e aos demais professores do Departamento de Energia. A meus pais que sempre estiveram presentes na minha caminhada e aos colegas do curso de pós-graduação.

Este trabalho contou com o apoio da CAPES

“É necessário que todo homem se ocupe de alguma coisa, na medida das suas faculdades. Vencer obstáculos é a plenitude do desfrutamento da existência humana.”

Arthur Schopenhauer

“Excelente é o mestre que, pouco ensina, faz nascer no espírito do discípulo um grande desejo de aprender.”

A. Graf

FERREIRA, E. T. F. Análise de sistemas de cogeração com gaseificação de licor negro no setor de papel e celulose. 2008. 103f. Tese (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

RESUMO

O setor de celulose e papel é intensivo no uso de energia e apresenta uma alta participação no contexto industrial, especialmente baseado em fonte renovável gerada no processo de celulose. Embora a gaseificação de licor preto (BLG) ainda não seja dominada completamente, tem o potencial de se tornar uma alternativa importante para o setor de celulose e de papel: a queima de BLG em turbinas de gás deve garantir eficiências térmicas mais elevadas, um melhor uso dos recursos renováveis disponíveis, assim como permitir a recuperação química de insumos do processo, da mesma maneira que atualmente se faz com geradores de vapor de recuperação química Tomlinson. Neste trabalho será desenvolvida uma análise do setor de celulose e de papel que identifica a energia nele consumida e sua participação ambiental no contexto da matriz nacional. Baseado inicialmente no ciclo de Rankine, assumido como o estado atual de conhecimento dentro do setor, uma análise energética e exergética de um sistema de cogeração baseado em sistema de BLG associado com turbina a gás, gerador de vapor para recuperação de calor e turbina a vapor de contrapressão com extrações foi desenvolvida. O esquema proposto será desenvolvido para produzir energia elétrica/mecânica e dois níveis de vapor de pressão por garantir melhores condições operacionais comparativamente ao sistema tradicional.

PALAVRAS-CHAVE: Cogeração, ciclos combinados, análise energética e exergética.

FERREIRA, E. T. F. Analysis of cogeneration systems with gasification of black liquor in the paper and cellulose sector. 2008. 103f. Thesis (Master's degree in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2008.

ABSTRACT

The pulp and paper sector is intensive in the use of energy, and presents a high participation in industrial context, specially based in renewable source produced as by-product in the pulp process. Although the black liquor gasification (BLG) is not a completely dominated technology, it has the potential of becoming an important alternative for the pulp and paper sector, once the burning of BLG in gas turbines should guarantee higher efficiencies, better use of the available renewable resources, also allowing the chemical recovery, just as is done nowadays with Tomlinson chemical recovery steam generations. In this dissertation, an analysis of the pulp and paper sector will be developed identifying its energy and environmental participation in the context of the national matrix. Based on the Rankine cycle, considered as the current state of knowledge, an energetic and exergetic analysis of a cogeneration system based on BLG system associated to gas turbine, heat recovery steam generator and backpressure steam turbine with extractions will be developed. The proposed scheme will be developed to produce electric/mechanical power and two pressure steam for guaranteeing better operational conditions comparatively to the traditional system.

KEYWORDS: Cogeneration, combined cycles, energetic and exergetic analysis.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 – <i>Condensing Extraction Steam Turbine Cycle (CEST)</i>	18
FIGURA 2 – Caldeira de recuperação Tomlinson.....	19
FIGURA 3 – Ciclo Rankine convencional presente nas fábricas de celulose atuais.....	21
FIGURA 4 – Sistema de cogeração com gaseificação de licor negro e ciclo combinado.....	22
FIGURA 5 – Maiores produtores brasileiros de celulose - 2000.....	26
FIGURA 6 – Fluxograma do processo Kraft.....	33
FIGURA 7 – Cogeração em Ciclo “ <i>Topping</i> ”	36
FIGURA 8 – Cogeração em Ciclo “ <i>Bottoming</i> ”	36
FIGURA 9 – Gaseificador <i>downdraft</i>	41
FIGURA 10 – Gaseificador <i>updraft</i>	41
FIGURA 11 – Gaseificador <i>crossdraft</i>	41
FIGURA 12 – Gaseificador fluidizado borbulhante.....	42
FIGURA 13 – Gaseificador fluidizado circulante.....	42
FIGURA 14 – Gráfico de estimativas de Poder Calorífico Superior para diversos combustíveis.....	53
FIGURA 15 – Gaseificador pressurizado Chemrec BL (Black Liquor)	58
FIGURA 16 – Configuração básica de uma planta, com resultados de equilíbrio de massa e de amostra de calor, para uma central de geração térmica BLGCC por meio de insuflador de ar.....	59
FIGURA 17 – Gaseificador de leito fluidizado.....	61
FIGURA 18 – Turbina a gás.....	67
FIGURA 19 – Caldeira de recuperação de calor.....	76
FIGURA 20 – Turbina a vapor.....	80

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Maiores produtores e consumidores de celulose no ano 2000 (em mil toneladas)	24
TABELA 2 – Maiores produtores e consumidores de papel no ano 2000 (em mil toneladas)	25
TABELA 3 – Celulose e Pastas: Demanda Mundial Potencial Adicional – 1999/2015 (em milhões de t).....	31
TABELA 4 – Celulose Fibra curta: Demanda Potencial Adicional – 2000 / 2006 (milhões de t).....	31
TABELA 5 – Propriedades do licor negro (análise última).....	54
TABELA 6 – Referências à Figura 15.....	60
TABELA 7 – Propriedades das entradas e saídas do gaseificador de leiteo fluidizado.....	61
TABELA 8 – Composição do gás de síntese que sai do gaseificador.....	64
TABELA 9 – Propriedades do gás de síntese que sai do gaseificador, dados obtidos das Tabelas 7 e 8	65
TABELA 10 – Propriedades das entradas e saídas da turbina a gás.....	67
TABELA 11 – Composição do gás que sai da câmara de combustão.....	68
TABELA 12 – Propriedades do gás de síntese limpo que entra na câmara de combustão, dados obtidos da Tabela 8.....	72
TABELA 13 – Propriedades do gás de exaustão que saem da turbina a gás, dados obtidos da Tabela 11.....	74
TABELA 14 – Propriedades das entradas e saídas da caldeira de recuperação.....	76
TABELA 15 – Propriedades de entrada e saída de entalpia e entropia na caldeira de recuperação e do estado de referência.	76
TABELA 16 – Composição do gás que sai da caldeira de recuperação, dados obtidos da Tabela 11.....	77
TABELA 17 – Propriedades das entradas e saídas da turbina a vapor.....	80

TABELA 18 – Propriedades das entradas e saídas da turbina a vapor para estado isentrópico.....	81
TABELA 19 – Eficiência exergética e irreversibilidade para o esquema proposto na Figura 16.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALADI	- Associação Latino-Americana de Desenvolvimento e Intercâmbio
ALCA	- Área de Livre Comércio das Américas
BLGCC	- <i>Black Liquor Gasification-Combined Cycle</i>
BNDES	- Banco Nacional de Desenvolvimento Econômico e Social
CEST	- <i>Condensing Extration Steam Turbine</i>
ECF	- <i>elementar chlorine free</i> , livre de cloro elementar
MERCOSUL	- Mercado Comum do Sul
NAFTA	- Tratado Norte-Americano de Livre Comércio
PROINFA	- Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica

LISTA DE SÍMBOLOS

a	coeficiente do componente	$[-]$
c	calor específico	$kJ/kg.K$
E	irreversibilidade	kW
Ex	exergia de fluxo	kW
ex	exergia específica	kJ/kg
ex^F	exergia física	$kJ/kmol$
ex^Q	exergia química	$kJ/kmol$
h	entalpia específica para o ambiente de referência	kJ/kg
$h(T)$	entalpia na base molar na temperatura T	$kJ/kmol$
k	razão entre os calores específicos	$[-]$
M	massa molecular	$kg/kmol$
$\dot{m}$	vazão em massa	kg/s
n	número de moles	$kmol$
$\dot{n}$	vazão molar	$kmol/s$
P	pressão	bar
PCI	poder calorífico inferior	kJ/kg
PCS	poder calorífico superior	kJ/kg
$\dot{Q}$	taxa de transferência de calor	kW
$\bar{R}$	constante universal dos gases	$kJ/kmol.K$
s	entropia específica	$kJ/kg.K$
$s(T)$	entropia específica na base molar na temperatura T	$kJ/kmol.K$
T	temperatura de referência ao ambiente	K
$\dot{w}$	potência	kW
x	fração molar	$[-]$
Gregos		
η	eficiência	$[-]$
γ	constante do gás i	$[-]$
Subescritos		
ar	ar	
cc	câmara de combustão	
comb	combustível	
CR	caldeira de recuperação	
d	destruída	
g	gás	
i	ponto i , índice dos componentes	
líq	líquida	
m	mecânica	
p	pressão constante	
v	vapor	
vc	volume de controle	
0	referência ao ambiente	
I	1ª Lei da Termodinâmica	
II	2ª Lei da Termodinâmica	

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS	17
1.2 MOTIVAÇÃO	18
1.3 OBJETIVOS	20
1.4 METODOLOGIA	20
2 ANÁLISE DO SETOR DE PAPEL E CELULOSE	23
2.1 PRODUÇÃO MUNDIAL DE PAPEL E CELULOSE	23
2.2 COMÉRCIO INTERNACIONAL	27
2.3 IMPACTOS DAS NEGOCIAÇÕES	29
2.4 DEMANDA MUNDIAL ENTRE FIBRA CURTA E FIBRA LONGA	31
2.5 CONCEITOS SOBRE O PROCESSO KRAFT	32
2.5.1 Histórico	32
2.5.2 Definições	34
3 CONCEITOS SOBRE COGERAÇÃO	35
3.1 INTRODUÇÃO	35
3.2 CICLOS DE COGERAÇÃO	35
3.2.1 Ciclo de cogeração <i>topping</i>	35
3.2.2 Ciclo de cogeração <i>bottoming</i>	36
4 CONCEITOS SOBRE GASEIFICAÇÃO	38
4.1 INTRODUÇÃO	38
4.2 MODELOS DE GASEIFICADORES DISPONÍVEIS	39
4.2.1 Gaseificador de leito fixo	39
4.2.1.1 Gaseificador de leito fixo <i>downdraft</i>	39
4.2.1.2 Gaseificador de leito fixo <i>updraft</i>	40
4.2.1.3 Gaseificador de leito fixo <i>crossdraft</i>	40
4.2.2 Gaseificador de leito fluidizado	41
4.2.2.1 Gaseificador de leito fluidizado borbulhante	41
4.2.2.2 Gaseificador de leito fluidizado circulante	42
5 CONCEITOS DA TERMODINÂMICA	43
5.1 INTRODUÇÃO	43
5.2 ANÁLISE ENERGÉTICA	43
5.2.1 Análise da Primeira Lei da Termodinâmica para um volume de controle	43
5.2.2 Análise da Segunda da Lei da Termodinâmica para um volume de controle	44
5.3 ANÁLISE EXERGÉTICA	45
5.3.1 Conceito de exergia	45
5.3.1.1 Exergia física	46
5.3.1.2 Exergia química	46
5.3.1.3 Balanço de exergia	46
5.3.2 Eficiência exergética	47
5.4 COMBUSTÃO E EQUILÍBRIO QUÍMICO	47
5.4.1 Combustão	47

5.4.2 Equilíbrio químico.....	48
5.4.2.1 Requisitos para o equilíbrio.....	48
5.4.2.2 O equilíbrio químico.....	49
6 ESTUDO DE CASO	52
6.1 INTRODUÇÃO.....	52
6.2 HIPÓTESES SIMPLIFICADORAS.....	52
6.2.1 Análise da termodinâmica do equilíbrio	53
6.2.2 Análise para o processo de equilíbrio	54
6.2.3 Balanço de massa	54
6.3 ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA.....	57
6.3.1 Balanço energético e exergético de cada equipamento	61
6.3.1.1 Análise exergética do gaseificador.....	61
6.3.1.2 Análise energética e exergética da turbina a gás.....	67
6.3.1.3 Análise energética e exergética da caldeira de recuperação de calor.....	76
6.3.1.4 Análise energética e exergética da turbina a vapor.....	80
6.4 DISCUSSÃO.....	83
7 CONCLUSÕES E PROPOSIÇÃO DE TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS	86
BIBLIOGRAFIA CONSULTADA	90
APÊNDICE A - Cálculo da entalpia de formação de um combustível a partir de seu Poder Calorífico Inferior (PCI).....	91
APÊNDICE B - Cálculo do poder calorífico inferior (PCI) da composição dos gases de exaustão da câmara de combustão.....	96
ANEXO A - Base de dados referente ao combustível utilizado no gaseificador de licor negro.....	98
ANEXO B - Modelos comerciais de gaseificadores (CENBIOS, 2002).....	100
ANEXO C - Gaseificador Chemrec para Licor Negro.....	102
ANEXO D - Modelos comerciais de turbina a gás.....	103

1 INTRODUÇÃO

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Em 2001, o Brasil passou por um racionamento de energia elétrica que coincidiu com as condições climáticas adversas devido ao consumo cada vez mais crescente dessa forma de energia, muito embora a matriz energética brasileira revele uma forte predominância de energias renováveis, notadamente de origem hidráulica. No entanto, os impactos ambientais e sociais devido à construção de hidroelétricas são substanciais, pois um empreendimento deste porte requer um alto investimento inicial.

Fora do Brasil, tem crescido o uso de fontes alternativas de energia, na forma de biomassa para a geração de eletricidade e/ou combustíveis de origem não fóssil. Uma alternativa atrativa para o Brasil é a cogeração de energia através da queima de biomassa, proposta esta interessante em consequência da fragilidade com que se encontra o sistema de transmissão brasileiro face aos problemas de “blackout” e crescimento da economia do país.

Na recente reestruturação do setor de energia elétrica realizada no Brasil, a produção de energia por outras fontes – aí se incluindo a cogeração – destaca-se o incentivo ao emprego de fontes alternativas de energia através de programas como o Programa de Incentivo às Fontes Alternativas de Energia Elétrica (PROINFA), que abre oportunidade de oferta a projetos envolvendo as tecnologias de geração eólica, por pequenas centrais hidrelétricas ou por uso da biomassa, a partir do aproveitamento de resíduos provenientes de algum processo.

De acordo com o Balanço Energético Nacional, em 2004 o setor de produção de celulose e papel respondeu por 16,5% do total de energias primárias consumidas pela indústria (incluindo carvão metalúrgico, lenha, biomassas, dentre outros) e 4,8% do total de energias secundárias (incluindo óleo combustível, coque de carvão mineral, carvão vegetal, dentre outros); num *ranking* dos maiores consumidores totais do setor industrial, o de celulose e papel é o que responde pelo segundo lugar, com 10% do total, abaixo apenas do setor de ferro gusa e aço (com 24,8% do total) e à frente do setor químico, com 9,9% (BEN, 2005).

O setor de produção de papel e celulose caracteriza-se atualmente por utilizar o ciclo Rankine, composto de uma caldeira de licor negro, uma caldeira de resíduos de madeira ou lenha e turbina a vapor de condensação e extração ou contrapressão e extração; o licor negro ou lixívia, utilizado para produção de vapor, contém matéria prima que é recuperada por meio de sua combustão e depois reutilizada no processo de produção de celulose, além de possuir uma relação entre a demanda de eletricidade e de calor que faz com que se mostre adequado à cogeração. Como o licor negro não alcança eficiência energética total para suprir as demandas energéticas do processo, recorre-se à complementação com os resíduos de madeira, cascas e lascas originados do processamento da matéria-prima do processo.

1.2 MOTIVAÇÃO

A configuração normalmente empregada neste setor é baseada no ciclo RANKINE, consistindo de caldeiras com pressão do vapor vivo de 6 MPa a 8 MPa e turbina de condensação com extrações neste ciclo, o vapor é extraído da turbina em duas pressões intermediárias (0,4 e 1,2 MPa) para serem empregadas no processo de produção de papel e celulose, e o restante expande-se na turbina até a pressão do condensador, formando-se condensado, que bombeado novamente para as caldeiras, fechando-se, desta forma, o ciclo térmico (Figura 1).

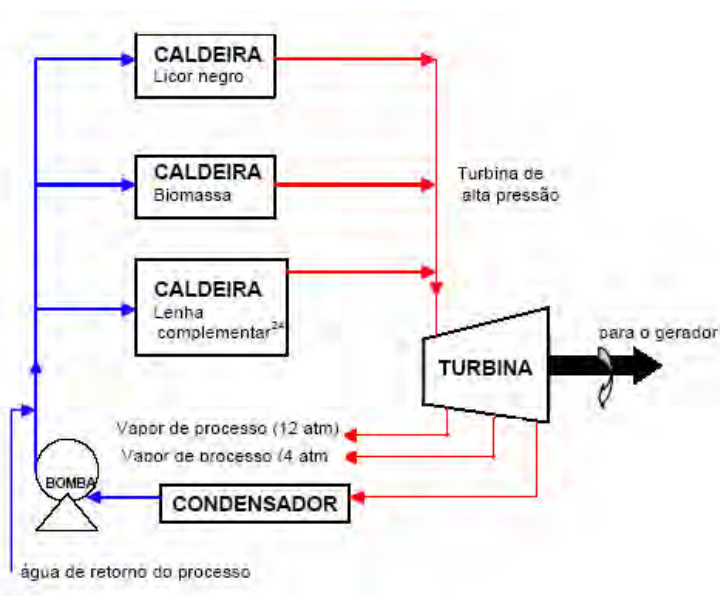


Figura 1- Ciclo com turbina a vapor de condensação/extração (CEST, *condensing extraction steam turbine cycle*)
Fonte: Velasquez (2000)

As caldeiras de recuperação química, ou Tomlinson, que foram introduzidas na década de 1930, são equipamentos térmicos de baixa produtividade (em termos de sua proporção de vapor gerado em relação à vazão de combustível queimado); tais equipamentos, contudo, não podem ser dispensados de seu uso neste setor, pois é por meio deles que se alcança a recuperação química do sulfato empregado para a clarificação da celulose na mesma unidade do processo (Figura 2).

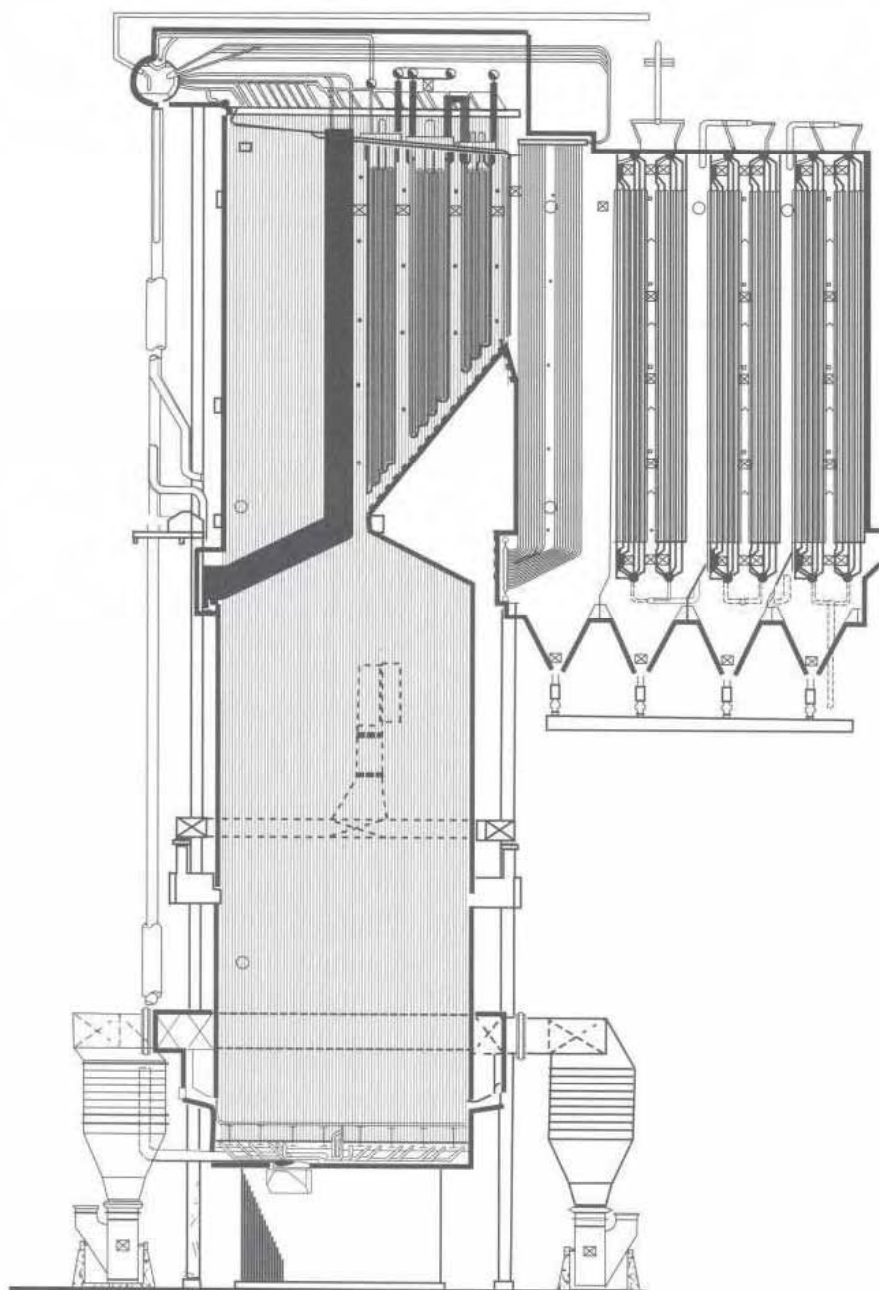


Figura 2 - Caldeira de recuperação Tomlinson
Fonte: Adams et al. (1997)

Como as atuais caldeiras Tomlinson de licor negro já estão no limite da vida útil, face à idade do parque industrial do setor, que já conta com equipamentos de cerca de 20 anos, a propensão do panorama brasileiro é de se empregar o gás natural como um combustível complementar. Dessa forma, um conjunto formado por turbinas a gás e caldeiras de recuperação suprimiria a caldeira de queima de lenha, posto que, dessa forma, seria possível atender às demandas de eletricidade e vapor e ainda gerar excedente de eletricidade para ser comercializado com as concessionárias.

1.3 OBJETIVOS

Uma tecnologia que vem ganhando espaço é a da gaseificação do licor negro como opção de geração de eletricidade (COELHO, 1999; VELÁSQUEZ, 2000). A gaseificação de licor negro, embora ainda não completamente dominada, tem o potencial de se tornar uma importante alternativa para o setor de papel e celulose, uma vez que sua queima em turbinas a gás deve garantir maiores eficiências, melhor aproveitamento dos recursos renováveis disponíveis, além de permitir a recuperação química, tal como hoje ocorre nas caldeiras Tomlinson.

A pesquisa objeto desta dissertação consiste na análise da viabilidade técnica do uso da gaseificação do licor negro integrado a um ciclo combinado gás/vapor baseado em turbina a gás, caldeira de recuperação e turbina a vapor de contrapressão com extrações. Dessa forma, o referido ciclo térmico de cogeração é capaz de produzir simultaneamente potência elétrica e/ou mecânica e vapor superaquecido com dois níveis de pressão a partir da disponibilidade da fonte energética renovável gerada no processo industrial, o licor negro, o qual, uma vez gaseificado, deve potencialmente garantir melhores condições operacionais comparativamente ao sistema tradicional.

1.4 METODOLOGIA

No atual contexto do setor de celulose e papel, o ciclo a vapor composto por caldeira de biomassa (queimando cascas e cavacos oriundos da matéria-prima do processo) e de recuperação química que produzem vapor de alta pressão direcionado a turbinas a vapor de contrapressão e extração compõe o estado do conhecimento, tal como é ilustrado na Figura 3.

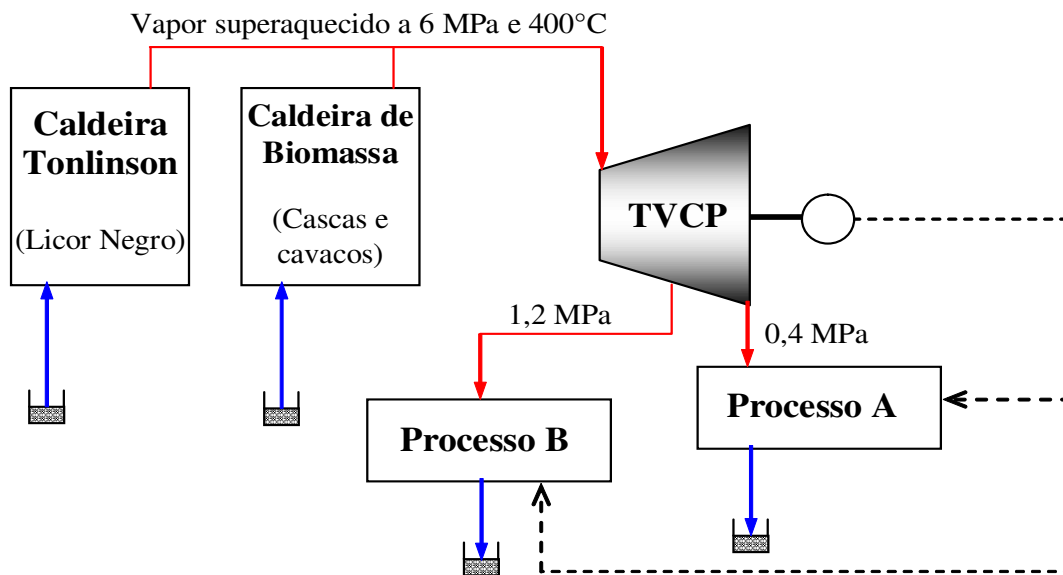


Figura 3 - Ciclo Rankine convencional presente nas fábricas de celulose atuais.

Para a análise pretendida, serão avaliadas as condições atuais do setor de papel e celulose, no Brasil e no mundo. A partir de uma configuração de ciclo combinado com gaseificação integrada do licor negro, serão desenvolvidas a análise energética e a análise exergética de cada equipamento. Para tanto, será considerada uma configuração com turbina a gás, caldeira de recuperação e turbina a vapor, tal como a ilustrada na Figura 4.

Embora a tecnologia da gaseificação de licor negro ainda se encontre em fase de desenvolvimento, diversos fabricantes de equipamentos já contam com projetos e/ou protótipos, sendo um deles com o emprego de gaseificadores de baixa temperatura (abaixo de 700 °C) e outro com unidades com alta temperatura (acima de 950 °C). Esta configuração de ciclo combinado (também chamada de BLGCC – *Black Liquor Gasification-Combined Cycle*) conta com algumas unidades em desenvolvimento em diversos países; durante certo período da história recente, o Brasil também contou com o desenvolvimento de duas unidades, uma relativa à gaseificação de madeira e produção de eletricidade e a outra relativa à produção de energia envolvendo gaseificação de bagaço de cana e resíduos (SZKLO; GELLER, 2006, p. 256).

A gaseificação do licor negro tem sido analisada no contexto da cogeração por diferentes pesquisadores (NÄSHOLM; WESTERMARK, 1997; BERGLIN; BERNTSSON, 1998).

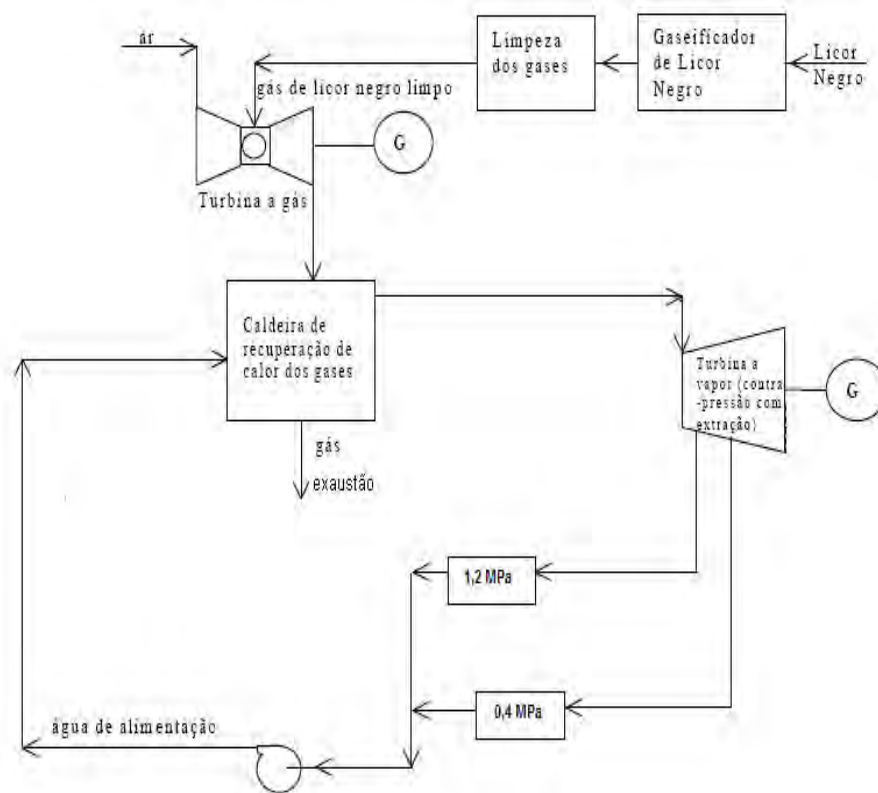


Figura 4 - Sistema de cogeração com gaseificação de licor negro e ciclo combinado

2 ANÁLISE DO SETOR DE PAPEL E CELULOSE E CONCEITOS SOBRE O PROCESSO KRAFT

2.1 PRODUÇÃO MUNDIAL DE PAPEL E CELULOSE

A indústria de papel e celulose é caracterizada pelo alto grau de investimento e pelo longo prazo de maturação dos investimentos. A escala de produção das fábricas de pastas celulósicas é, em geral, muito elevada. As empresas costumam integrar todas as etapas do processo produtivo, atuando desde a exploração florestal até a comercialização de celulose ou de papel. A localização das fábricas está ligada à concentração dos ativos florestais das empresas.

Os produtores tradicionais de celulose, especialmente americanos e europeus, são eficientes nas operações industriais propriamente ditas, mas possuem desvantagem nas fases iniciais da cadeia produtiva, basicamente na plantação de florestas homogêneas e na logística.

Ao final da década de 1990 eram comercializados quase US\$ 90 bilhões em produtos de papel e celulose no mundo (SINAP, 2007). Tanto a produção quanto o consumo de celulose ficaram relativamente estagnados nos países que lideram o *ranking* do setor – Japão, Canadá e Estados Unidos – mas cresceram na Indonésia, China, Brasil e Finlândia.

Em 2000, 69% da celulose produzida no mundo tinha como origem os países da Europa e América do Norte, 20,5% vinham da Ásia e 6,5% da América Latina. Isoladamente, os Estados Unidos produzem cerca de 30% da celulose mundial, seguidos por Canadá, China, Finlândia, Japão e Suécia. A Tabela 1 ilustra os maiores produtores e consumidores de celulose, referente a valores do ano 2000.

Entre 1990 e 2001, a capacidade de produção mundial de celulose de mercado – que equivale à parcela não consumida nas próprias empresas – passou de cerca de 28 milhões para 41 milhões de toneladas. Um pouco mais de 56% da celulose comercializada no mundo se refere a pastas celulósicas de fibra longa, derivadas de coníferas. Por outro lado a celulose branqueada de fibra curta, derivada de eucalipto, representava 8%.

Tabela 1 – Maiores produtores e consumidores de celulose no ano 2000 (em mil toneladas)

País	Produção	Consumo Aparente
1. Estados Unidos	57.002	58.153
2. Canadá	26.411	15.765
3. China	17.150	20.489
4. Finlândia	11.910	10308
5. Japão	11.517	14.362
6. Suécia	11.399	8.744
7. Brasil	7.463	4.870
8. Rússia	5.782	4.327
9. Indonésia	4.089	3.342
10. França	2.469	4.342
TOTAL	188.684	189.008

Fonte: PPI e Bracelpa (2001)

A comercialização da celulose de mercado de fibra curta é a que tem crescido mais rapidamente. O Brasil ocupa posição de destaque, com 19,4% da capacidade de produção mundial. Apenas dois países – Canadá e Estados Unidos – concentram 60% da capacidade mundial de produção de celulose de fibra longa. Em seguida vêm Finlândia, Suécia e Chile. O Brasil importa este tipo de celulose, já que a fabricação interna é insuficiente.

Durante a década de 1990, a produção mundial de papel cresceu 35%. Das 323 milhões de toneladas fabricadas em 2000, 62% estavam concentradas em seis países: Estados Unidos, Japão, China, Canadá, Alemanha e Finlândia, que também estavam entre os principais consumidores. Produtores como a China, com embalagens, e a Coreia do Sul ganharam espaço no mercado. A Tabela 2 apresenta os maiores produtores e consumidores de papel, no ano 2000, no qual o Brasil se situava em 11º lugar.

Tabela 2 – Maiores produtores e consumidores de papel no ano 2000 (em mil toneladas)

País	Produção	Consumo Aparente
1. Estados Unidos	85.495	92355
2. Japão	31.828	31736
3. China	30.900	36277
4. Canadá	20689	7476
5. Alemanha	18182	19112
6. Finlândia	13509	1829
7. Suécia	10786	2494
8. França	9991	11376
9. Itália	9000	10942
10. Coreia do Sul	9308	7385
11. Brasil	7172	6774
TOTAL	323295	323378

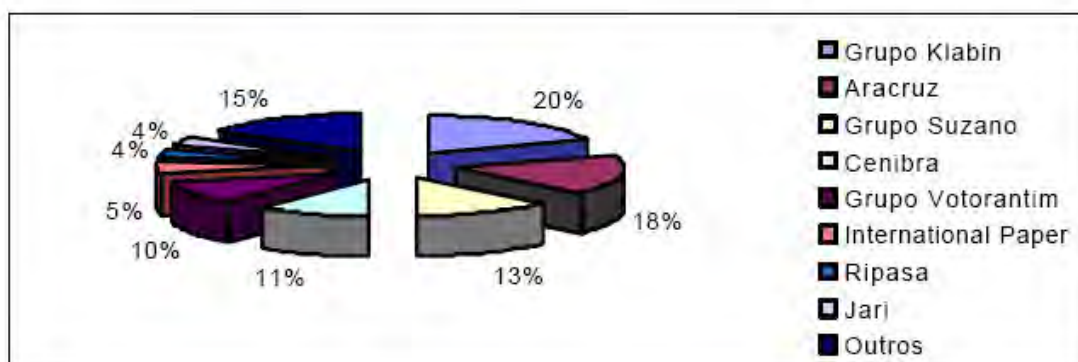
Fonte: PPI e Bracelpa (2001)

A queda de preços verificada na segunda metade da década de 1990 levou ao fechamento de plantas e acelerou o movimento de fusões e aquisições no mundo. O auge deste processo ocorreu com a fusão da empresa finlandesa Stora com a Enso, empresa da Suécia, que resultou no maior complexo industrial de celulose e papel do mundo, com capacidade para produzir 13 milhões de toneladas por ano – o dobro do que fabricam juntas todas as 220 empresas brasileiras do setor. O faturamento total da cadeia industrial de papel e celulose brasileira foi de US\$ 7,5 bilhões em 2000, incluindo desde a produção de insumos de origem florestal até a de pastas celulósicas e papéis.

Mais de 7 milhões de toneladas de celulose foram produzidas no Brasil em 2000. O país figurava em 2000 como sétimo maior fabricante mundial de celulose (4% do total). São produzidos no país dois tipos básicos de pastas: fibra curta (5,4 milhões de

toneladas) branqueada e fibra longa (1,3 milhão de toneladas). O Brasil tem importância destacada na fabricação de celulose de fibra curta derivada de eucalipto, produto para o qual a indústria nacional ainda não encontra competidor à altura, com os mais baixos custos entre todos os concorrentes mundiais. Isso se deve à combinação das vantagens derivadas do tempo de crescimento das árvores – sete anos em média no Brasil, ante 30 a 40 anos dos pinheiros plantados nos países do norte da Europa – devido às condições climáticas e à eficiência obtida no manejo florestal.

Os cinco maiores fabricantes concentravam cerca de 70% da produção nacional de celulose em 2000. São eles: Grupo Klabin (1,5 milhão de toneladas), Aracruz (1,3 milhão de toneladas), Grupo Suzano (1 milhão de toneladas) e Votorantim (793 mil de toneladas). A companhia Aracruz tem a maior fábrica de celulose fibra curta à base de eucalipto do mundo e destina ao mercado externo 94% da sua produção, o que lhe confere liderança indiscutível neste mercado. Pouco mais da metade da celulose que é produzida no Brasil é consumida pelas próprias empresas integradas. Outros 40% são vendidos para o exterior e apenas 10% são comercializados no mercado interno. No caso da fibra curta, 55% da produção é entregue para o mercado internacional. A Figura 5 apresenta os maiores produtores brasileiros de celulose – 2000.



Fonte: Bracelpa

Figura 5 - Maiores produtores brasileiros de celulose - 2000.

Na década passada, o setor de papel passou por modificações em função realização de investimentos na ampliação de capacidade, que saltou de 6,1 milhões de toneladas para 8,5 milhões de toneladas. Nos anos 1990, a produção de papel expandiu-se cerca de 60% e atingiu 7,2 milhões de toneladas em 2000. Apesar disso,

o consumo anual per capita – de cerca de 40 quilos por habitante, ante 317 quilos nos Estados Unidos – é baixo até mesmo para os padrões de países em desenvolvimento.

Ao contrário da celulose, a produção brasileira de papéis é destinada basicamente (62%) ao mercado interno. Apenas 15% são comercializados no exterior e 22% são convertidos em produtos acabados pelas próprias empresas. O principal tipo de papel fabricado no Brasil é o *offset*. Na outra ponta aparecem os papéis de imprensa, cuja produção interna é insuficiente para abastecer o mercado nacional.

A partir da segunda metade dos anos 1990, cresceu o movimento de fusões, aquisições e realizações de acordos estratégicos também no mercado nacional, em busca de ganhos de escala e maior controle das matérias-primas. A reestruturação produtiva e patrimonial da década passada contribuiu para aumentar o nível de concentração no setor de papel, com tendência à associação com grupos internacionais, dentro e fora do país.

Quatro grandes conglomerados controlam a produção de papel de imprimir e escrever no Brasil: Grupo Suzano, Votorantim, International Paper e Ripasa. Já o setor de embalagens reúne um número maior de empresas, embora o Grupo Klabin represente 42% do total fabricado no país em 2000. (MARTINS et al., 2005).

2.2 COMÉRCIO INTERNACIONAL

As vendas de papel e celulose para o exterior representam mais de 4% das exportações brasileiras, com participação expressiva na pauta. A indústria nacional de celulose demonstra clara vocação exportadora. O saldo comercial do setor evoluiu de US\$ 556 milhões, no começo dos anos 1990, para US\$ 1,4 bilhão em 2000 (MARTINS et al., 2005).

As exportações do país estão concentradas basicamente em um produto: celulose de fibra curta derivada de eucalipto, que contribui com mais de 90% do total embarcado. As vendas totais do Brasil para o exterior atingiram US\$ 1,6 bilhão em 2000. Os principais mercados de destino são a Europa (com 44% do total), América do Norte e Ásia. Para a América Latina seguem menos de 2%. Isoladamente, Estados Unidos (com 28%) e Japão (13%) ainda são os maiores compradores da celulose

nacional. Já as importações apresentaram crescimento recente relevante, passando de US\$ 170 milhões para US\$ 240 milhões entre 1995 e 2000 (MARTINS et al., 2005). As exportações brasileiras de papel mostram-se bem mais desconcentradas por tipos que as de celulose.

Em 2000, a União Européia comprou 11% do que o Brasil vendeu para o exterior. Na segunda metade da década passada, ocorreu um decréscimo de quase dois terços, em valor, das exportações de papel para aquele mercado, resultado do aumento da competitividade da indústria européia após um intenso processo de fusões e aquisições em busca de maiores escalas. Além disso, uma série de acordos regionais bilaterais garante acesso comercial preferencial a alguns competidores, colocando o Brasil em posição desvantajosa no mercado europeu.

A América Latina, com 24% do total embarcado em 2000, e a América do Norte (11%), aparecem como os mercados mais promissores para as exportações brasileiras de papéis nos próximos anos, indicando que, em princípio, uma integração comercial no âmbito da Área de Livre Comércio das Américas (ALCA) abriria mais possibilidades para um crescimento das vendas do setor.

O Brasil já é o principal exportador de celulose para o Tratado Norte-Americano de Livre Comércio (NAFTA), com 9,3% do abastecimento vindo do exterior em 1999. Essa presença junto aos principais países que integrarão a futura ALCA também demonstra competitividade da pasta celulósica e uma relativa facilidade de acesso a tais mercados. Na realidade, poucos são os países no mundo – entre eles Canadá, Chile e Indonésia – que podem concorrer com as exportações brasileiras de celulose derivada de eucalipto.

Já as exportações de papel do Brasil participam apenas marginalmente do mercado do NAFTA, com apenas 0,4% do total. Entre 1995 a 2001, as exportações de papel para a União Européia reduziram-se consideravelmente: 14,6%. A queda pode ser explicada pelas modificações nas regras do Sistema Geral de Preferências da União Européia, que, desde 1998, deixou de contemplar as exportações brasileiras do produto.

2.3 IMPACTOS DAS NEGOCIAÇÕES

As estruturas tarifárias do NAFTA e da União Européia, em relação ao setor de celulose, são bastante parecidas, com alíquotas nulas ou quase nulas. No NAFTA, a média tarifária está em 1,23% e a máxima chega a 3,75%. Nos países europeus a média tarifária é zero. A Associação Latino-Americana de Desenvolvimento e Intercâmbio (ALADI) pratica uma tarifa de importação média de 7,9% para produtos celulósicos.

Em relação ao setor produtor de papel, as exportações da ALADI obtiveram uma parcela ínfima do mercado brasileiro, menos que 5% em qualquer ano do período. Essas exportações estiveram concentradas em papéis de imprensa e papéis cartão, com mais de 90% para qualquer ano do período.

Atualmente, as tarifas médias impostas sobre produtos da indústria papelreira nos países do NAFTA são de 9%, maiores que as da União Européia (5,5%). Na ALADI, a média é de 11,3%.

O Brasil impõe às importações de celulose a tarifa externa comum (TEC) praticada no Mercado Comum do Sul (MERCOSUL) de 5,5%. As alíquotas incidentes sobre papel importado variam de 6% (papel de imprensa) a 17,5%, com média de 14,9%, e funcionam como mecanismo de proteção à indústria nacional. De 1998 a 2001, foram feitas pequenas reduções tarifárias que não estimularam as compras de papel no exterior. Uma eventual aceleração da queda das tarifas externas comuns do MERCOSUL tende a resultar em aumento de importações de vários tipos de papéis especiais.

Os produtos em que o Brasil apresenta alguma vantagem comparativa são embalagens kraft e papéis de imprimir, justamente os de maior peso dentro da pauta atual de exportações. Papéis sanitários e papéis cartão representam novas oportunidades a serem exploradas pelas indústrias brasileiras, principalmente para venda a países do NAFTA.

No caso da União Européia, os produtos hoje enviados pelo país – papéis kraft e de imprimir e escrever – deparam-se com mercados cada vez menos receptivos. Existem oportunidades para as exportações brasileiras para aquela região em relação

às embalagens acabadas. Em geral, as exportações brasileiras de papel para a União Européia devem manter-se em níveis estáveis, com picos e vales.

Em vista das alíquotas reduzidas, é possível concluir que os efeitos da integração comercial sobre a competitividade das exportações brasileiras de celulose para a ALCA e a União Européia seriam muito pequenos. Neste caso, é bastante provável que uma maior abertura comercial não beneficie os negócios do país no exterior, além de implicar em risco relevante de perda de parcelas importantes de mercados sul-americanos para grandes empresas integradas americanas, canadenses e européias.

Especificamente em relação à ALADI, mercado no qual a celulose brasileira representou apenas 3% do total importado em 1999, o país tende a manter-se com participação modesta após a implantação da ALCA. Isso porque os principais concorrentes brasileiros dentro do novo bloco – Estados Unidos e Chile, que atendem 56% e 27%, respectivamente, daquele mercado – também seriam beneficiados com reduções tarifárias. As possibilidades do Brasil restringem-se a uma eventual competição em termos de preços.

A existência de desvantagens de escala pode resultar em um cenário bastante pessimista para a indústria nacional considerando uma eventual abertura comercial.

O balanço de riscos e oportunidades dos processos de integração no âmbito da ALCA e da União Européia aponta para benefícios muito limitados e ameaças não desprezíveis de perda de mercados de exportação e danos à estrutura empresarial doméstica. Este quadro, portanto, recomenda cautela na negociação.

Embora a cadeia brasileira de papel e celulose venha demonstrando desempenho competitivo satisfatório e dinâmico nas últimas três décadas, não se pode garantir que a sua expansão esteja assegurada no futuro.

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

A indústria brasileira de papel e celulose vale-se, ainda, da integração florestal e da alta produtividade na produção de fibras curtas de eucalipto, com padrões elevados

de conformidade ambiental – florestas plantadas e adequadamente manejadas; processos industriais condizentes, que já incorporam em mais de 50%, os sistemas ECF (livres de cloro elementar) de branqueamento.

2.4 DEMANDA MUNDIAL ENTRE FIBRA CURTA E FIBRA LONGA

Segundo Mattos e Valença (2000), a demanda mundial por celulose e pastas de mercado deve crescer em média a taxa anual de 2,7% entre 1997 e 2015. As perspectivas de crescimento das fibras curtas são mais otimistas, prevendo-se uma taxa de 4,6% ao ano, enquanto para a fibra longa a estimativa é de crescimento médio de 2% ao ano. Essas taxas permitem estimar o mercado potencial adicional de celulose e pastas até 2015, tomando como base a demanda verificada em 1999. Para os próximos anos, a demanda potencial adicional para a fibra curta, onde o eucalipto é o principal representante será de 19,2 milhões de toneladas, mostradas pelas Tabelas 3 e Tabela 4.

Tabela 3 – Celulose e Pastas: Demanda Potencial Adicional – 1999 / 2015 (em milhões de t)

Fibra Longa	7,4
Fibra Curta	15,0
Sulfito e Outras Pastas	0,5
Total	22,9

Fonte: Mattos e Valença (2000)

Tabela 4 – Celulose Fibra curta: Demanda Potencial Adicional – 2000 / 2006 (milhões de t)

Ano	Demanda Adicional Acumulada
2000	0,6
2001	1,3
2002	2,0
2003	2,7
2004	3,4
2005	4,2
2006	5,0

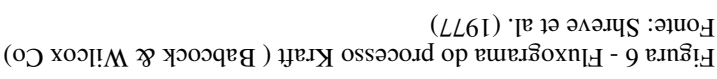
Fonte: Mattos e Valença (2000)

2.5 CONCEITOS SOBRE O PROCESSO KRAFT

2.5.1 Histórico

O crédito do desenvolvimento do processo Kraft (sulfato) é dado a C. J. Dahl. Num esforço para encontrar um substituto para o dispendioso carbonato de sódio (cinza da soda) como o precursor do ciclo químico do processo soda, ele experimentou a adição de sulfato de sódio na fornalha de recuperação. O sulfato foi quimicamente reduzido a sulfeto pela ação da queima do licor na fornalha. Subseqüentemente, Dahl descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerou acentuadamente a deslignificação com produção de polpa mais resistente, obtendo patente para o processo em 1884.

O novo processo de polpação foi primeiramente utilizado comercialmente na Suécia em 1885. As propriedades de resistência superiores foram reconhecidas e os novos tipos de papéis foram chamados papéis Kraft (ou fortes, posto que este é seu significado em alemão). Segundo esse desenvolvimento, muitas fábricas de soda converteram-se para o processo Kraft de forma a competirem com outras que usavam o processo sulfito. Enquanto que a polpa sulfito era mais resistente, mais barata e mais clara em cor que a polpa soda, o processo Kraft estreitou a margem de custo de produção e forneceu um produto mais resistente. A recuperação econômica dos produtos químicos de polpação era uma necessidade para o processo Kraft para competir com o processo sulfito, o qual não requeria sistema de recuperação. Na Figura 6, está representado o fluxograma do processo Kraft.



2.5.2 Definições

Fazem-se necessárias definições de algumas substâncias envolvidas no processo químico em geral nas indústrias de papel e celulose.

- **Licor negro:** é o licor resultante do processo de cozimento da madeira. É formado por materiais orgânicos e inorgânicos, oriundos da solubilização da madeira e pelas substâncias químicas utilizadas no tratamento da mesma.
- **Licor verde:** é o licor obtido da dissolução dos sais fundidos (*smelt*) da caldeira de recuperação. As substâncias químicas que se encontram presentes neste licor são basicamente Na_2CO_3 , Na_2S e NaOH .
- **Licor branco:** é o licor usado no cozimento da madeira, responsável por separar as fibras de celulose da matriz de lignina, substância que dá consistência a madeira. É formado basicamente por Na_2S e NaOH .

O processo de fabricação de celulose consiste basicamente na transformação da madeira em material fibroso, que é denominado polpa ou celulose industrial. O cozimento consiste em submeter os cavacos de madeira a uma ação química do licor branco forte (soda cáustica mais sulfeto de sódio) e do vapor de água no digestor com a finalidade de dissociar a lignina presente entre a fibra e a madeira. As fibras liberadas na realidade são a polpa ou celulose industrial.

3 CONCEITOS SOBRE COGERAÇÃO

3.1 INTRODUÇÃO

Cogeração pode ser definida como a geração simultânea de calor e potência elétrica e/ou mecânica, para suprir as necessidades de uma unidade de processo, seja ela do setor industrial, agrícola, terciário ou um sistema isolado, a partir de uma mesma fonte de energia primária (BALESTIERI, 2002).

No Brasil, a cogeração vem sendo aplicada preponderantemente em usinas de açúcar e álcool e de fabricação de papel e celulose assim como em sistemas isolados com reduzido impacto no sistema interligado. Mudanças no mercado de energia elétrica, por outro lado, têm dirigido o interesse de consumidores para uma maior utilização desta alternativa, destacando-se: degradação da qualidade dos serviços de eletricidade; aumento do risco de desabastecimento; elevação das tarifas de fornecimento; necessidades do processo industrial; perspectiva de geração de receitas adicionais e/ou corte de custos; disponibilidade na oferta de gás natural, energético adequado a esta modalidade de geração, mas que conta com certa indefinição quanto ao seu uso devido aos acontecimentos recentes, como a taxação do gás adquirido da Bolívia.

3.2 CICLOS DE COGERAÇÃO

Existem dois ciclos básicos de cogeração: *topping* e *bottoming*. Esta classificação leva em consideração a ordem relativa do fluxo de calor e sua conversão em energia mecânica nos sistemas.

3.2.1 Ciclo de cogeração *topping*

No ciclo *topping* produz-se energia mecânica/elétrica em uma máquina térmica e encaminha-se o calor rejeitado da mesma a um processo subsequente; desta forma, a

produção de energia mecânica/elétrica ocorre em uma etapa anterior à etapa em que o processo produtivo utiliza a energia térmica.

Um exemplo de aplicação deste tipo é quando o combustível é queimado em um gerador de vapor que é utilizado para gerar potência em um turbo-gerador e o calor rejeitado pela turbina é empregado no processo produtivo (Figura 7).

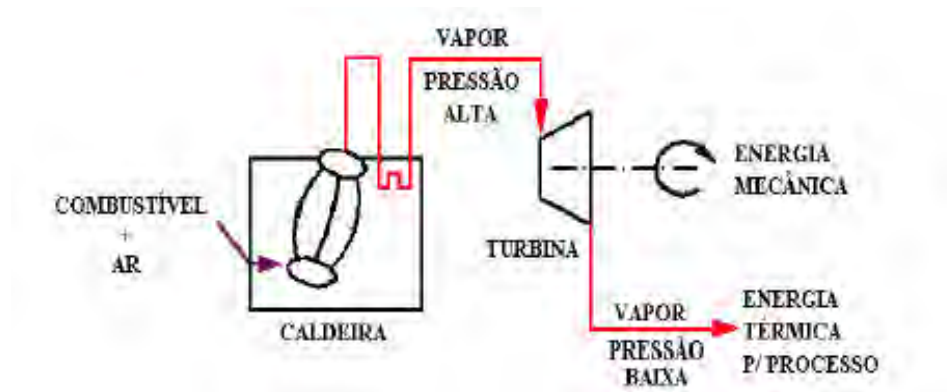


Figura 7 - Cogeração em ciclo “Topping”
Fonte: Koblitz (1998)

3.2.2 Ciclo de cogeração *bottoming*

No ciclo *bottoming* aproveita-se primeiramente o calor de processos, geralmente de alta pressão e alta temperatura, para depois gerar energia mecânica/elétrica ou outra forma de energia. Normalmente é utilizado nas indústrias do setor químico, devido às altas temperaturas utilizadas em seus processos (Figura 8).

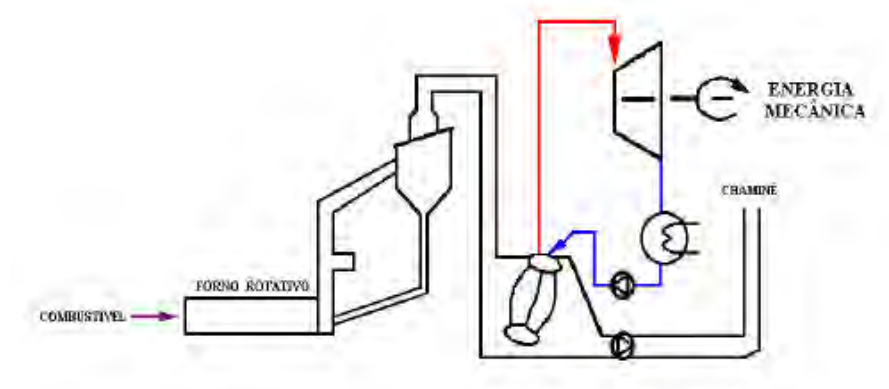


Figura 8 - Cogeração em Ciclo “Bottoming”
Fonte: Koblitz (1998)

A escolha do tipo de cogeração a ser utilizada deve levar em conta as necessidades elétricas e térmicas de cada aplicação.

A maioria das aplicações está centrada no ciclo *topping*, com uma diversidade de tecnologias disponíveis e aplicáveis a um conjunto significativo de combustíveis. No ciclo *bottoming* ocorre um estreitamento de possibilidades e o emprego do ciclo *Rankine* com turbina a vapor é o mais adequado.

Vários arranjos de equipamentos podem ser adotados, desde simples turbinas a vapor acopladas a caldeiras convencionais, passando por motores de combustão interna, até sistemas mais complexos com a utilização de gaseificadores em conjunto com turbinas a gás. A turbina a gás foi o equipamento que experimentou um desenvolvimento tecnológico mais significativo nestas últimas décadas, viabilizando aplicações não disponíveis anteriormente.

A seleção da tecnologia mais adequada a cada aplicação envolve a avaliação de uma série de variáveis, começando-se pela relação potência/calor rejeitado - motores de combustão interna, por exemplo, costumam produzir mais energia mecânica em detrimento de calor, quando comparados com turbinas a gás. Outra variável a se considerar é a qualidade do combustível: turbinas a gás exigem combustíveis isentos de contaminantes (sódio, vanádio, etc.), norma que se aplica tanto a gás como a óleos de baixa viscosidade, ao passo que motores de combustão interna aceitam óleos de qualidade inferior.

Combustíveis mais baratos, como biomassa, carvão mineral, resíduos pesados de petróleo e outros resíduos de processos ou urbanos, exigem geradores de vapor (ou eventualmente incineradores) para sua combustão, que segue a concepção do ciclo *Rankine* com turbinas a vapor. Esta concepção está presente na principal aplicação de cogeração no país, que se dá nos processos de fabricação de açúcar e álcool, com larga produção de bagaço de cana, pontas e palhas, utilizados como combustível.

Com o advento da crise ambiental e suas conseqüentes emissões e também com o uso mais intensivo de combustíveis oriundos de fontes alternativas, o uso cada vez mais freqüente da cogeração poderá assumir uma parcela desta geração, que é utilizada de modo mais intenso no exterior, ao passo que no Brasil encontra-se difundida de modo ainda um tanto limitado.

4 CONCEITOS SOBRE GASEIFICAÇÃO

4.1 INTRODUÇÃO

Gaseificação é um processo de conversão de combustíveis sólidos ou líquidos em gasosos por meio de reações termoquímicas, envolvendo vapor e ar, ou oxigênio, em quantidades inferiores à estequiométrica (mínimo teórico para a combustão).

A gaseificação de combustíveis sólidos é um processo bastante antigo e é realizada com o objetivo de produzir um combustível gasoso com melhores características de transporte, com melhor eficiência de combustão e também que possa ser utilizado como matéria-prima para outros processos.

Nos processos de gaseificação, a matéria orgânica é total ou parcialmente transformada em gases cujos principais componentes são: monóxido de carbono, dióxido de carbono, hidrogênio e, dependendo das condições, metano, hidrocarbonetos leves, nitrogênio e vapor de água em diferentes proporções.

A composição dos gases e a produção concomitante de combustíveis sólidos (carvão) e líquidos condensáveis (pirolenhosos) dependem dos seguintes fatores: tipo de forno de gaseificação; forma de fornecimento de energia ao processo; introdução ou não de vapor de água junto com o comburente (ar, O_2); tempo de retenção da carga; sistema de retirada de gases e outros produtos; da matéria orgânica utilizada (PIFFER, 1999).

Os gases produzidos podem ser usados em diversas aplicações, tais como:

- Combustíveis em fornos de cal, fornos cerâmicos, motores a diesel e a gasolina, turbinas a gás, geradores de vapor, dentre outros.
- Como redutor direto em fornos siderúrgicos
- Como matéria-prima para produção de gás de síntese para metanol, amônia, dentre outros.

4.2 MODELOS DE GASEIFICADORES DISPONÍVEIS

O gaseificador é definido como um reator químico alimentado com combustível sólido ou líquido e com uma quantidade controlada de ar forçada para dentro do equipamento.

São classificados em gaseificadores de leito fixo e gaseificadores de leito fluidizado; quanto à pressão de funcionamento podem ser atmosféricos ou pressurizados (informações complementares vide ANEXO B), com grandes diferenças de temperatura e/ou pressão (CENBIO, 2002). O gás resultante do processo de gaseificação (gás de síntese ou *syngas*, *synthesis gas*) é uma mistura de monóxido de carbono, hidrogênio, metano, dióxido de carbono e nitrogênio, cujas proporções variam de acordo com as condições do processo, particularmente se é ar ou oxigênio que está sendo usado na oxidação.

4.2.1 Gaseificador de leito fixo

Nos gaseificadores de leito fixo, o combustível a ser gaseificado só se move por ação gravitacional; são usados há bastante tempo e possuem uma tecnologia mais antiga. São de construção simples e robusta. Quanto aos processos, são indicados para a conversão de biomassas em pequenas quantidades devido à instabilidade dos mesmos no controle e qualidade do *syngas*. Classificam-se em:

- Gaseificador de leito fixo *downdraft* (co-corrente)
- Gaseificador de leito fixo *updraft* (contracorrente)
- Gaseificador de leito fixo *crossdraft* (fluxo cruzado)

4.2.1.1 Gaseificador de leito fixo *downdraft*

O combustível é alimentado no topo e o ambiente da gaseificação é introduzido em fluxo para baixo no leito pleno. O *syngas* é, então, retirado perto do fundo do gaseificador. Este gaseificador tem oxidação relativamente distinta, redução, pirólise e

zonas secantes. Os gaseificadores *downdraft* regularmente alcançam relativamente baixos níveis de alcatrão, uma vez que o mesmo, produzido na fase de pirólise, será termicamente craqueado quando passar à combustão homogênea na zona de alta-temperatura. Porém, na prática, isto é difícil alcançar pelo fato de o alcatrão poder deslizar pelas partes “frias” da combustão que dividem em zonas sem conversão, conforme Figura 9. Outra desvantagem com este sistema é que uma grande porção do combustível é convertida, como resultado, em calor com um baixo valor calorífico do *syngas*.

4.2.1.2 Gaseificador de leito fixo *updraft*

O combustível é alimentado no topo do gaseificador e o ambiente de gaseificação (ar ou oxigênio e/ou vapor) é introduzido no fundo do mesmo e elevado ao longo de sua estrutura física, onde é retirado, conforme Figura 10. A combustão completa acontece no fundo do leito, na zona de oxidação onde CO_2 e H_2O são formados a 1000°C (OLOFSSON et al, 2005). Os gases quentes atravessam a zona de redução, onde são reduzidos a H_2 e CO e esfriados a 750°C (OLOFSSON et al, 2005). Mais adiante, no leito da redução dos gases da pirólise, a corrente descendente da biomassa forma grandes quantias de alcatrão e outros produtos de gaseificação incompleta. Finalmente, os gases secam a biomassa úmida que entra e deixam o reator a aproximadamente 500°C (OLOFSSON et al, 2005).

4.2.1.3 Gaseificador de leito fixo *crossdraft*

O combustível é alimentado no topo e o ambiente de gaseificação é introduzido na parte lateral do equipamento, sendo retirado pelo combustível, conforme a Figura 11. O *syngas* é, então, retirado pelo lado oposto. De acordo com Ribeiro (2007), este é o gaseificador mais simples e mais leve, no qual o ar entra em alta velocidade através de um único bocal, induz circulação e flui através do leito de gases e carvão, produzindo altas temperaturas em um pequeno volume, resultando um gás com baixo teor de alcatrão.

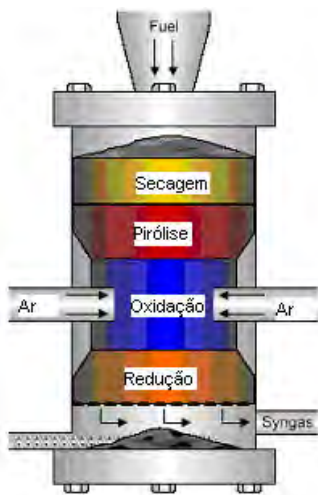


Figura 9 - Gaseificador *downdraft*

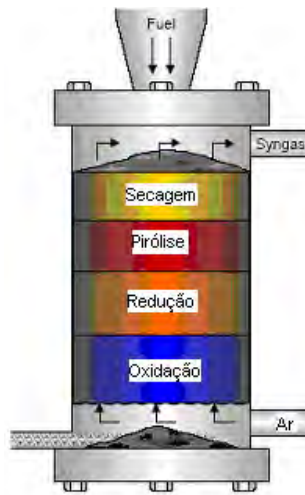


Figura 10 - Gaseificador *updraft*

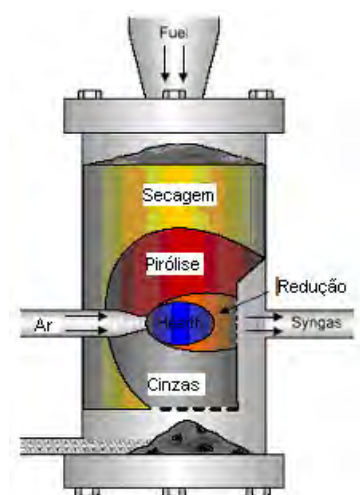


Figura 11 - Gaseificador *crossdraft*

Fonte: Umeå University and Mid Swedish University (2005)

4.2.2 Gaseificador de leito fluidizado

Para este tipo de gaseificador não há uma zona definida onde ocorrem os diferentes processos; secagem, pirólise, oxidação e redução ocorrem simultaneamente em todos os pontos do mesmo. As partículas de biomassa são submetidas a todos os processos em qualquer ponto imediatamente após a sua entrada, coexistindo com os produtos da pirólise. As cinzas são arrastadas pelos gases emergentes. Este equipamento necessita também de um projeto e de operação mais cuidadosos, assim como um controle mais preciso das condições de operação e admissão. Classificam-se em:

- Gaseificador de leito fluidizado borbulhante
- Gaseificador de leito fluidizado circulante

4.2.2.1 Gaseificador de leito fluidizado borbulhante

O combustível é alimentado sobre o leito de areia e o agente de gaseificação é apresentado no fundo com velocidades de 2-3 m/s (OLOFSSON et al, 2005) que resultam em bolhas através do leito, conforme a Figura 12. A velocidade do agente fluidizante é de grande importância pelo tamanho e velocidade das bolhas,

influenciando assim a mistura e a troca de calor entre as partículas de combustível. O *syngas* é retirado do topo do reator por um ciclone que separa areia e cinzas.

4.2.2.2 Gaseificador de leito fluidizado circulante

O combustível é alimentado no leito de areia e o ambiente de gaseificação é introduzido no fundo com velocidades de 5-10 m/s (OLOFSSON et al., 2005), conforme Figura 13. Isto é suficiente para suspender as partículas do leito ao longo de todo o reator, causando a saída de uma porção da areia e carvão do reator junto com o fluxo produtor de gás. As partículas “arrastadas” que acompanham o gás para fora da unidade de gaseificador são capturadas em um ciclone, que recicla o material do leito de volta ao mesmo; *syngas* é retirado do topo do ciclone.

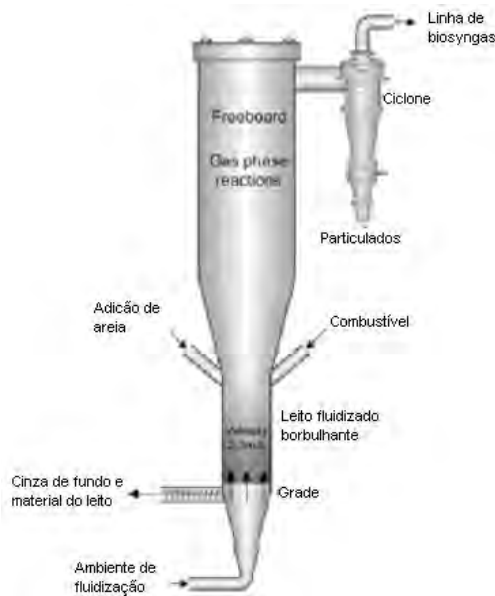


Figura 12 - Gaseificador fluidizado borbulhante

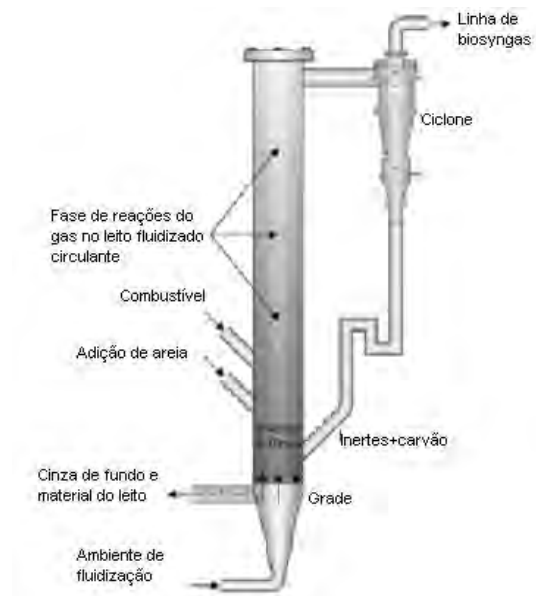


Figura 13 - Gaseificador fluidizado circulante

Fonte: Umeå University and Mid Swedish University (2005)

5 CONCEITOS DA TERMODINÂMICA

5.1 INTRODUÇÃO

Embora os assuntos descritos neste capítulo sejam do domínio comum da Engenharia Térmica, decidiu-se apresentar uma breve descrição de conceitos e equações que serão utilizados na análise do ciclo combinado gás/vapor com gaseificação integrada de licor negro.

5.2 ANÁLISE ENERGÉTICA

5.2.1 Análise da Primeira Lei da Termodinâmica para um volume de controle

A lei da conservação da massa inclui somente a análise do fluxo de massa que está entrando e saindo do volume de controle; como não há variação da massa no tempo, tem-se que se trata de uma operação em regime permanente.

Equação da conservação da massa:

$$\frac{d\dot{m}_{VC}}{dt} = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \quad (1)$$

e como $\frac{d\dot{m}_{VC}}{dt} = 0$, tem-se que:

$$0 = \sum \dot{m}_e - \sum \dot{m}_s \Rightarrow \sum \dot{m}_s = \sum \dot{m}_e \quad (2)$$

sendo:

$\sum \dot{m}_e$: a somatória da vazão mássica que entra no volume de controle (kg/s);

$\sum \dot{m}_s$: a somatória da vazão mássica que sai do volume de controle (kg/s).

A Primeira Lei da Termodinâmica pode ser definida como:

$$\dot{Q}_{vc} = \sum \dot{m}_s \left(h_s + \frac{V_s^2}{2} + g \cdot z_s \right) - \sum \dot{m}_e \left(h_e + \frac{V_e^2}{2} + g \cdot z_e \right) + \dot{W}_{vc} \quad (3)$$

na qual:

g : aceleração gravitacional (m/s²);

h_e : entalpia específica na entrada do volume de controle (kJ/kg);

h_s : entalpia específica na saída do volume de controle (kJ/kg);

$\dot{Q}_{vc}$: taxa de transferência de calor no volume de controle (kW);

V_e : velocidade do fluxo de massa na entrada do volume de controle (m/s);

V_s : velocidade do fluxo de massa na saída do volume de controle (m/s);

$\dot{W}_{vc}$: potência no volume de controle (kW);

z_e : cota na entrada do volume de controle em relação a uma referência (m);

z_s : cota na saída do volume de controle em relação a uma referência (m).

A Eq. (3) é considerada como um balanço líquido para a energia no volume de controle, que enuncia o aumento ou o decréscimo da taxa de energia no interior do volume de controle, sendo igual à diferença entre as taxas de transferência de energia entrando ou saindo ao longo da fronteira. Os mecanismos para a transferência de energia são a taxa de calor e a potência, como no caso de sistemas fechados, e a energia que acompanha a massa entrando ou saindo.

5.2.2 Análise da Segunda da Lei da Termodinâmica para um volume de controle

A Segunda Lei da Termodinâmica pode ser definida como:

$$\dot{S}_{ger_{vc}} + \sum \left(\frac{\dot{Q}_{vc_i}}{T_i} \right) + \sum \dot{m}_s s_s - \sum \dot{m}_e s_e = 0 \quad (4)$$

sendo:

s_e : entropia específica na entrada do volume de controle (kJ/kgK);

s_s : entropia específica na saída do volume de controle (kJ/kgK);

T_i : temperatura superficial do volume de controle (K);

$\dot{S}_{ger_{vc}}$: taxa de geração de entropia no volume de controle (kW/K).

A entropia pode ser usada para prever se um processo qualquer que envolve interações de energia pode ocorrer ou, ainda, se os sentidos dos processos de transferência do calor são possíveis. Também se pode dizer que a Segunda Lei da Termodinâmica governa os limites de conversão entre diferentes formas de energia.

5.3 ANÁLISE EXERGÉTICA

5.3.1 Conceito de exergia

A exergia pode ser definida como o trabalho teórico máximo possível de ser obtido de um sistema combinado, formado por um sistema propriamente dito junto com um ambiente, conforme esse sistema passa de certo estado para o estado morto durante a interação com o ambiente apenas. A exergia não é conservada, mas pode ser destruída pelas irreversibilidades.

A exergia é dividida em distintos componentes e é definida por $\dot{E}x$:

$$\dot{E}x = \dot{E}x_c + \dot{E}x_p + \dot{E}x_f + \dot{E}x_q \quad (5)$$

sendo:

$\dot{E}x_c = \dot{m} v_0^2 / 2$: exergia cinética;

$\dot{E}x_p = \dot{m} g z_0$: exergia potencial;

$\dot{E}x_f = \dot{m} ex_f$: exergia física;

$\dot{E}x_q = \dot{m} ex_q$: exergia química.

5.3.1.1 Exergia física

A exergia física é definida como o montante máximo de trabalho obtido quando o fluxo de substância é trazido de seu estado inicial para o estado ambiental definido por P_0 e T_0 , por processos físicos envolvendo somente interação térmica com o meio ambiente (KOTAS, 1985) conforme a seguinte equação (6):

$$ex_f = h - h_0 - T_0(s - s_0) \quad (6)$$

5.3.1.2 Exergia química

A exergia química é definida como o montante máximo de trabalho obtido quando a substância em questão é trazida a partir do estado do ambiente para o estado morto por processos que envolvem transferência de calor e de troca de substâncias só com o meio ambiente (KOTAS, 1985), conforme a seguinte equação (7):

$$ex_g^o = \sum x_i \bar{e}_i^o + \bar{R} T_0 \sum x_i \ln x_i \quad (7)$$

sendo:

$\bar{R}$: constante universal dos gases;

$\bar{e}_i^o$: exergia padrão de cada componente do gás;

x_i : fração molar do componente do gás.

5.3.1.3 Balanço de exergia

Para o balanço de exergia sob a forma de taxa em regime permanente, tem-se:

$$\frac{dEx}{dt} = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - (\dot{W}_{vc} - p_0 \frac{dV_{vc}}{dt}) + \sum_e \dot{m} \cdot ex_e - \sum_s \dot{m} \cdot ex_s - \dot{E}_d \quad (8)$$

na qual:

$$\frac{dEx}{dt} \quad : \text{variação da taxa de exergia (kW);}$$

$$\sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \left(\dot{W}_{vc} - p_0 \frac{dV_{vc}}{dt}\right) + \sum_e \dot{m} \cdot ex_e - \sum_s \dot{m} \cdot ex_s : \text{transferência de taxa de exergia (kW);}$$

$$\dot{E}_d \quad : \text{taxa de destruição de exergia (kW).}$$

De uma forma geral, para regime permanente, $\frac{dEx}{dt} = \frac{dV_{vc}}{dt} = 0$, o que resulta em:

$$0 = \sum_j \left(1 - \frac{T_0}{T_j}\right) \dot{Q}_j - \dot{W}_{vc} + \sum_e \dot{m} \cdot ex_e - \sum_s \dot{m} \cdot ex_s - \dot{E}_d \quad (9)$$

A equação (6) indica que a taxa através da qual a exergia é transferida para o volume de controle deve ser maior que do que a taxa na qual sai, sendo que a diferença é a taxa na qual a exergia é destruída no interior do volume de controle devido às irreversibilidades.

5.3.2 Eficiência exergética

Define-se como eficiência exergética ou racional a partir do ponto de vista da segunda lei da termodinâmica, como a comparação entre o somatório da taxa de exergia que sai do volume de controle com o somatório da taxa de exergia que entra em um volume de controle (KOTAS, 1985); deste modo, tem-se que:

$$\eta_{II} = \frac{\sum \dot{Ex}_s}{\sum \dot{Ex}_e} \quad (10)$$

5.4 COMBUSTÃO E EQUILÍBRIO QUÍMICO

5.4.1 Combustão

Define-se como processo de combustão uma reação exotérmica muito rápida entre o combustível e o oxidante, acompanhada de liberação de calor. Em geral, os

elementos químicos nos combustíveis responsáveis pela liberação de calor são carbono, hidrogênio e enxofre. Uma combustão completa é caracterizada quando todo o carbono no combustível é oxidado para dióxido de carbono (CO_2), todo hidrogênio para água (H_2O) e todo o enxofre para dióxido de enxofre (SO_2). Considera-se, também, para efeito de cálculo envolvendo balanços, que todo o nitrogênio presente no combustível apareça nos produtos de combustão como nitrogênio gasoso.

Assumindo que o processo de combustão possa ser descrito por uma reação química simples, podemos representá-lo por:



na qual o combustível e o oxidante são comumente chamados de reagentes.

5.4.2 Equilíbrio químico

Denomina-se equilíbrio químico de uma reação ao estado em que a velocidade de formação do produto é igual à velocidade de formação dos reagentes. É o ponto em que as concentrações de todas as espécies são constantes.

5.4.2.1 Requisitos para o equilíbrio

É postulado que para um sistema estar em equilíbrio o mesmo estará impossibilitado de realizar qualquer tipo de trabalho. Se este for o caso, para um sistema estar em equilíbrio termodinâmico, o mesmo não apresentará variações de temperatura. Se o sistema estiver em equilíbrio mecânico, a pressão no mesmo permanecerá constante. Se um sistema for composto de várias fases, é dito que ele estará em equilíbrio de fases se não houver transformações de uma fase para outra.

Se um sistema estiver em equilíbrio químico não ocorrerão variações temporais em sua composição química. As condições para equilíbrio termodinâmico e mecânico são diretas. Contudo, as condições para equilíbrios de fase e químico são mais complexas e necessitam de maior discussão (CARVALHO JÚNIOR; McQUAY, 2007).

A condição geral para um sistema a uma dada temperatura estar em equilíbrio é que sua função de Gibbs, G , esteja em um ponto de mínimo. A função de Gibbs é dada pela equação (11).

$$G = H - TS \quad (11)$$

na qual H é a entalpia do sistema, T é a temperatura, e S é a entropia do sistema. Assim, a condição de equilíbrio é dada pela equação (12).

$$dG_{T,P} = 0 \quad (12)$$

5.4.2.2 O equilíbrio químico

O objetivo é aplicar a equação (12) a uma reação química na qual os reagentes A e B se compõem para formar os produtos C e D , de acordo com a reação estequiométrica expressa pela equação (13).



na qual os diversos parâmetros ν representam os coeficientes estequiométricos. Os números de mols dos reagentes e dos produtos serão representados por n_A , n_B , n_C e n_D , respectivamente. Deve ser observado que, embora exista uma relação entre os parâmetros ν e n , as quantidades de cada substância no recipiente ou no volume de controle podem ser variadas simplesmente por adição ou remoção de certas quantidades daquela substância em particular.

Ao aplicar a condição de equilíbrio dada na equação (12) à reação química da equação (13), assume-se que os componentes estejam em equilíbrio; assume-se, então, que enquanto a temperatura e a pressão permanecerem inalteradas, a reação prosseguirá para a direita em uma variação infinitesimal ($d\epsilon$), que decrescerá o número de mols de reagentes e aumentará o número de mols dos produtos, como mostrado a seguir (equação 14).

$$\begin{aligned}
dn_A &= -\nu_A d\varepsilon \\
dn_B &= -\nu_B d\varepsilon \\
dn_C &= +\nu_C d\varepsilon \\
dn_D &= +\nu_D d\varepsilon
\end{aligned}
\tag{14}$$

As equações (14) indicam que os números de mols de reagentes ou produtos que são consumidos ou formados devido a uma perturbação de equilíbrio são calculados relacionando o grau de reação ε e os coeficientes estequiométricos. Será calculada a variação da função de Gibbs a fim de aplicar o critério de equilíbrio dado pela equação (12); aplicando a função de Gibbs em termos de quantidades molares, caracterizada pela letra minúscula com a barra superior dado pela equação (15), tem-se:

$$dG_{T,P} = \bar{g}_C dn_C + \bar{g}_D dn_D - \bar{g}_A dn_A - \bar{g}_B dn_B \tag{15}$$

Por substituição dos diferenciais dn dados na equação (14), obtém-se a expressão (16).

$$dG_{T,P} = (\nu_C \bar{g}_C + \nu_D \bar{g}_D - \nu_A \bar{g}_A - \nu_B \bar{g}_B) d\varepsilon \tag{16}$$

É preciso, então, calcular a função de Gibbs em termos de propriedades termodinâmicas que sejam facilmente mensuráveis. Para isto, assume-se que todos os reagentes e produtos possam ser tratados como gases ideais. Assim, pode-se representar a função de Gibbs dos componentes individuais em termos da função de Gibbs em um estado padrão, $\bar{g}_i^0$, adicionada de um termo logarítmico para considerar a pressão parcial dos componentes individuais na mistura, equação (17).

$$\bar{g}_i = \bar{g}_i^0 + \bar{R}T \ln \frac{X_i p}{p_0} \tag{17}$$

Assim, a equação (16) torna-se:

$$dG_{T,p} = \left[\nu_C \left(\bar{g}_C^0 + \bar{R}T \ln \frac{X_C p}{p_0} \right) + \nu_D \left(\bar{g}_D^0 + \bar{R}T \ln \frac{X_D p}{p_0} \right) - \nu_A \left(\bar{g}_A^0 + \bar{R}T \ln \frac{X_A p}{p_0} \right) - \nu_B \left(\bar{g}_B^0 + \bar{R}T \ln \frac{X_B p}{p_0} \right) \right] \quad (18)$$

No processo de simplificar a equação (18) define-se a variação da função de Gibbs no estado padrão, ΔG^0 , a partir da equação (19).

$$\Delta G^0 = \nu_C \bar{g}_C^0 + \nu_D \bar{g}_D^0 - \nu_A \bar{g}_A^0 - \nu_B \bar{g}_B^0. \quad (19)$$

Com este novo termo, a equação (18) é reescrita na forma da equação (20).

$$dG_{T,p} = \left\{ \Delta G^0 + \bar{R}T \ln \left[\frac{X_C^{\nu_C} X_D^{\nu_D}}{X_A^{\nu_A} X_B^{\nu_B}} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \right] \right\} d\varepsilon \quad (20)$$

No equilíbrio ($dG_{T,p} = 0$) e sabendo que ε é arbitrário, obtém-se a equação (21).

$$\ln \left[\frac{X_C^{\nu_C} X_D^{\nu_D}}{X_A^{\nu_A} X_B^{\nu_B}} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \right] = - \frac{\Delta G^0}{\bar{R}T} \quad (21)$$

Nota-se que para gases ideais, o lado direito da equação (21) é função da temperatura apenas e, por esta razão, pode ser calculado para uma dada reação. Por conveniência, uma constante de equilíbrio, K , é definida tal que

$$\ln K = - \frac{\Delta G^0}{\bar{R}T} \quad (22)$$

sendo

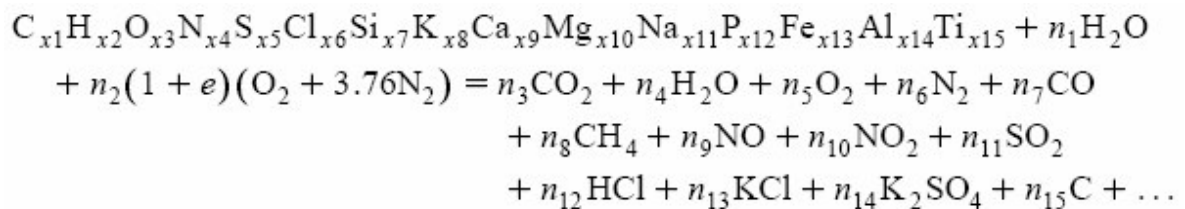
$$K = \frac{X_C^{\nu_C} X_D^{\nu_D}}{X_A^{\nu_A} X_B^{\nu_B}} \left(\frac{p}{p_0} \right)^{\nu_C + \nu_D - \nu_A - \nu_B} \quad (23)$$

6 ESTUDO DE CASO

6.1 INTRODUÇÃO

Atualmente, a premente preocupação relacionada ao meio ambiente e à redução dos combustíveis fósseis levou os pesquisadores a procurarem novas tecnologias de conversão de energia que minimizem os impactos à Natureza e à sobrevivência no planeta Terra. As fontes renováveis de energia têm sido motivo de estudo estratégico como solução aos combustíveis fósseis, estes causadores do efeito estufa e das mudanças climáticas globais.

Combustão é um fenômeno complexo que envolve simultaneamente calor e massa transferidos com reação química e fluxo de fluido. Uma reação global para a combustão de um combustível de biomassa no ar poderia ser descrito de forma geral e completa pela expressão que segue, na qual o primeiro reagente do composto é um combustível baseado em biomassa (JENKINS et al., 1998).



6.2 HIPÓTESES SIMPLIFICADORAS

Para efeito do desenvolvimento deste trabalho, serão consideradas as seguintes hipóteses na aplicação da modelagem:

- O gás se comporta como gás perfeito;
- A composição do gás de síntese é formada por: CO, CO₂, H₂, CH₄ e N₂;
- Reagentes e produtos estão em equilíbrio termodinâmico;
- O sistema é adiabático.

A partir de tais hipóteses, será modelada a reação de combustão da biomassa licor negro para posterior emprego na análise energética e exergética do ciclo BLGCC.

6.2.1 Análise da termodinâmica do equilíbrio

Assume-se que, através do modelo de equilíbrio, todas as reações estejam em equilíbrio termodinâmico (ZAINAL et al., 2001; CARVALHO JÚNIOR; McQUAY 2007). Para este modelo de equilíbrio será usado um gaseificador de leito fluidizado. De acordo com a hipótese do estado de equilíbrio na zona de redução, as reações são expressas pelas equações (24) a (26).



Combinando as equações (24) e (25), a reação de troca (ou reação de *shift*) é expressa pela equação (27).



A constante de equilíbrio para a formação de metano equação (26) é obtida pela equação (28), enquanto que a constante de equilíbrio para a reação de substituição equação (27) é obtida da equação (29). Nestas equações, y_{CH_4} , y_{H_2} , y_{CO_2} , y_{CO} e y_{H_2O} , são as frações molares dos respectivos componentes na condição de equilíbrio.

$$K_1 = \frac{y_{CH_4}}{y_{H_2}^2} \quad (28)$$

$$K_2 = \frac{y_{CO_2} y_{H_2}}{y_{CO} y_{H_2O}} \quad (29)$$

6.2.2 Análise para o processo de equilíbrio

Com base na composição do licor negro proposto em Phyllis (2007), apresentam-se na Tabela 5 as propriedades do licor negro em análise (para maiores detalhes sobre tal análise, recomenda-se o ANEXO A).

Tabela 5 - Propriedades do licor negro (análise última)

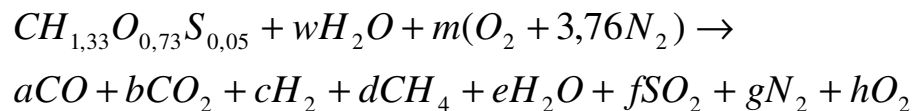
Composição do licor negro	%(massa)
C	45,3
H	5,0
O	44,0
S	5,7
Total	100,0

Foi considerada para efeito desta dissertação uma composição para o licor negro com formulação empírica baseada e simplificada conforme Melgar et al. (2006); em termos práticos, será adotado um simples átomo de carbono como base da seguinte estrutura química, $CH_{1,33}O_{0,73}S_{0,05}$, cuja massa molecular é $M=26,61$ kg/kmol.

Para a composição do licor negro empregada, foi estimado o poder calorífico superior (PCS) por meio da correlação proposta em NREL (2007), o que resultou um valor de referência de PCS experimental da ordem de 18585kJ/kg, conforme faixa de valores apresentada na Figura 14.

6.2.3 Balanço de massa

A equação de reação global para o licor negro, que representa o processo de gaseificação, pode ser expressa pela expressão:



na qual w representa a quantidade de água por quilomol de licor negro, m representa a quantidade de oxigênio usado no processo de gaseificação por quilomol de licor negro, a, b, c, d, e, f, g e h são coeficientes dos constituintes dos produtos.

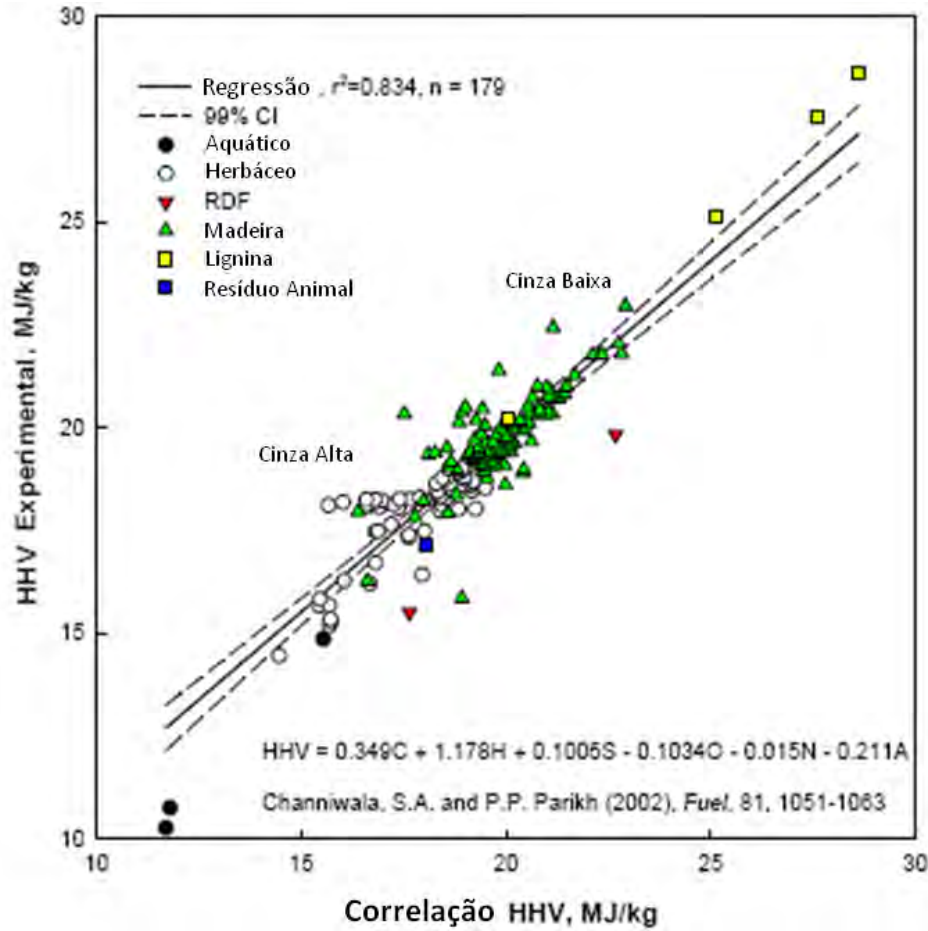


Figura 14 – Gráfico de estimativas de Poder Calorífico Superior para diversos combustíveis
Fonte: NREL – National Renewable Energy Laboratory, 2007

O teor de umidade (TU) é dado pela equação (30) (ZAINAL et al., 2001) e com os dados obtidos para esta formulação empírica, obtém-se a expressão (30).

$$TU = \frac{\text{massa de água}}{\text{massa de licor negro úmido}} 100\% \Rightarrow TU = \frac{18w}{26,61 + 18w} 100\% \quad (30)$$

Conseqüentemente, obtém-se, a partir da equação (30) deduz-se a equação (31).

$$w = \frac{26,61 \cdot TU}{18 \cdot (1 - TU)} \quad (31)$$

A literatura apresenta a manipulação do licor negro com teor de umidade variando entre 32% a 40% (GALLEGO, 2004), sendo estes mais utilizados no Brasil. Para os cálculos realizados neste trabalho adotou-se o teor de umidade de $TU = 25\%$

(LARSON et al., 2000; CONSONNI et al., 1998), sendo a temperatura de operação do gaseificador de alta pressão, de acordo com Larson et al. (2000), de 950°C. Com este teor de umidade aplicou-se à equação (31) e foi calculada a quantidade de água por quilomol de licor negro que se torna constante e igual a $w = 0,4928$.

Da reação global, existem 9 incógnitas – são elas a, b, c, d, e, f, g, h e m – representativamente as 8 incógnitas do produto e o conteúdo de ar da reação. Portanto, 6 equações são exigidas; as equações (32) a (35) representam balanços realizados sobre os componentes da reação (MELGAR et al., 2006).

Balanço do Carbono

$$1 = a + b + d \quad (32)$$

Balanço do Hidrogênio

$$1,33 + 2w = 2c + 4d + 2e \quad (33)$$

Balanço do Oxigênio

$$0,73 + w + 2m = a + 2b + e + 2f + 2h \quad (34)$$

Balanço do Nitrogênio

$$3,76 \cdot 2m = 2g \quad (35)$$

Levando em consideração as equações (28) e (29) aplicadas à reação, tem-se as seguintes expressões:

$$K_1 = \frac{d}{c^2} \quad (36)$$

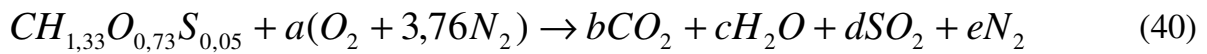
$$K_2 = \frac{bc}{ae} \quad (37)$$

As equações (36) e (37) foram desenvolvidas com base na modelagem de Zainal et al. (2001), obtendo-se as expressões apresentadas em (38) e (39).

$$\ln K_1 = \frac{7083,05}{T} + (-6,567) \cdot \ln T + \frac{7,466 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot T + \frac{-2,164 \cdot 10^{-6}}{6} \cdot T^2 + \frac{0,7004 \cdot 10^5}{2(T)^2} + 32,541 \quad (38)$$

$$\ln K_2 = \frac{5872,46}{T} + 1,86 \cdot \ln T - 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot T - \frac{58200}{(T)^2} - 18,01393 \quad (39)$$

Para a determinação da entalpia de formação do combustível em análise, utilizou-se o equacionamento estequiométrico do licor negro seco expresso pela equação (40), conforme Zainal et al. (2001), sendo obtidas as incógnitas da reação equações (41) a (44). Detalhes de tais desenvolvimentos encontram-se no APÊNDICE A.



Balanco do Carbono

$$1 = b \quad (41)$$

Balanco do Hidrogênio

$$1,33 = 2c \quad (42)$$

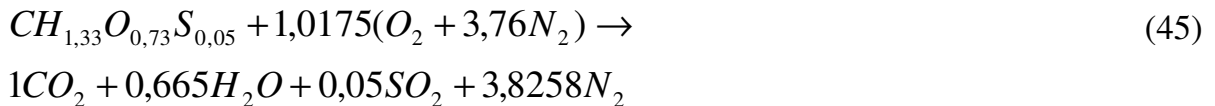
Balanco do Oxigênio

$$0,73 + 2a = 2b + c + 2d \quad (43)$$

Balanco do Nitrogênio

$$3,76 \cdot 2a = 2e \quad (44)$$

Nesta condição, a expressão utilizada para a reação de combustão do licor negro é expressa pela equação (45).



6.3 ANÁLISE ENERGÉTICA E EXERGÉTICA

Neste item apresenta-se a análise energética e exergética de uma configuração básica de uma central de geração térmica BLGCC por meio de insuflamento de ar, baseada e adaptada do estudo feito por Larson et al. (2000). Serão adotados alguns

parâmetros que não foram fornecidos pelo autor, tal como a composição do licor negro; a composição do licor verde não foi considerada neste trabalho devido à escassa disponibilidade de informações sobre sua estrutura na literatura consultada.

Com estes dados fornecidos, pode-se confirmar a eficiência da configuração apresentada neste estudo. Um dos componentes normalmente encontrados em processos de produção de celulose, a caldeira de biomassa (para queima de cascas e resíduos), não será considerada neste estudo. Os equipamentos estudados serão: gaseificador, turbina a gás, caldeira de recuperação de calor e turbina a vapor de contrapressão com duas extrações para o processo. O gaseificador utilizado na configuração em análise emprega a tecnologia CHEMREC (Figura 15). Informações adicionais sobre o mesmo podem ser encontradas no ANEXO C.

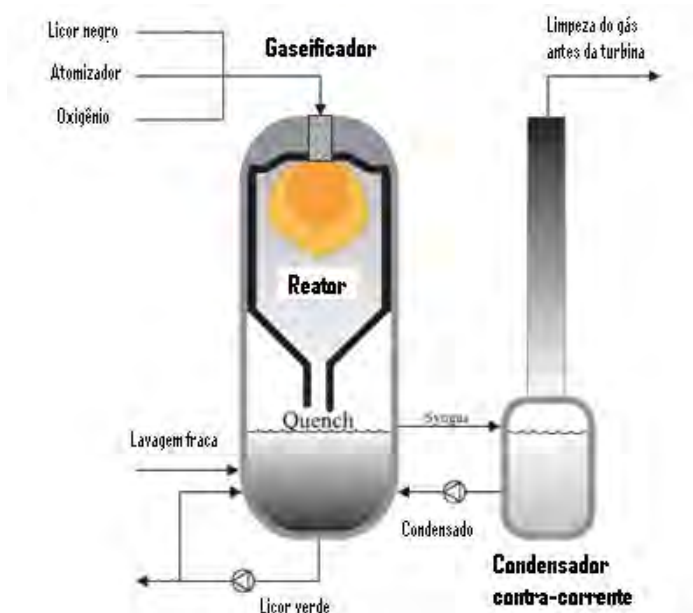


Figura 15 – Gaseificador pressurizado Chemrec BL (Black Liquor)
Fonte: Umeå University and Mid Swedish University (2005)

A configuração apresentada na Figura 16, adaptada de Larson et al. (2000), é empregada para a análise energética e exergética de cada equipamento e do sistema como um todo. A Tabela 6 apresenta os valores das condições termodinâmicas e de vazão dos fluxos representados na Figura 16 e utilizados na presente análise.

Na seqüência, serão aplicados volumes de controle sobre os principais componentes da configuração BLGCC em estudo visando realizar balanços de massa, energia e exergia; com isto, serão identificadas as irreversibilidades presentes em cada componente, assim como sua eficiência de segunda lei.

Figura 16 - Configuração básica de uma planta, com resultados de equilíbrio de massa e de amostra de calor geração térmica BLGCC por meio de insuflador de ar.

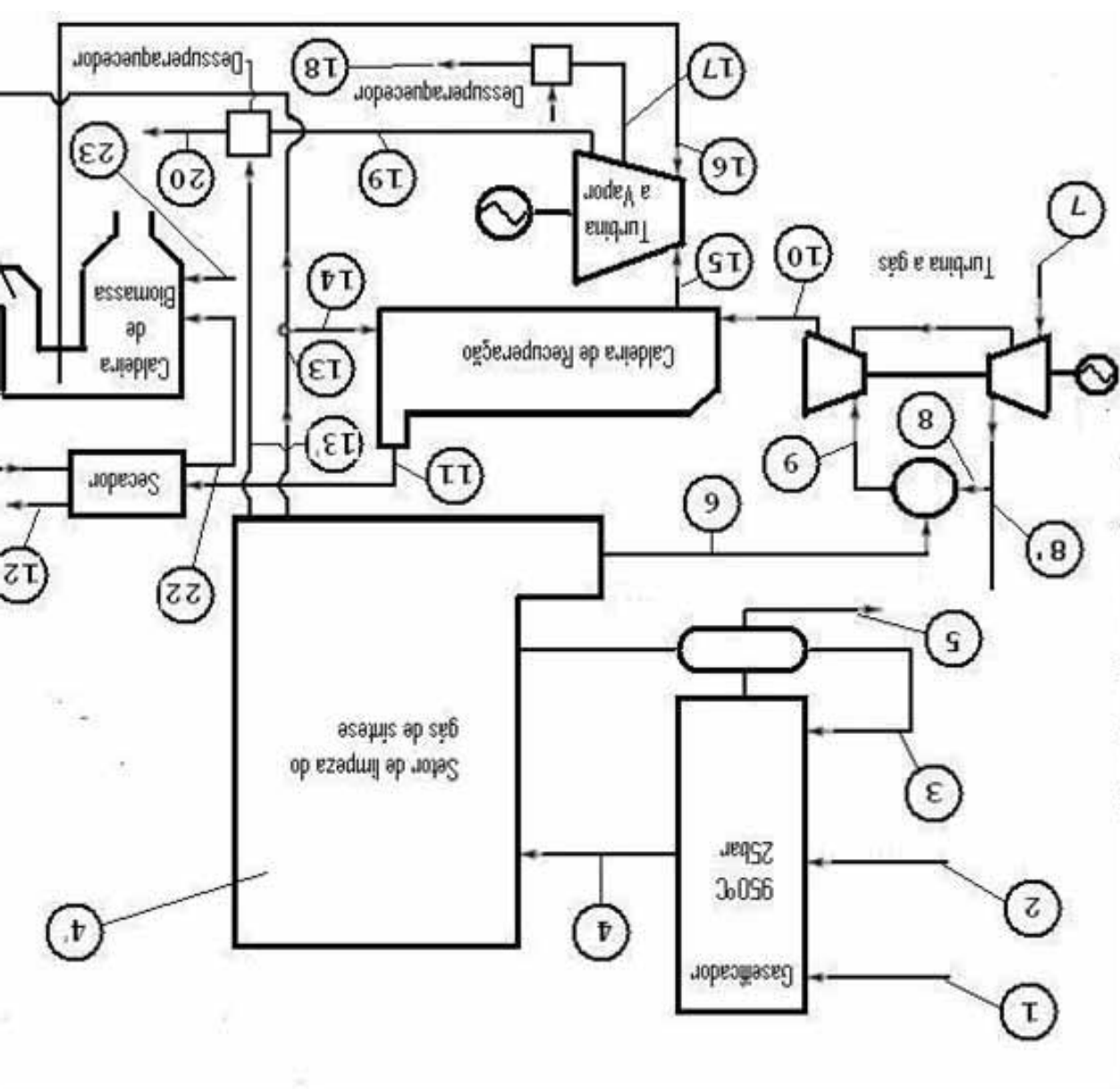


Tabela 6 - Referências à Figura 16

	Descrição	T(°C)	P(MPa)	$\dot{m}$ (kg/s)
1	licor negro (75% sólido seco)	115	2,50	35,2
2	injeção de ar (gaseificador)	390	2,73	50,5
3	condensado	156	2,95	48,1
4	gás de síntese	194	2,50	117
4'	perdas	-	-	-
5	licor verde (perdas)	194	2,50	17,6
6	gás de síntese limpo	130	2,31	62,3
7	entrada do compressor	15	0,101	190
8	entrada de ar na câmara de combustão	423	1,71	105
8'	ar para o compressor	423	1,71	50,7
9	entrada da turbina	1280	1,69	167,3
10	saída da turbina	585	0,104	202
11	saída dos gases para a atmosfera	147	0,101	202
12	chaminé	91,6	0,101	206
13	aquecedor de água	135	0,401	67,2
13'	Evaporador de baixa pressão	145	0,401	40,9
14	água aquecida	135	0,401	34,6
15	vapor	520	9,00	34,6
16	vapor	520	9,00	31,2
17	extração (10bar)	250	1,00	33,9
18	vapor para a fábrica (1,0 MPa)	190	1,00	36,0
19	extração (4bar)	161	0,40	31,2
20	vapor para a fábrica (0,4 MPa)	152	0,40	72,1
21	biomassa (teor de umidade 50%)	15	0,101	11,2
22	biomassa (teor de umidade 20%)	70	0,101	7,02
23	injeção de ar (caldeira de biomassa)	15	0,101	43,8
24	saída dos gases	183	0,101	50,8

Nota: o fluxo 4' compreende as perdas por passagem por equipamentos de evaporação, limpeza de gases, dentre outros, e seus valores não são contemplados no presente estudo.

6.3.1 Balanço energético e exergético de cada equipamento

6.3.1.1 Análise exergética do gaseificador

Será analisado um gaseificador do tipo leito fluidizado conforme Figura 17. Os valores referentes às entradas e saídas do gaseificador são apresentados na Tabela 7.

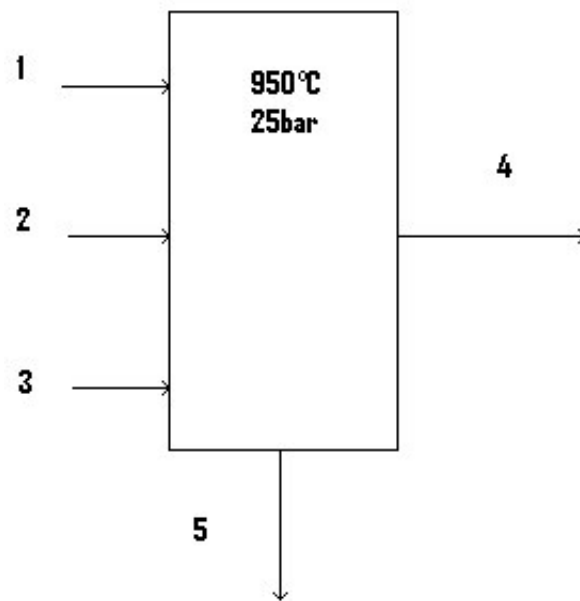


Figura 17 - Gaseificador de leito fluidizado

Tabela 7 - Propriedades das entradas e saídas do gaseificador de leito fluidizado (LARSON et al., 2000)

	Descrição	T(°C)	P(MPa)	$\dot{m}$ (kg/s)
1	licor negro	115	2,50	35,2
2	ar	390	2,73	50,5
3	condensado	156	2,94	48,9
4	gás de síntese	194	2,50	117,0
5	licor verde	194	2,50	17,6

a) Exergia do licor negro (fluxo 1): o cálculo da exergia do licor negro é realizado pelas correlações empíricas para combustíveis sólidos secos (KOTAS, 1985), pela relação (46) e pela equação (47).

$$\varphi = \frac{e^0}{PCI} \quad (46)$$

$$\varphi_{sec o} = \frac{1,0438 + 0,1882 \frac{H}{C} - 0,2509 \frac{O}{C} \left(1 + 0,7256 \frac{H}{C} \right) + 0,0383 \frac{N}{C}}{1 - 0,3035 \frac{O}{C}} \quad (47)$$

A equação (47) é válida para $0,667 < (O/C) < 2,667$, na qual H, C, O e N são as frações em massa, que são obtidos da Tabela 5.

$$\varphi_{sec o} = \frac{1,0438 + 0,1882 \frac{5}{45,3} - 0,2509 \frac{44}{45,3} \left(1 + 0,7256 \frac{5}{45,3} \right)}{1 - 0,3035 \frac{44}{45,3}} \Rightarrow \varphi_{sec o} = 1,1363$$

O poder calorífico inferior (PCI) foi obtido por meio da equação (48) (VERENUM et al, 2006), a partir do valor do PCS, de 18585 kJ/kg.

$$PCI = PCS - 2442 \frac{h}{100} 9,01 \quad (48)$$

Sendo: h=teor de hidrogênio (kg hidrogênio /kg comb) da Tabela 5, tem-se que:

$$PCI = 18585 - 2442 \frac{5}{100} 9,01 \Rightarrow PCI = 17485 \text{ kJ / kg}$$

$$e^0 = \varphi_{sec o} \cdot PCI \Rightarrow e^0 = 1,1363 \cdot 17485 \Rightarrow e^0 = 19869 \text{ kJ / kg}$$

$$ex = 17539 \text{ kJ / kg}$$

A exergia do licor negro pode então ser obtida, a partir dos dados da Tabela 7.

$$\dot{E}x_1 = \dot{m}_{ln} \cdot e^0 = 35,2 \cdot 19869 = 699378 \text{ kW}$$

b) Exergia do ar (fluxo 2): para o cálculo da exergia do ar emprega-se a equação (49) (KOTAS, 1985).

$$ex_{ar} = c_{p_{ar}} \cdot [(T - T_0) - T_0 \ln \frac{T}{T_0} + (\frac{\gamma - 1}{\gamma}) T_0 \ln \frac{P}{P_0}] \quad (49)$$

Da Tabela 5 tem-se, para o ar, que $\gamma = 1,4$; como estado de referência, a temperatura é assumida como $T_0 = 298K$ e a pressão $P_0 = 0,101MPa$. O calor específico do ar é calculado pela equação de Shieh e Fan (1982), equação (50), para a temperatura de entrada do ar a $T=390^\circ C=663 K$ obtida da Tabela 7.

$$c_{p_{ar}} = 1,04841 - 0,00038372T + \frac{9,45378}{10^7}T^2 - \frac{5,49031}{10^{10}}T^3 + \frac{7,92981}{10^{14}}T^4 \quad (50)$$

$$c_{p_{ar}} = 1,065 \text{ kJ / kgK}$$

$$ex_{ar} = 1,065 \cdot [(663 - 298) - 298 \ln \frac{663}{298} + (\frac{1,4 - 1}{1,4}) 298 \ln \frac{2,73}{0,101}]$$

$$ex_{ar} = 433,84 \text{ kJ / kg}$$

A exergia do ar, com os valores obtidos da Tabela 7.

$$\dot{Ex}_2 = \dot{m}_{ar} \cdot ex_{ar} = 50,5 \cdot 433,84 = 21908 \text{ kW}$$

c) Exergia do condensado (fluxo 3): a exergia do condensado é obtida por meio da definição expressa na equação (6).

Com os dados da Tabela 7, a entalpia e entropia são determinadas na temperatura de $T=156^\circ C$ e pressão $P= 2,94 MPa$, obtendo-se para o condensado, respectivamente:

$$h_c = 659,64 \text{ kJ/kg}$$

$$s_c = 1,8999 \text{ kJ/kgK}$$

Assumindo-se o estado de referência em $T_0=298K$, tem-se $h_0 = 104,9 \text{ kJ/kg}$ e $s_0 = 0,3672 \text{ kJ/kgK}$, calcula-se a exergia do condensado.

$$ex_c = (659,64 - 104,9) - 298 \cdot (1,8999 - 0,3672)$$

$$ex_c = 97,99 \text{ kJ / kg}$$

$$\dot{Ex}_3 = \dot{m}_c \cdot ex_c = 48,9 \cdot 97,99 = 4792 \text{ kW}$$

d) Exergia do gás de síntese (fluxo 4): para o cálculo da exergia do gás de síntese será usada a composição apresentada na Tabela 8 e PCI= 17485kJ/kg (vide APÊNDICE A para maiores detalhes).

Tabela 8 - Composição do gás de síntese que sai do gaseificador (APÊNDICE A)

Composição do gás	n_{i_1}	x_{i_2}	%vol $_{i_2}$
H ₂	0,2817	0,0666	6,74
CO	0,6786	0,1605	16,24
CO ₂	0,3214	0,0760	7,69
H ₂ O	0,8761	0,2072	20,97
CH ₄	0,00000735	$1,738 \cdot 10^{-6}$	0,00
SO ₂	0,0500	0,0118	0,00
N ₂	2,0203	0,4778	48,36
Total	4,22810735	1,0000	100,00

Um dos dados referentes a um dos componentes do gás de síntese, o metano (CH₄), não foi considerado na presente análise devido à sua pouca contribuição na composição do mesmo; o dióxido de enxofre (SO₂) não foi igualmente considerado devido à sua ação corrosiva nas lâminas da turbina a gás, admitindo-se que algum procedimento de retirada do mesmo seja previamente aplicado antes do seu emprego.

O cálculo da exergia do gás de síntese que sai do gaseificador é obtido pela soma das parcelas física e química, representada pelas equações (51) e (7). Os valores correspondentes para compor a Tabela 9 foram obtidos das Tabelas 7 e 8.

A exergia física é expressa pela equação (51) (BALESTIERI, 2002):

$$ex_g^F = \sum_{i=p} a_i (\bar{h}(T) - \bar{h}(T_0) - T_0 [\bar{s}(T) - \bar{s}(T_0) - \bar{R} \ln \frac{x_i \cdot P}{P_{00}}]) \quad (51)$$

com R =constante de cada gás

$$P = 2,5MPa, T = 467K, P_0 = 0,101MPa, T_0 = 298K$$

De igual modo, a exergia química é obtida através da equação (7) (KOTAS, 1985).

Tabela 9 - Propriedades do gás de síntese que sai do gaseificador, dados obtidos das Tabelas 7 e 8

	CO	CO_2	H_2	N_2	H_2O
a_i	0,6786	0,3214	0,2817	2,0203	0,8761
x_i	0,1624	0,0769	0,0674	0,4836	0,2097
$\bar{h}$ (kJ/kmol) T(467K)	13619,2	16220,5	13385,5	13606,9	15672,3
$\bar{h}$ (kJ/kmol) T_0	8669	9364	8468	8669	9904
$\bar{s}$ (kJ/kmolK) T(467K)	210,69	231,8	143,62	204,61	204,02
$\bar{s}$ (kJ/kmolK) T_0	197,54	213,69	130,57	191,50	188,72
$\bar{e}^Q$ (kJ/kmol)	269419	14175	235250	640	8635

Com os dados da Tabela 9 calculam-se a exergia física e a exergia química dos gases de exaustão do gaseificador.

$$\begin{aligned}
 ex_g^F = & 0,6786(13619,2 - 8669 - 298 \cdot [210,69 - 197,54 - 8,3144 \ln \frac{0,1624 \cdot 2,5}{0,101}]) + \\
 & + 0,3214(16220,5 - 9364 - 298 \cdot [231,8 - 213,69 - 8,3144 \ln \frac{0,0769 \cdot 2,5}{0,101}]) + \\
 & + 0,2817(13385,5 - 8468 - 298 \cdot [143,62 - 130,57 - 8,3144 \ln \frac{0,0674 \cdot 2,5}{0,101}]) + \\
 & + 2,0203(13606,9 - 8669 - 298 \cdot [204,61 - 191,5 - 8,3144 \ln \frac{0,4836 \cdot 2,5}{0,101}]) + \\
 & + 0,8761(15672,3 - 9904 - 298 \cdot [204,02 - 188,72 - 8,3144 \ln \frac{0,2097 \cdot 2,5}{0,101}])
 \end{aligned}$$

$$ex_g^F = 23811,21 \text{ kJ / kmol}$$

$$\begin{aligned}
 ex_g^Q = & 0,1624 \cdot 269419 + 0,0769 \cdot 14175 + 0,0674 \cdot 235250 + 0,4836 \cdot 640 + \\
 & + 0,2097 \cdot 8635 + 8,3144 \cdot 298(0,1624 \ln 0,1624 + 0,0769 \ln 0,0769 + \\
 & + 0,0674 \ln 0,0674 + 0,4836 \ln 0,4836 + 0,2097 \ln 0,2097)
 \end{aligned}$$

$$\bar{e}x_g^Q = 59467,13 \text{ kJ / kmol}$$

A massa molecular do gás de síntese pode então ser obtida:

$$\begin{aligned}
 M_g = \sum x_i \cdot M_i = & 0,1624 \cdot 28 + 0,0769 \cdot 44 + 0,0674 \cdot 2 + 0,4836 \cdot 28 + \\
 & + 0,2097 \cdot 18 = 25,381 (\text{kg / kmol})
 \end{aligned}$$

$$\dot{n}_g = \frac{\dot{m}_g}{M_g} = \frac{117 (\text{kg / s})}{25,381 (\text{kg / kmol})} = 4,61 \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

$$\dot{E}x_g^F = 23811,21 \cdot 4,61 = 109764 \text{ kW}$$

$$\dot{E}x_g^Q = 59467,13 \cdot 4,61 = 274128 \text{ kW}$$

Dessa forma, a exergia do gás de síntese resulta:

$$\dot{E}x_4 = 383892 \text{ kW}$$

e) Exergia do licor verde (fluxo 5): serão consideradas na parcela de perdas, portanto

$$\dot{E}x_5 = 0 \text{ kW}.$$

Irreversibilidade e eficiência exergética do gaseificador:

O cálculo da irreversibilidade do gaseificador é feito a partir da equação (9). Assim, a irreversibilidade do gaseificador será:

$$\dot{E}_d = 726078 - 383892 = 342186 \text{ kW}$$

A eficiência exergética do gaseificador, a partir da equação (10), será:

$$\eta_{II} = \frac{\dot{E}x_4 + \dot{E}x_5}{\dot{E}x_1 + \dot{E}x_2 + \dot{E}x_3}$$

$$\eta_{II} = \frac{383892 + 0}{699378 + 21908 + 4792}$$

$$\eta_{II} = 0,5287$$

6.3.1.2 Análise energética e exergética da turbina a gás

A análise da turbina a gás se baseará no esquema proposto na Figura 18, cujos parâmetros termodinâmicos encontram-se na Tabela 10.

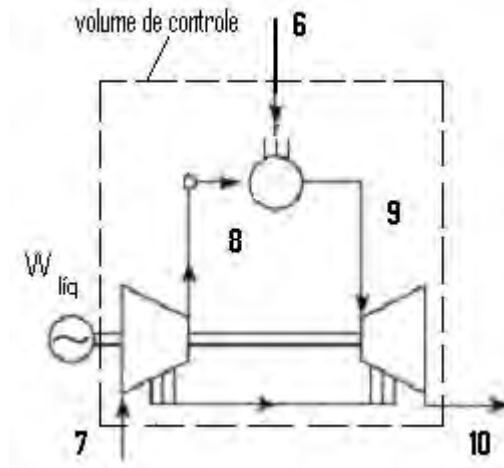
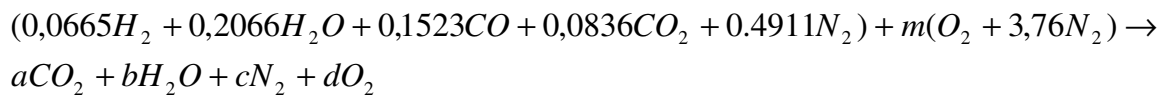


Figura 18 - Turbina a gás

Tabela 10 – Propriedades das entradas e saídas da turbina a gás

	Descrição	$\dot{m}(kg / s)$	$T(^{\circ}C)$	$P(MPa)$
6	Entrada do combustível	62,3	130	2,31
7	entrada de ar (15°C)	190	15	0,101
8	entrada de ar (423°C)	105	423	1,71
9	Saída do gás de combustão	167,3	1280	1,66
10	Saída do gás de exaustão	202	585	0,104

Foi determinada a seguinte composição do gás que sai da câmara de combustão, baseada na Tabela 8:



Com um excesso de ar de 70%, conforme valor de referência encontrado em Gallego (2004), apresenta-se na Tabela 11 os percentuais molares do gás de exaustão da câmara de combustão.

Tabela 11 - Composição do gás que sai da câmara de combustão

Composição do gás	n_{i3}	$\%vol_{i3}$
CO_2	0,23930	13,19
H_2O	0,27710	15,27
N_2	1,21804	67,11
O_2	0,08043	4,43
Total	1,81487	100,00

Análise energética da turbina a gás

Com os dados da Tabela 11 será calculado o calor específico do gás de exaustão, utilizam-se as equações de calor específico do dióxido de carbono, água (vapor), nitrogênio e oxigênio (PERRY e GREEN, 1999); será elaborada também uma expressão para caracterizar a variação do calor específico do gás de exaustão na turbina a gás em função de sua temperatura.

$$c_{p_g}(T) = \frac{0,1319}{44} \bar{c}_{pCO_2} + \frac{0,1527}{18} \bar{c}_{pH_2O} + \frac{0,6711}{28} \bar{c}_{pN_2} + \frac{0,0443}{32} \bar{c}_{pO_2} \quad (52)$$

na qual o numerador expressa o produto das frações molares de cada substância química pelo seu calor específico característico em base molar e o denominador refere-se às massas moleculares. Consideram-se os calores específicos de CO_2 , H_2O , N_2 e O_2 , respectivamente, aplicando-se a equação (52), tem-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned} c_{p_g}(T) = & \frac{0,1319}{44} (10,34 + 0,00274 \cdot T - \frac{195500}{T^2}) + \\ & + \frac{0,1527}{18} (8,22 + 0,00015 \cdot T + 0,00000134 \cdot T^2) + \\ & + \frac{0,6711}{28} (6,5 + 0,001 \cdot T) + \\ & + \frac{0,0443}{32} (8,27 + 0,000258 \cdot T - \frac{187700}{T^2}) \end{aligned}$$

Reduzindo-se a expressão acima e convertendo-a para o Sistema Internacional (S.I.), obtém-se a expressão (53):

$$c_{p_g}(T) = 1,121934 + 0,000142T + 4,759415 \cdot 10^{-8} T^2 - \frac{3541,63}{T^2} \left(\frac{kJ}{kg \cdot K} \right) \quad (53)$$

Com a temperatura do gás de exaustão na entrada da turbina, $T_9=1280^\circ\text{C}=1553\text{K}$, e com a temperatura do mesmo na saída da turbina, $T_{10}=585^\circ\text{C}=858\text{K}$, obtidos da Tabela 10, pode-se obter o calor específico médio do gás de combustão para a média das temperaturas aplicando-se a equação (53), conforme Zainal et al. (2001).

$$c_{p_g}(1205,5) = 1,359314 kJ / kgK$$

O calor específico médio do ar é calculado pela equação Shieh e Fan (1982), para a temperatura de entrada do ar na entrada do compressor, $T_7=15^\circ\text{C}=288\text{K}$ e com a temperatura de saída do compressor, $T_8=423^\circ\text{C}=696\text{K}$, obtidos da Tabela 10, para a média das temperaturas, aplicando-se a equação (50):

$$c_{p_{ar}}(492) = 1,02772 kJ / kgK$$

Dada a expressão de potência líquida na turbina a gás, conforme equação (54), com os dados da Tabela 10, o valor do calor específico médio do ar no compressor e o valor do calor específico médio do gás na turbina, e assumindo-se eficiência mecânica na turbina a gás de $\eta_m = 0,935$, calcula-se a potência líquida da mesma (vide ANEXO D para mais detalhes):

$$\dot{W}_{liq} = \dot{m}_g \cdot c_{p_g} \cdot (T_9 - T_{10}) - \frac{1}{\eta_m} \cdot c_{p_{ar}} \cdot \dot{m}_{ar} \cdot (T_8 - T_7) \quad (54)$$

$$\dot{W}_{liq} = 167,3 \cdot 1,359314 \cdot (1280 - 585) - \frac{1}{0,935} \cdot 1,02772 \cdot 190 \cdot (423 - 15)$$

$$\dot{W}_{liq} = 72845 kW$$

Para os dados disponíveis pode-se calcular a eficiência isentrópica do compressor e da turbina; os valores utilizados são obtidos da Tabela 10. Para o compressor admitiu-se $k=1,4$ para o ar (COHEN et al, 1987), $T_8=423^\circ\text{C}$, $T_7=15^\circ\text{C}$, $P_8=1,71\text{ MPa}$ e $P_7=0,101\text{ MPa}$, tem-se, conforme Figura 18 e utilizando-se a equação (55):

$$\frac{T_8}{T_7} = \left\{ 1 + \frac{1}{\eta_{cp}} \left[\left(\frac{P_8}{P_7} \right)^{\frac{k-1}{k}} - 1 \right] \right\} \quad (55)$$

$$\frac{P_8}{P_7} = \frac{1,71}{0,101} = 16,93$$

$$\frac{423+273}{15+273} = \left\{ 1 + \frac{1}{\eta_{cp}} \left[(16,93)^{\frac{0,4}{1,4}} - 1 \right] \right\} \Rightarrow \eta_{cp} = 0,8782$$

Para a turbina a gás, admitiu-se $k=1,333$ para o gás (COHEN et al, 1987), $T_9=1280^\circ\text{C}$, $T_{10}=585^\circ\text{C}$, $P_9=1,66\text{ MPa}$ e $P_{10}=0,104\text{ MPa}$, tem-se, conforme Figura 18 e utilizando-se a equação (56):

$$\frac{T_{10}}{T_9} = \left\{ 1 - \eta_{tg} \left[1 - \left(\frac{P_{10}}{P_9} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right] \right\} \quad (56)$$

$$\frac{P_{10}}{P_9} = \frac{0,104}{1,66} = 0,06265$$

$$\frac{585+273}{1280+273} = \left\{ 1 - \eta_{tg} \left[1 - (0,06265)^{\frac{0,333}{1,333}} \right] \right\} \Rightarrow \eta_{tg} = 0,8940$$

A eficiência da turbina a gás como um conjunto, de acordo com a 1ª lei da Termodinâmica, é dada pela equação (57).

$$\eta_I = \frac{\dot{W}_{lig}}{\dot{m}_{comb} \cdot PCI \cdot \eta_{cc}} \quad (57)$$

Sendo $\dot{m}_{comb} = 62,3 \text{ kg/s}$ a vazão de gás de síntese limpo que entra na câmara de combustão, foi adotada uma eficiência térmica da câmara de combustão $\eta_{cc} = 0,98$ (BALESTIERI, 2007) e $PCI = 2455 \text{ kJ/kg}$ o poder calorífico inferior do gás de síntese limpo (para maiores detalhes, vide APÊNDICE B).

$$\eta_I = \frac{72845}{62,3 \cdot 2455 \cdot 0,98} \Rightarrow \eta_I = 0,4861$$

O consumo específico de calor (*heat rate*) pode ser determinado pela expressão (58):

$$HR = \frac{3600}{\eta_I} \quad (58)$$

$$HR = \frac{3600}{0,4861} \Rightarrow HR = 7406 \frac{\text{kJ}}{\text{kWh}}$$

O consumo específico de combustível (*fuel rate*) pode ser determinado pela seguinte expressão (59):

$$FR = \frac{3600 \cdot \dot{m}_{comb}}{\dot{W}_{liq}} \quad (59)$$

$$FR = \frac{3600 \cdot 62,3}{72845} \Rightarrow FR = 3,08 \frac{\text{kg}}{\text{kWh}}$$

Análise exergética da turbina a gás

a) Exergia do gás de síntese limpo que entra na câmara de combustão (fluxo 6): o cálculo da exergia do gás de síntese limpo que entra na câmara de combustão à temperatura de $T=130^{\circ}\text{C}=403\text{K}$ coletada na Tabela 10 é obtida pela soma das parcelas física e química, representada pelas equações (51) e (7). Os valores correspondentes são obtidos da Tabela 12: $P = 2,31\text{MPa}$, $T = 403\text{K}$, $P_0 = 0,101\text{MPa}$, $T_0 = 298\text{K}$.

Tabela 12 - Propriedades do gás de síntese limpo que entra na câmara de combustão, dados obtidos da Tabela 8.

	CO	CO_2	H_2	N_2	H_2O
a_i	0,6786	0,3214	0,2817	2,0203	0,8761
x_i	0,1624	0,0769	0,0674	0,4836	0,2097
$\bar{h}$ (kJ/kmol) T(403K)	11732,2	13495,5	11513,6	11727,6	13458,9
$\bar{h}$ (kJ/kmol) T_0	8669	9364	8468	8669	9904
$\bar{s}$ (kJ/kmolK) T(403K)	206,3425	225,5325	139,32	200,29	198,93
$\bar{s}$ (kJ/kmolK) T_0	197,54	213,69	130,57	191,50	188,72
$\bar{e}^Q$ (kJ/kmol)	269419	14175	235250	640	8635

Com os dados da Tabela 12 calculam-se a exergia física e a exergia química do gás de síntese limpo.

$$\begin{aligned}
 ex_g^F = & 0,6786(11732,2 - 8669 - 298 \cdot [206,3425 - 197,54 - 8,3144 \ln \frac{0,1624 \cdot 2,31}{0,101}]) + \\
 & + 0,3214(13495,5 - 9364 - 298 \cdot [225,5325 - 213,69 - 8,3144 \ln \frac{0,0769 \cdot 2,31}{0,101}]) + \\
 & + 0,2817(11513,6 - 8468 - 298 \cdot [139,32 - 130,57 - 8,3144 \ln \frac{0,0674 \cdot 2,31}{0,101}]) + \\
 & + 2,0203(11727,6 - 8669 - 298 \cdot [200,29 - 191,5 - 8,3144 \ln \frac{0,4836 \cdot 2,31}{0,101}]) + \\
 & + 0,8761(13458,9 - 9904 - 298 \cdot [198,93 - 188,72 - 8,3144 \ln \frac{0,2097 \cdot 2,31}{0,101}])
 \end{aligned}$$

$$ex_g^F = 20343,6 \text{ kJ / kmol}$$

$$\begin{aligned}
 ex_g^Q = & 0,1624 \cdot 269419 + 0,0769 \cdot 14175 + 0,0674 \cdot 235250 + 0,4836 \cdot 640 + \\
 & + 0,2097 \cdot 8635 + 8,3144 \cdot 298(0,1624 \ln 0,1624 + 0,0769 \ln 0,0769 + \\
 & + 0,0674 \ln 0,0674 + 0,4836 \ln 0,4836 + 0,2097 \ln 0,2097)
 \end{aligned}$$

$$\bar{e}x_g^Q = 59467,13 \text{ kJ / kmol}$$

A massa molecular do gás de síntese limpo é então obtida:

$$M_g = \sum x_i \cdot M_i = 0,1624 \cdot 28 + 0,0769 \cdot 44 + 0,0674 \cdot 2 + 0,4836 \cdot 28 + 0,2097 \cdot 18 = 25,381(kg / kmol)$$

$$\dot{n}_g = \frac{\dot{m}_g}{M_g} = \frac{62,3(kg / s)}{25,381(kg / kmol)} = 2,4546(\frac{kmol}{s})$$

$$\dot{E}x_g^F = 20343,6 \cdot 2,4546 = 49935,12kW$$

$$\dot{E}x_g^Q = 59467,13 \cdot 2,4546 = 145967,6kW$$

Desse modo, obtém-se a exergia total do gás de síntese limpo que entra na câmara de combustão:

$$\dot{E}x_6 = 195903kW$$

b) Exergia do ar de entrada no compressor (fluxo 7): a exergia do ar na entrada do compressor é obtido pelo emprego da equação (49).

Da Tabela 10 se obtém os dados para o ar; $\gamma = 1,4$; como estado referência a temperatura $T_0 = 298K$, pressão $P_0 = 0,101MPa$. O calor específico do ar no compressor, $T = 15^\circ C = 288K$, já calculado, tem por valor $c_{p_{ar}} = 1,003742kJ / kgK$.

$$ex_{ar} = 1,003742[(288 - 298) - 298 \ln \frac{288}{298} + (\frac{1,4 - 1}{1,4})298 \ln \frac{0,101}{0,101}]$$

$$ex_{ar} = 0,1723kJ / kg$$

Desse modo, a exergia do ar, a partir dos valores obtidos da Tabela 10, pode ser calculada.

$$\dot{E}x_7 = \dot{m}_{ar} \cdot ex_{ar} = 190 \cdot 0,1723 = 32,73kW$$

c) Exergia do gás que sai da turbina a gás (fluxo 10): o cálculo da exergia do gás que sai da turbina a gás à temperatura de $T = 858K$ coletada da Tabela 10 é obtido pela soma das parcelas física e química, representada pelas equações (51) e (7) assumindo-se $P = 0,104MPa$, $T = 858K$, $P_{00} = 0,101MPa$, $T_0 = 298K$

Com os dados da Tabela 13, calculam-se a exergia física e a exergia química dos gases de exaustão da turbina a gás.

Tabela 13 - Propriedades do gás de exaustão da turbina a gás, dados obtidos da Tabela 11.

	CO_2	H_2O	N_2	O_2
a_i	0,23930	0,27710	1,21804	0,08043
x_i	0,1319	0,1527	0,6711	0,0443
$\bar{h}$ (kJ/kmol) T(858K)	35191,4	30161,2	25546,4	26490,8
$\bar{h}$ (kJ/kmol) T_0	9364	9904	8669	8682
$\bar{s}$ (kJ/kmolK) T(858K)	261,04	226,43	223,12	238,184
$\bar{s}$ (kJ/kmolK) T_0	213,69	188,72	191,50	205,033
$\bar{e}^o$ (kJ/kmol)	14175	8635	640	3950

$$\begin{aligned}
 ex_g^F = & 0,2393(35191,4 - 9364 - 298[261,04 - 213,69 - 8,3144 \ln \frac{0,1319 \cdot 0,104}{0,101}]) + \\
 & + 0,2771(30161,2 - 9904 - 298[226,43 - 188,72 - 8,3144 \ln \frac{0,1527 \cdot 0,104}{0,101}]) + \\
 & + 1,21804(25546,4 - 8669 - 298[223,12 - 191,5 - 8,3144 \ln \frac{0,6711 \cdot 0,104}{0,101}]) + \\
 & + 0,08043(26490,8 - 8682 - 298[238,184 - 205,033 - 8,3144 \ln \frac{0,0443 \cdot 0,104}{0,101}]) +
 \end{aligned}$$

$$ex_g^F = 10836,6 \text{ kJ / kmol}$$

$$\begin{aligned}
 ex_g^Q = & 0,1319 \cdot 14175 + 0,1527 \cdot 8635 + 0,6711 \cdot 640 + \\
 & + 0,0443 \cdot 3950 + 8,3144 \cdot 298(0,1319 \ln 0,1319 + 0,1527 \ln 0,1527 + \\
 & + 0,6711 \ln 0,6711 + 0,0443 \ln 0,0443)
 \end{aligned}$$

$$ex_g^Q = 1414,43 \text{ kJ / kmol}$$

A massa molecular do gás que sai da turbina a gás é calculado como:

$$M_g = \sum x_i \cdot M_i = 0,1319 \cdot 44 + 0,1527 \cdot 18 + 0,6711 \cdot 28 + 0,0443 \cdot 32 = 28,7606 (\text{kg / kmol})$$

$$\dot{n}_g = \frac{\dot{m}_g}{M_g} = \frac{202 (\text{kg / s})}{28,7606 (\text{kg / kmol})} = 7,0235 \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

$$\dot{E}x_g^F = 10836,6 \cdot 7,0235 = 76110,88 kW$$

$$\dot{E}x_g^Q = 1414,43 \cdot 7,0235 = 9934,21 kW$$

A exergia total do gás que sai da turbina a gás será:

$$\dot{E}x_{10} = 86045 kW$$

Irreversibilidade e eficiência exergética da turbina a gás:

O cálculo da irreversibilidade da turbina a gás é feito a partir da equação (9). Assim, a irreversibilidade da turbina a gás será:

$$\dot{E}_d = 195936 - 158890 = 37046 kW$$

A eficiência exergética da turbina a gás, a partir da equação (10), será:

$$\eta_{II} = \frac{\dot{E}x_{10} + \dot{W}_{liq}}{\dot{E}x_6 + \dot{E}x_7}$$

$$\eta_{II} = \frac{86045 + 72845}{195903 + 32,73}$$

$$\eta_{II} = 0,8109$$

6.3.1.3 Análise energética e exergética da caldeira de recuperação de calor

Será analisada uma caldeira de recuperação de calor conforme Figura 19. Os valores referentes às entradas e saídas da caldeira de recuperação de calor são apresentados na Tabela 14.

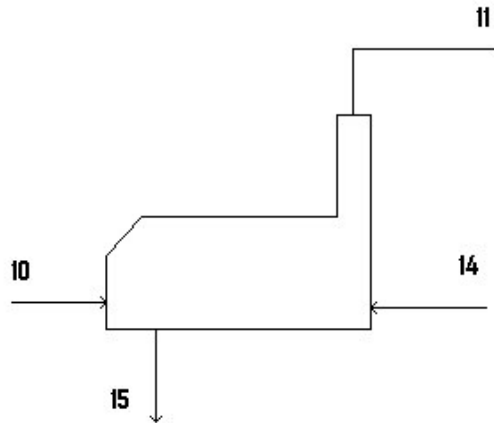


Figura 19 - Caldeira de recuperação de calor

Tabela 14: Propriedades das entradas e saídas da caldeira de recuperação de calor

	Descrição	T(°C)	P(MPa)	$\dot{m}$ (kg/s)
10	gás	585	0,104	202,0
11	fumos	147	0,101	202,0
14	água aquecida	135	0,401	34,6
15	vapor	520	9,000	34,6

Análise energética da caldeira de recuperação de calor

Tomando como base os valores referentes da Tabela 14 e da entalpia e entropia calculados da Tabela 15, tem-se:

Tabela 15 - Propriedades de entrada e saída de entalpia e entropia na caldeira de recuperação de calor e do estado de referência.

Descrição	Entalpia (kJ/kg)	Entropia (kJ/kgK)
entrada ($T_{14}=135^{\circ}\text{C}$)	567,7	1,687
saída ($T_{15}=520^{\circ}\text{C}$)	3436	6,722
referência (T_0)	104,9	0,3672

Cálculo da eficiência da caldeira de recuperação de calor, equação (60):

$$\eta_{CR} \cdot \dot{m}_g \cdot c_{p_g} \cdot \Delta T = \dot{m}_v \cdot \Delta h \quad (60)$$

$$\eta_{CR} \cdot \dot{m}_g \cdot c_{p_g} \cdot (T_{10} - T_9) = \dot{m}_v \cdot (h_{15} - h_{14})$$

Para a temperatura de entrada do gás obtida da Tabela 14, $T=585^\circ\text{C}=858\text{K}$, o calor específico do gás em questão é calculado pela equação (53), sendo o valor do mesmo: $c_{p_g}(858) = 1,27362 \text{ kJ / kgK}$

$$\eta_{CR} = \frac{34,6 \cdot (3436 - 567,7)}{202 \cdot 1,27362 \cdot (585 - 147)} \Rightarrow \eta_{CR} = 0,88$$

Análise exergética da caldeira de recuperação de calor

- a) **Exergia do gás de entrada na caldeira de recuperação de calor (fluxo 10):** é o mesmo valor calculado para a saída da turbina a gás, tem-se que:
- $$\dot{Ex}_{10} = 86045 \text{ kW}$$
- b) **Exergia do gás de saída na caldeira de recuperação de calor (fluxo 11):** com os dados da Tabela 16, calculam-se a exergia física e a exergia química dos gases que saem da caldeira de recuperação de calor.

Tabela 16 - Propriedades do gás que sai da caldeira de recuperação de calor, dados obtidos da Tabelas 11 e 14.

	CO_2	H_2O	N_2	O_2
a_i	0,23930	0,27710	1,21804	0,08043
x_i	0,1319	0,1527	0,6711	0,0443
$\bar{h}$ (kJ/kmol) T(420K)	14206	14043	12225	12314
$\bar{h}$ (kJ/kmol) T_0	9364	9904	8669	8682
$\bar{s}$ (kJ/kmolK) T(420K)	227,258	200,35	201,499	215,241
$\bar{s}$ (kJ/kmolK) T_0	213,69	188,72	191,50	205,033
$\bar{e}^o$ (kJ/kmol)	14175	8635	640	3950

A exergia do gás que sai da caldeira de recuperação de calor com valores obtidos da Tabela 14 à temperatura de $T = 147^\circ\text{C} = 420\text{K}$ é obtida pela soma das parcelas física e química, representada pelas equações (51) e (7) a partir das seguintes condições: $P = 0,101 \text{ MPa}$, $T = 420\text{K}$, $P_{00} = 0,101 \text{ MPa}$, $T_0 = 298\text{K}$.

Com os dados da Tabela 16 calculam-se a exergia física em valor absoluto e a exergia química:

$$\begin{aligned}
 ex_g^F = & 0,2393(14206 - 9364 - 298[227,258 - 213,69 - 8,3144 \ln \frac{0,1319 \cdot 0,101}{0,101}]) + \\
 & + 0,2771(14043 - 9904 - 298[200,35 - 188,72 - 8,3144 \ln \frac{0,1527 \cdot 0,101}{0,101}]) + \\
 & + 1,21804(12225 - 8669 - 298[201,499 - 191,5 - 8,3144 \ln \frac{0,6711 \cdot 0,101}{0,101}]) + \\
 & + 0,08043(12314 - 8682 - 298[238,184 - 205,033 - 8,3144 \ln \frac{0,0443 \cdot 0,101}{0,101}]) +
 \end{aligned}$$

$$ex_g^F = 3188,99 \text{ kJ} / \text{kmol}$$

A exergia química é a mesma do gás que sai da turbina a gás, anteriormente calculada, isto é, $ex_g^Q = 1414,43 \text{ kJ} / \text{kmol}$.

A massa molecular do gás que sai da turbina a gás também é a mesma:

$$M_g = \sum x_i \cdot M_i = 0,1319 \cdot 44 + 0,1527 \cdot 18 + 0,6711 \cdot 28 + 0,0443 \cdot 32 = 28,7606 (\text{kg} / \text{kmol})$$

$$\dot{n}_g = \frac{\dot{m}_g}{M_g} = \frac{202 (\text{kg} / \text{s})}{28,7606 (\text{kg} / \text{kmol})} = 7,0235 \frac{\text{kmol}}{\text{s}}$$

Desse modo, a exergia física será:

$$\dot{Ex}_g^F = 3188,99 \cdot 7,0235 = 22397,85 \text{ kW}$$

A exergia química também é a mesma:

$$\dot{Ex}_g^Q = 9934,21 \text{ kW}$$

Assim, a exergia total do gás que sai da caldeira de recuperação de calor será:

$$\dot{Ex}_{g_s} = 32332 \text{ kW}$$

c) Exergia de entrada da água aquecida (fluxo 14): para o estado 14 e com os dados obtidos da Tabela 15, a partir da equação (6), tem-se:

$$ex_{14} = (567,7 - 104,9) - 298(1,687 - 0,3672)$$

$$ex_{14} = 69,50 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{E}_{14} = \dot{m}_3 \cdot ex_3 = 34,6 \cdot 69,50 = 2405 \text{ kW}$$

d) Exergia de saída do vapor (fluxo 15): para o estado 15 e com os dados obtidos da Tabela 15, a partir da equação (6), tem-se:

$$ex_{15} = (3436 - 104,9) - 298(6,722 - 0,3672)$$

$$ex_{15} = 1437,37 \text{ kJ/kg}$$

$$\dot{E}_{15} = \dot{m}_{15} \cdot ex_{15} = 34,6 \cdot 1437,37 = 49733 \text{ kW}$$

Irreversibilidade e eficiência exergética da caldeira de recuperação de calor:

O cálculo da irreversibilidade da caldeira de recuperação de calor é feito a partir da equação (9). Assim, a irreversibilidade da caldeira de recuperação de calor será:

$$\dot{E}_d = 88450 - 82065 = 6385 \text{ kW}$$

A eficiência exergética da caldeira de recuperação de calor, a partir da equação (10), será:

$$\eta_{II} = \frac{\dot{E}_{x_{11}} + \dot{E}_{x_{15}}}{\dot{E}_{x_{10}} + \dot{E}_{x_{14}}} \Rightarrow$$

$$\eta_{II} = \frac{32332 + 49733}{86045 + 2405} \Rightarrow \eta_{II} = 0,9278$$

6.3.1.4 Análise energética e exergética da turbina a vapor

Análise energética da turbina a vapor

Com os dados da Tabela 17, calcula-se a potência na turbina a vapor pela primeira lei da termodinâmica em regime permanente a partir da equação (3), de acordo com a Figura 20.

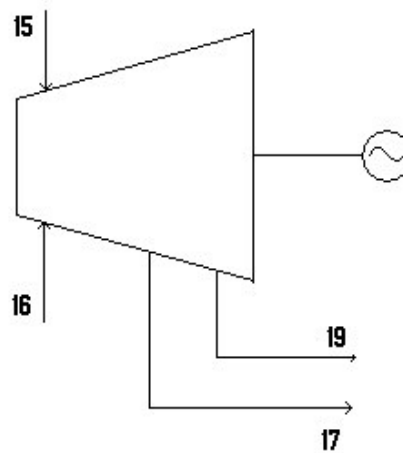


Figura 20 - Turbina a vapor

Tabela 17 - Propriedades das entradas e saídas da turbina a vapor

	Descrição	$\dot{m}(kg / s)$	$T(^{\circ}C)$	$P(MPa)$	$h(kJ/kg)$	$s(kJ/kgK)$
15	vapor (caldeira de recuperação)	34,6	520,0	9,0	3436	6,722
16	vapor (caldeira de biomassa)	31,2	520,0	9,0	3436	6,722
17	extração a 1,0 MPa	33,9	250,0	1,0	2943	6,925
19	extração a 0,4 MPa	31,2	161,0	0,4	2777	6,987

$$65,8 \cdot 3436 = 33,9 \cdot 2943 + 31,2 \cdot 2777 + \dot{W}_T$$

$$\dot{W}_T = 39679 kW$$

A eficiência isentrópica da turbina a vapor será calculada com os dados da Tabela 18 e pela equação (61):

Tabela 18 - Propriedades da entradas e saídas da turbina a vapor para o estado isentrópico.

	Descrição	$\dot{m}(kg / s)$	$T(^{\circ}C)$	$P(MPa)$	$h_{iso} (kJ/kg)$	$s_{iso} (kJ/kgK)$
15	vapor (caldeira de recuperação)	34,6	520,0	9,0	3436	6,722
16	vapor (caldeira de biomassa)	31,2	520,0	9,0	3436	6,722
17	extração a 1,0 MPa	33,9	205,7	1,0	2841	6,722
19	extração a 0,4 MPa	31,2	143,6	0,4	2666	6,722

$$\eta_{TV_{iso}} = \frac{\Sigma \dot{m}_e h_e - \Sigma \dot{m}_s h_s}{(\Sigma \dot{m}_e h_e)_{iso} - (\Sigma \dot{m}_s h_s)_{iso}} \quad (61)$$

$$\eta_{TV_{iso}} = \frac{65,8 \cdot 3436 - 33,9 \cdot 2943 - 31,2 \cdot 2777}{65,8 \cdot 3436 - 33,9 \cdot 2841 - 31,2 \cdot 2666} = \frac{39678,7}{46599,7} = 0,8515$$

Análise exergética da turbina a vapor

a) Exergia de entrada do vapor na turbina a vapor (fluxo 15 e fluxo 16): para os fluxos 15 e 16 e com os dados obtidos da Tabela 18, a partir da equação (6) tem-se:

$$ex_e = (3436 - 104,9) - 298(6,722 - 0,3672)$$

$$ex_e = 1437,4 kJ / kgK$$

$$\dot{Ex}_e = \dot{m}_e \cdot ex_e = 65,8 \cdot 1437,4 = 94579 kW$$

b) Exergias de saída do vapor (fluxo 17 e fluxo 19)

b1) Para o fluxo 17 e com os dados da Tabela 18, a partir da equação (6), tem-se:

$$ex_{17} = (2943 - 104,9) - 298(6,925 - 0,3672)$$

$$ex_{17} = 883,9 kJ / kg$$

$$\dot{E}x_{17} = \dot{m}_{17} \cdot ex_{17} = 33,9 \cdot 883,9 = 29963 kW$$

b2) Para o fluxo 19 e com os dados da Tabela 18, a partir da equação (6), tem-se:

$$ex_{19} = (2777 - 104,9) - 298(6,987 - 0,3672)$$

$$ex_{19} = 699,4 kJ/kg$$

$$\dot{E}x_{19} = \dot{m}_{19} \cdot ex_{19} = 31,2 \cdot 699,4 = 21821 kW$$

Irreversibilidade e eficiência exergética da turbina a vapor:

O cálculo da irreversibilidade da turbina a vapor é feito a partir da equação (9). Assim, a irreversibilidade da turbina a vapor será:

$$\dot{E}_d = 94579 - 91463 = 3116 kW$$

A eficiência exergética da turbina a vapor, a partir da equação (10), será:

$$\eta_{II} = \frac{\dot{E}x_{17} + \dot{E}x_{19} + \dot{W}_T}{\dot{E}x_e}$$

$$\eta_{II} = \frac{29963 + 21821 + 39679}{94579}$$

$$\eta_{II} = 0,9671$$

6.4 DISCUSSÃO

A análise de um ciclo combinado integrado de gaseificação de licor negro com ar insuflado aqui descrito foi desenvolvida considerando o esquema proposto por Larson et al. (2000); porém, como os autores não apresentam a formulação usada para desenvolver seu cálculo, e também alguns parâmetros importantes não são fornecidos, foi estruturada uma sequência de cálculos para reproduzir a modelagem de cada unidade do sistema de cogeração proposto.

Alguns dos valores obtidos não foram reproduzidos completamente, quando comparados à apresentada na referência anterior, porque as composições de licor negro, não disponível, foi adotada a partir da literatura, bem como o licor verde não foi considerado devido à dificuldade de se encontrar sua composição na literatura; porém, a modelagem foi validada e está apresentando valores adequados da análise energética e exérgica. Apresentam-se os dados finais para a eficiência exérgica e a irreversibilidade para cada equipamento do sistema de cogeração proposto, Tabela 19.

Tabela 19 – Eficiência exérgica e irreversibilidade para o esquema proposto na Figura 16

Descrição dos componentes	η_{II} (%)	$\dot{E}_d$ (kW)
gaseificador	52,87	342186
turbina a gás	81,09	37046
caldeira de recuperação de vapor	92,78	6385
turbina a vapor	96,71	3116

Os resultados anteriores não combinam exatamente com aqueles obtidos por Gallego (2004). Deve ser notado, no entanto, que várias diferenças estão presentes: Larson et al. (2000) e Gallego (2004) obtiveram uma composição de licor negro específica que é diferente da que foi aqui considerada; algumas outras propriedades termodinâmicas diferem, como as eficiências dos componentes, e isto se revelou decisivo para os resultados obtidos.

7 CONCLUSÕES E PROPOSIÇÃO DE TRABALHOS FUTUROS

A gaseificação do licor negro tem se mostrado promissora para o setor de papel e celulose; no entanto, devido à necessidade que as empresas produtoras de celulose ainda demonstram em relação à caldeira de recuperação química “Tomlinson” por conta da recuperação da matéria prima do processo, faz-se necessário que a integração de sistemas de gaseificação contemple adequadamente este fato.

Como as caldeiras de recuperação química contam com baixo rendimento térmico e em algum momento de sua vida útil terão de ser trocadas, o desenvolvimento de tecnologias alternativas que a substituam assume relevância. Além disso, a produção de um combustível derivado de biomassa, com características ambientais favoráveis e passível de ser queimado em um ciclo térmico de maior eficiência térmica, é um diferencial que faz da gaseificação de licor negro um tema importante para pesquisas.

O objetivo deste trabalho foi estruturar um conjunto de equações que permitisse a modelagem de gaseificação do licor negro de modo a que tal energético pudesse ser integrado à modelagem energética e exergética de ciclos combinados.

Na análise exergética que foi realizada identificou-se uma razoável irreversibilidade no gaseificador, de acordo com o valor obtido, que pode ser explicado pelo fato de os sistemas de conversão energética de combustíveis e de troca térmica serem aqueles com maiores taxas de destruição da exergia; desse modo, a estruturação de pesquisas voltadas à melhoria tecnológica dos processos de conversão energética (pirólise, gaseificação, incineração, combustão), bem como as formas de transmissão de calor no interior de sistemas térmicos (melhoria de materiais, arranjos de tubos, processos de convecção forçada externa, dentre outros) devem fazer parte da política de pesquisa e desenvolvimento tanto no setor público quanto no setor privado.

A opção pela geração de excedentes de energia elétrica exige concepções tecnológicas mais avançadas, que permitam um melhor aproveitamento energético do combustível. O potencial de cogeração do setor de celulose e papel apenas deverá ser concretizado em sua plenitude na medida em que melhorias tecnológicas puderem ser

implementadas, aumentando a disponibilidade de excedentes elétricos comercializáveis com custos compatíveis com os preços praticados no mercado.

O licor negro e a gaseificação de biomassa são as plataformas de tecnologia fundamentais para a realização da biorrefinaria de floresta do futuro. Uma contribuição importante seria a redução da depleção de reservas de petróleo e gás natural, redução nas emissões, maior confiabilidade na energia elétrica presente nos sistemas elétricos institucionais e desenvolvimento econômico rural.

Para futuros trabalhos, propõe-se que sejam desenvolvidos estudos baseando-se no aproveitamento de tecnologias de produção de líquidos pela via dos processos Fischer-Tropsch (FT, principalmente de uma mistura de hidrocarbonetos de cadeia reta, olefinas e parafinas que lembra um petróleo cru semi-refinado), éter dimetil (DME, um substituto do propano ou combustível de motor diesel) e mistura de alcoóis (MA, uma mistura de etanol e alcoóis superiores, é um potencial substituto da gasolina) em biorrefinarias, conceito que vem surgindo mais recentemente, como propõe Larson et al. (2007) em seus estudos para a geração de combustíveis para veículos automotores em substituição aos combustíveis de origem fóssil. Sugere-se, também, que as estruturas de gaseificação e geração de energia em ciclos combinados BLGCC sejam modeladas em softwares comerciais, como o IPSE MDK e PRO (respectivamente, para composição de novos componentes e para sua avaliação energética em ciclos térmicos).

REFERÊNCIAS

BEN – **Balanco Energético Nacional**. Prancha 15.35-Matriz 27 x 47-Ano 2004. Disponível em: http://www.mme.gov.br/site/menu/select_main_menu_item.do?channelId=1432&pageId=4060. Acesso em: 24/04/2006.

BABU, B. V.; SHETH P. N. **Modeling and simulation of downdraft biomass Gasifier**, Proceedings of International Symposium & 57th Annual Session of IChE in association with AIChE (CHEMCON-2004), Mumbai, December 27-30, 2004.

BALESTIERI, J. A. P. **Cogeração: Geração combinada de eletricidade e calor**. Editora UFSC, Florianópolis - SC, 2002, 279p.

BALESTIERI, J. A. P. **Máquinas térmicas**. Apontamentos de aula do curso de Engenharia Mecânica. Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá – UNESP – FEG, 2007.

BERGLIN, N.; BERNTSSON, T. **CHP in the pulp industry using black liquor gasification: thermodynamic analysis**. Applied Thermal Engineering, v.18, n. 11, p.947-961, 1998.

CARVALHO JÚNIOR, J. A.; McQUAY, M. Q. **Princípios de combustão aplicada**. Editora UFSC, Florianópolis - SC, 2007, 176p.

CENBIOS, **Estado da arte da gaseificação – Comparação entre tecnologias de gaseificação de biomassa existentes no Brasil e no exterior e formação de recursos humanos da região norte**. Convênio FINEP/CETERNEG 23.01.0695.00

COELHO, S. T. **Mecanismos para implementação da cogeração de eletricidade a partir de biomassa. Um modelo para o Estado de São Paulo**. São Paulo, 1999. 278p. Tese (Doutorado) - Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo. Disponível em: <http://www.iee.usp.br/biblioteca/producao/1999/teses/Suani.pdf>. Acesso em: 14/07/2007.

COHEN, H.; SARAVANAMUTTOO, H. I. H. **Gas turbine theory**. England: Longman Society & Technical, 1987.

CONSONNI, S.; LARSON, E. D.; KREUTZ, T. G.; BERGIN, N. **Black liquor gasifier/gas turbine cogeneration**. Asme Journal of Engineering for Gas Turbine and Power, v.120, n. 3, p. 442-449, 1998.

DIAS, R. A.; BALESTIERI, J.A.P. **Energetic and exergetic analysis in a firewood boiler**. Revista de Ciência e Tecnologia Vol. 12 nº 23 pp 15-24, 2003.

GALLEGO, A. G. **Modelagem computacional e análise termodinâmica de sistemas de geração de potência utilizando gaseificação de licor negro**. Tese de Doutorado, Campinas, FEM/UNICAMP, 2004.

GORDON, S.; McBRIDE, B. J.; **Computer program for calculations of complex chemical equilibrium compositions, rocket performance, incident and reflected shocks and Chapman – Jouguet detonations**. Washington: NASA SP – 273, 1971.

GROSSMANN, H.; SALMÉN, L. **Exploration of new scientific ideas for significant electricity savings in mechanical upgrading of pulp fibres for papermaking**. Applied Thermal Engineering, v. 17, n. 8-10, p. 947-954, 1997.

JENKINS, B.M.; BAXTER, L.L.; MILES, JR T.R.; MILES, T.R. **Combustion properties of biomass**. Fuel Processing Technology, v.54 p 17-46, 1998.

KOTAS, T. J. **Exergy method of thermal plant analysis**. Essex: Butterworths, 1985.

LARSON, E. D.; MCDONALD, G. W.; YANG, W.; FREDERICK, W. M. J.; IISA, K.; KREUTZ, T. G.; MALCOLM, E. W.; BROWN, C. A. **A cost–benefit assessment of BLGCC technology**, Tappi Journal June, vol. 83 no. 6, p. 2-16, 2000.

LARSON, E. D.; CONSONNI, S.; KATOFISKY, R. E.; IISA, K.; FREDERICK JR., W. J. **Gasification-based biorefining at kraft pulp and paper mills in the United States** International Chemical Recovery Conference 29 May – 1 June 2007, Quebec City, Canada.

LINGO7 - users guide manual. Disponível em: <http://www.lindo.com/>. Acessado em 20 Abr 2007.

MARTINS et al. **Celulose e Papel**. Pelotas, Escola de Ciências Econômico-Empresariais, Universidade Católica de Pelotas
<http://antares.ucpel.tche.br/itepa/informes2/TrabalhoPapeleCelulose.doc>, 2005, 33p.
 Acessado em 27 mai 2008.

MATTOS, R. L. G.; VALENÇA A. C. V. **Celulose de Mercado: Novo ciclo de expansão**. Disponível em:
http://www.sinap.org.br/pdf/setor_mercado/Celulose%20de%20mercado%20%20novo%20ciclo%20de%20expansao.pdf 2000, 12p. Acessado em 26 jun 2008.

MELGAR A.; PÉRES J. F.; LAGET H.; HORILLO A. **Thermochemical equilibrium modelling of a gasifying process**. Energy Conversion Management 2007, Vol. 48 pp59-67.

MÖLLERSTEN, K.; GAO, L.; YAN, J.; OBERSTEINER, M. **Efficient energy systems with CO₂ capture and storage from renewable biomass in pulp and paper mills**. Renewable Energy, v. 29, n. 9, p. 1583-1598, 2004.

NÄSHOLM A-S.; WESTERMARK, M. **Energy studies of different cogeneration systems for black liquor gasification**. Energy Conversion and Management, v. 38, n. 15-17, p. 1655-1663, 1997.

NREL – **National Renewable Energy Laboratory**. Thermochemical Technology Overview. 2007. Disponível em:
http://www.agric.wa.gov.au/content/SUST/biofuel/Biofuels_ThermochemicalTech.pdf
 Acessado em 21 ago 2008.

OLOFSSON I.; NORDIN A.; SÖDERLIND U. **Initial review and evaluation of process technologies and systems suitable for cost-efficient medium-scale gasification for biomass to liquid fuels**. Umeå University and Mid Swedish University ,2005, 95p.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers' handbook**. Mc Graw-Hill, 1999.

PHYLLIS. **The composition of biomass and waste**. Disponível em:
<http://www.ecn.nl/phyllis/dataTable.asp>. Acessado em 17 set 2007

PIFFER, L. **Análise de um gaseificador de resíduos de madeira. Trabalho de conclusão de curso.** (Graduação em Engenharia Química) Universidade de Caxias do Sul, 1999.

RIBEIRO, R. S. **Investigação experimental e integração de um sistema de geração de energia elétrica por gaseificação de biomassa para comunidades isoladas.** Dissertação (Mestrado em Ciência Mecânica). Brasília, Faculdade de Tecnologia, Universidade de Brasília, 2007.

SARIMVEIS, H. K.; ANGELOU, A. S.; RETSINA, T. R.; RUTHERFORD S. R., BAFAS, G. V. **Optimal energy management in pulp and paper mills.** Energy Conversion and Management, v. 44, n. 10, p.1707-1718, 2003.

SHIEH, J. H.; FAN, L.T. **Estimation of energy (enthalpy) and exergy (availability) contents in structurally complicated materials**”. Energy Sources, Laramie, 6, 1/2, 1-46p, 1982.

SHREVE, R. N.; BRINK JR, J. A., **Indústrias de processos químicos.** Guanabara, Rio de Janeiro, 1977, 717p.

SINAP – Sindicato Nacional dos Papeleiros. **Conjuntura setorial.** Disponível em: <http://www.sinap.org.br/colunas/congresso.php>. Acesso em: 17 set 2007.

SZKLO, A.; GELLER, H. **Policy options for sustainable energy development. IN: International Atomic Energy Agency (IAEA). Brazil: a country profile on sustainable energy development.** Relatório técnico, 2006. 339 p. Disponível em: http://www.iaea.org/OurWork/ST/NE/Pess/assets/BRAZIL_FINAL_24April06.pdf. Acesso em: 18 jun 2008.

VELÁSQUEZ, S. M. S. G. **A cogeração de energia no segmento de papel e celulose: a contribuição à matriz energética do Brasil.** São Paulo, 2000. 190p. Dissertação (Mestrado) - Programa Interunidades de Pós-Graduação em Energia da Universidade de São Paulo. Disponível em: http://www.iee.usp.br/biblioteca/producao/2000/teses/Silvia%20M_S_G_Vel%E1zquez.pdf. Acesso em: 14 jul 2007.

VERENUM, J. G. et al. **Determination of efficiencies of automatic biomass combustion plants.** Zurique, 2006. 33p. Disponível em: <http://www.ieabcc.nl/>. Acesso em: 17 set 2008.

ZAINAL Z. A.; ALI R.; LEAN C. H.; SEETHARAMU K. N. **Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials.** Energy Conversion Management 2001, v. 42, p. 1499-1515.

BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

BATHIE, W. W. **Fundamentals of gas turbines**. John Wiley, New York, 1984, 358p.

BOYCE, M. P. **Handbook for engineering and combined cycle power plants**. New York The American Society of Mechanical Engineers, 2002.

BURGHARDT, M. D.; HARBACH, J. A. **Engineering thermodynamics**. New York HarperCollins Colege, 1993, 879p.

GLOBAL SOURCING GUIDE – GAS TURBINE ENGINES. **Ansaldo energia**. 2008. Disponível em: <http://www.globalsourcingguide.com/turbinedtl.asp?advnbr=804148>. Acessado em 20 jun 2008

GOMIDE, R. **Estequiometria industrial**. São Paulo, 1979, 429p.

HORLOCK, J. H. **Cogeneration-combined heat and power (CHP): Thermodynamics and economics**. Oxford Pergamon , 1987. 210p.

KEHLHOFER, R. **Combined-cycle gas & steam turbine power plants**. Tusla: PennWell, 1999, 298p.

KUO, K. K. **Principles of combustion**. Hoboken: John Wiley, 2005, 732p.

MORAN, M. J. O.; SHAPIRO, H. N. **Princípios de termodinâmica para engenharia**, 4ª edição. Rio de Janeiro, Editora Livros Técnicos e Científicos, 2002. 681p.

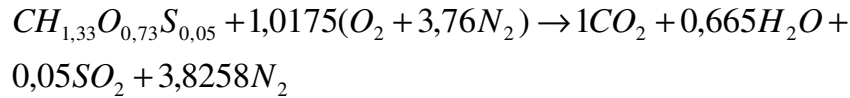
SONNTAG, R E.; BORGNAKKE, C.; VAN WYLEN, G. J. **Fundamentos da termodinâmica**, 6ª edição. São Paulo: editora Edgard Blücher Ltda., 2003. 577 p.

SOUZA-SANTOS, M. **Solids fuels combustion and gasification: Modeling, simulation, and equipament operation**. New York: Marcel Dekker Inc; 2004.

APÊNDICE A

Cálculo da entalpia de formação de um combustível a partir de seu Poder Calorífico Inferior (PCI)

Reação de combustão estequiométrica



Poder Calorífico Inferior do licor negro, tem-se que:

$$PCI = 17485 \frac{kJ}{kg}$$

Entalpia de formação de cada componente do produto formado pela combustão estequiométrica (CARVALHO JÚNIOR; McQUAY, 2007):

$$h_{f_{CO_2}} = -94,052 \frac{kcal}{g \cdot mol}$$

$$h_{f_{H_2O,g}} = -57,798 \frac{kcal}{g \cdot mol}$$

$$h_{f_{SO_2}} = -70,940 \frac{kcal}{g \cdot mol}$$

$$-PCI_c = 1 \cdot h_{f_{CO_2}} + 0,665 \cdot h_{f_{H_2O}} + 0,05 \cdot h_{f_{SO_2}} - h_{f,c}$$

$$h_{f,c} - 111,12 = 1 \cdot (-94,052) + 0,665 \cdot (-57,798) + 0,05 \cdot (-70,94)$$

$$h_{f,c} = -24,91 \frac{kcal}{g \cdot mol}$$

Cálculo da composição do gás de síntese que sai do gaseificador:

O balanço térmico para o processo de gaseificação segundo Babu e Sheth (2004), assume-se que seja adiabático e pode ser expresso por (1):

$$\begin{aligned} H_{f \text{ licor negro}}^0 + w(H_{f H_2O(l)}^0 + H_{(vap)}^0) + mH_{f O_2}^0 + 3,76mH_{f N_2}^0 = aH_{f H_2}^0 + bH_{f CO}^0 + cH_{f CO_2}^0 + \\ + dH_{f H_2O(vap)}^0 + eH_{f CH_4}^0 + fH_{f SO_2}^0 + \\ \Delta T(aC_{pH_2} + bC_{pCO} + cC_{pCO_2} + dC_{pH_2O(vap)} + eC_{pCH_4} + fC_{pSO_2} + 3,76mC_{pN_2}) \end{aligned} \quad (1)$$

sendo: $\Delta T = T_2 - T_1$

T_1 : a temperatura ambiente na zona de redução;

T_2 : a temperatura de gaseificação na zona de redução.

A expressão (1) pode ser escrita da seguinte maneira conforme Babu e Sheth (2004):

$$T_2 = T_1 + \frac{H_{f \text{ licor negro}}^0 + w(H_{f \text{ H}_2\text{O}(l)}^0 + H_{(\text{vap})}) + mH_{f \text{ O}_2}^0 + 3,76mH_{f \text{ N}_2}^0 - (aH_{f \text{ H}_2}^0 + bH_{f \text{ CO}}^0 + cH_{f \text{ CO}_2}^0 + dH_{f \text{ H}_2\text{O}(\text{vap})}^0 + eH_{f \text{ CH}_4}^0 + fH_{f \text{ SO}_2}^0)}{(aC_{\text{pH}_2} + bC_{\text{pCO}} + cC_{\text{pCO}_2} + dC_{\text{pH}_2\text{O}(\text{vap})} + eC_{\text{pCH}_4} + fC_{\text{pSO}_2} + 3,76mC_{\text{pN}_2})} \quad (2)$$

Foi desenvolvida no software LINGO7 uma modelagem matemática baseada nas equações de balanço de massa do carbono, do hidrogênio, do oxigênio, do enxofre e do nitrogênio mostrada a seguir:

```
Model:
!Balanço do carbono;
b+c+e=1;
!Balanço do hidrogênio;
2*a+2*d+4*e=2.3156;
!Balanço do oxigênio;
b+2*c+d-2*m=1.1228;
!Balanço do enxofre;
f=0.05;
!Balanço do nitrogênio;
g=3.76*m;
!Constante de equilíbrio K1;
e/a^2=K1;
!Constante de equilíbrio K2;
(a*c) / (b*d) =K2;
END
```

Os valores das constantes de equilíbrio K_1 e K_2 são calculados pelas equações (38) e (39):

$$\ln K_1 = \frac{7083,05}{T} + (-6,567) \cdot \ln T + \frac{7,466 \cdot 10^{-3}}{2} \cdot T + \frac{-2,164 \cdot 10^{-6}}{6} \cdot T^2 + \frac{0,7004 \cdot 10^5}{2(T)^2} + 32,541 \quad (38)$$

$$\ln K_2 = \frac{5872,46}{T} + 1,86 \cdot \ln T - 2,7 \cdot 10^{-4} \cdot T - \frac{58200}{(T)^2} - 18,01393 \quad (39)$$

Como se trata de um cálculo iterativo até obter-se um valor de temperatura que seja constante, um valor arbitrário de temperatura foi fixado, como $T_2=2500\text{K}$, que usado nas equações (38) e (39), obtêm-se os valores das constantes de equilíbrio K_1 e K_2 , os coeficientes de cada espécie, a , b , c , d , e sucessivamente e $f=0,05$.

Cálculo iterativo:

1ª iteração, temperatura $T_2=2500\text{K}$, com $K_1= 0,000133$ e $K_2=0,166288$, gera-se o seguinte resultado:

1 Feasible solution found at step:

27

Variable	Value
B	0.6591247
C	0.3408648
E	0.1055510E-04
A	0.2817119
D	0.8760669
M	0.5470606
F	0.5000000E-01
G	2.056948

Row	Slack or Surplus
1	0.0000000
2	0.0000000
3	0.0000000
4	0.0000000
5	0.0000000
6	0.0000000
7	-0.8268522E-05

Com este resultado substitui-se na expressão (2), obtendo-se $T_2=2694,05\text{ K}$.

2ª iteração, temperatura $T_2=2694,05\text{K}$, com $K_1= 0,00009542$ e $K_2=0,15334092$, gera-se o seguinte resultado:

2 Feasible solution found at step:

29

Variable	Value
B	0.6770965
C	0.3228960
E	0.7572686E-05
A	0.2817119
D	0.8760729
M	0.5380807
F	0.5000000E-01
G	2.023183

Row	Slack or Surplus
1	0.0000000
2	0.0000000
3	0.0000000
4	0.0000000
5	0.0000000
6	0.0000000
7	-0.6722353E-05

Com este resultado substitui-se na expressão (2), obtendo-se $T_2=2711,39\text{K}$

3ª iteração, temperatura $T_2=2711,39\text{K}$, com $K_1= 0,00009278$ e $K_2=0,15233741$, gera-se o seguinte resultado:

3 Feasible solution found at step:

29

Variable	Value
B	0.6785298
C	0.3214629
E	0.7363171E-05
A	0.2817119
D	0.8760733
M	0.5373644
F	0.5000000E-01
G	2.020490

Row	Slack or Surplus
1	0.0000000
2	0.0000000
3	0.0000000
4	0.0000000
5	0.0000000
6	0.0000000
7	-0.7072604E-05

Com este resultado substitui-se na expressão (2), obtendo-se $T_2=2712,40\text{ K}$.

4ª iteração, temperatura $T_2=2712,40\text{K}$, com $K_1= 0,00009261$ e $K_2=0,15227923$, gera-se o seguinte resultado:

4 Feasible solution found at step:

6

Variable	Value
B	0.6786130
C	0.3213796
E	0.7350473E-05
A	0.2817119
D	0.8760734
M	0.5373228
F	0.5000000E-01
G	2.020334

Row	Slack or Surplus
1	0.0000000
2	0.0000000
3	0.0000000
4	0.0000000
5	0.0000000
6	0.0000000
7	-0.7093411E-05

Com este resultado substitui-se na expressão (2), obtendo-se $T_2=2712,50\text{ K}$.

5ª iteração, temperatura $T_2=2712,50\text{K}$, com $K_1= 0,00009261$ e $K_2=0,15227384$, gera-se o seguinte resultado:

5 Feasible solution found at step:

29

Variable	Value
B	0.6786208
C	0.3213719
E	0.7349680E-05
A	0.2817119
D	0.8760734
M	0.5373189
F	0.5000000E-01
G	2.020319

Row	Slack or Surplus
1	0.0000000
2	0.0000000
3	0.0000000
4	0.0000000
5	0.0000000
6	0.0000000
7	-0.7095341E-05

Com tal resultado substitui-se na expressão (2), obtendo-se $T_2=2712,49\text{ K}$. Para confirmar os resultados, realizou-se nova iteração para validar os dados gerados.

6ª iteração, $T_2=2712,49\text{ K}$, com $K_1= 0,000092611$ e $K_2=0,15227438$, obtendo-se:

6 Feasible solution found at step:

29

Variable	Value
B	0.6786200
C	0.3213727
E	0.7349759E-05
A	0.2817119
D	0.8760734
M	0.5373193
F	0.5000000E-01
G	2.020321

Row	Slack or Surplus
1	0.0000000
2	0.0000000
3	0.0000000
4	0.0000000
5	0.0000000
6	0.0000000
7	-0.7095148E-05

Houve uma convergência para o valor de temperatura $T_2=2712,5\text{K}$ (JENKINS et al., 1998), admitindo-se tal valor como representativo para a temperatura de chama e os demais valores encontrados, assim, esta composição de gás de síntese será adotada para os demais cálculos sequenciais.

APÊNDICE B

Cálculo do poder calorífico inferior (PCI) da composição dos gases de exaustão da câmara de combustão.

Dispondo da composição dos gases de exaustão da câmara de combustão, fez-se uso de uma planilha em Excel que permite calcular o poder calorífico inferior da mesma.

Na seqüência apresentam-se as células que registram os valores relativos à proporção em volume do gás de síntese considerado, bem como a planilha com os cálculos realizados.

Tabela C1 – dados de entrada na planilha em Excel

Gás de síntese	V (%vol)
-	-
H2	6,74
H2O	20,97
CO2	7,69
C2H4	0,00
C2H6	0,00
C2H2	0,00
H2S	0,00
HCN	0,00
C3H8	0,00
C4H10	0,00
C5H12	0,00
C6H14	0,00
C6H6	0,00
C7H8	0,00
C8H10	0,00
O2	0,00
N2	48,36
CH4	0,00
CO	16,24
NH3	0,00
-	-
TOTAL	100,00
-	-

Tabela C2 – Planilha em Excel para cálculo do poder calorífico do gás de síntese

Gás misto	V	PCT	C	H	O	S	N	M	PCI		
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-		
H2	6,74	0,00000	0,13480	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,13	3896		
H2O	20,97	0,00000	0,41940	0,20970	0,00000	0,00000	0,00000	3,77	0		
CO2	7,69	0,07690	0,00000	0,15380	0,00000	0,00000	0,00000	3,38	0		
C2H4	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
C2H6	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
C2H2	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
H2S	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
HCN	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
C3H8	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
C4H10	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
C5H12	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
C6H14	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
C6H6	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
C7H8	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
C8H10	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
O2	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
N2	48,36	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,96720	13,54	0		
CH4	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
CO	16,24	0,16240	0,00000	0,16240	0,00000	0,00000	0,00000	4,55	10984		
NH3	0,00	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00000	0,00	0		
TOTAL	100,00	0,23930	0,55420	0,52590	0,00000	0,00000	0,96720	25,3810	g/mol	14880	cal/mol
-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
M _{ar} :										28,84	g/mol
										664	kcal/Nm ³

Biochemical composition (wt.% dry)			
Method of analysis	Not Determined		
<i>Total Ash + Biochemical</i>	20.5		
Cellulose	-	ND	
Hemicellulose	-	ND	
Lignin	-	ND	
Lignin acid insoluble (AIL)	-	ND	
Lignin acid soluble (ASL)	-	ND	
Lipids	-	ND	
Protein	-	ND	
Extractives EtOH/toluene	-	ND	
Extractives 95% EtOH	-	ND	
Extractives hot water	-	ND	
Starch	-	ND	
Pectin	-	ND	
<i>SUM C5</i>	0		
Arabinan	-		
Xylan	-		
<i>SUM C6</i>	0		
Mannan	-		
Galactan	-		
Glucan	-		
Rhamnan	-		
Total non-structural carbohydrates (TNC)	-	ND	

Glossary	
daf	dry ash free
ar	as received
Msr	Measured
Lim	detection Limit
Cal	Calculated
ND	Not Determined
Unk	Unknown
Avg	Average
Sst	van Soest
Sgr	Sugar Analysis

Ash composition

Ash production method	Bulk density (kg ar/m3)
sum of Na + K + SiO ₂	-
Ash composition (wt.% (ash)) Ash composition (mg/kg (ash))	
CO ₂ - P ₂ O ₅ - Al ₂ O ₃ - Na ₂ O -	Pb - Hg -
SO ₃ - SiO ₂ - CaO - K ₂ O -	Cd - Mn -
Cl - Fe ₂ O ₃ - MgO - TiO ₂ -	Cu - Cr -

Remarks:

Database Version: FileNotFound

Fonte: © ECN-Biomass. Version: 4.13. For information: biomass@ecn.nl

Energy research Centre of the Netherlands (ECN) P.O. Box 1, 1755 ZG Petten, tel. +31 224 56 49 49

Webdesign and implementation by [ECN-TSC](#)

ANEXO B
Modelos comerciais de gaseificadores (CENBIOS, 2002)

Gaseificadores de Grande Porte

Gaseificadores pressurizados

Organização	Descrição/Finalidade	País
Biosyn	Gaseificação de leito Fluidizado para a produção de metanol	Canadá
Carbona Inc. (anteriormente Enviropower e Vattenfall)	Leito fluidizado pressurizado	EUA
Elsam/Elkraft	Gaseificação de biomassa e Carvão para a produção na Dinamarca	Dinamarca
Enviropower (Vattenfall, Tampella, IGT)	Gaseificador de leito fluidizado recirculante	Finlândia
Foster Wheeler – Pyroflow (anteriormente Ahlstrom Corporation)	Gaseificador de leito fluidizado recirculante	Finlândia
Hawai Biomass Gasification Project	Gaseificador alimentado com bagaço de cana e madeira	EUA
Institute of Gas Technology	Gaseificação em leito fluidizado, gaseificador em escala piloto do processo de Renugas	EUA
Thermochem, Inc. (Manufacturing and Technology Conversion International, Inc. (MTCI))	Leito fluidizado, vapor com combustor de pulso	EUA
Vämano IGCC (Gaseificador Integrado Combinado com Ciclo de Geração de Energia) Plant, (Bioflow, Sydkraft, Foster Wheeler)	Primeiro gaseificador integrado, ciclo combinado, leito fluidizado pressurizado recirculante para operar com biomassa	Suécia
Vattenfall Lime Kiln Gasefier (Gotaverken, Kvaerner)	Gaseificador de leito fluidizado circulante para fornos de cal	Suíça

Gaseificadores atmosféricos

Organização	Descrição/Finalidade	País
Batelle Columbus Laboratories, BCL	Leito fluidizado duplo e combustor de pirólise	EUA
Bullington Electric, Vermont (Ferco, Batelle)	Demonstração do gaseificador Batelle em planta existente de madeira	EUA
EPI(anteriormente JWP Energy Products)	Gaseificador de leito fluidizado a pressão atmosférica	EUA
Lurgi Energie – und Umwelletechnik GmbH	Gaseificador de leito fluidizado circulante para geração de gás para fornos de cimento e cal	Alemanha
Sofresid/Caliqua (and Co Torrax)	Gaseificador de ar contracorrente de resíduos	França
TPS Termiska processor AB (Studsvik Energiteknik AB, ARBRE)	Principal fabricante de gaseificadores de leito fluidizado combinado com ciclo de geração de energia	Suécia
Voluns R & D Center (Ansaldo)	Gaseificador contracorrente para palha e madeira	Dinamarca

ANEXO C

Gaseificador Chemrec para Licor Negro



Umeå University and Mid Swedish University
2005-03-24

16



2.3.1.1 The Chemrec Black Liquor Gasifier

Chemrec AB in Sweden has developed two interesting entrained flow gasifiers for black liquor; one atmospheric booster which also have been demonstrated and run for several months in New Bern USA; and another pressurized (30 bar) unit (Figure 8) to be demonstrated and evaluated in Piteå, Sweden. Also a full scale plant with a dry feed of 75.5t/h is calculated and planned for future construction.

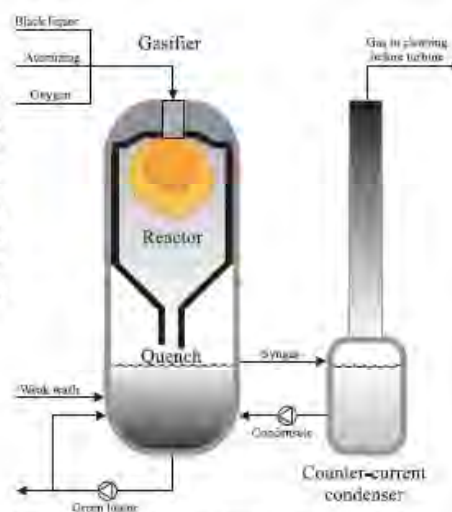


Figure 8. The Chemrec pressurized BL gasifier

Gasifiers using this technology

Manufacturer	Name/process	Gasif. agent	Temp (°C)	Pressure (OP)	HV (MJ/Nm ³)	Fuel/Size
Chemrec 1987	SKF Hofors		950	Atm	~2.5 – 3.5	0.13 tDS/h
Chemrec 1991	Frövifors Bruk			Atm		3.1 tDS/h
Chemrec	Frövifors Bruk			Pressurized		12.5 tDS/h
Chemrec 1994	Stora Enso Skoghall	Air	950	15	~3	0.25 tDS/h
Chemrec 1997	Rebuilt - Kohl	Oxygen	950	15	~7 – 9	0.42 tDS/h
Chemrec 1996	Weyerhaeuser, New Bern	Air/Steam	950	0.7	2.5 – 3.5	12.5 tDS/h
Chemrec 2003	Rebuilt - Weyerhaeuser		950			12.5 tDS/h
Chemrec 2005	DP-1 ETC Piteå	Oxygen	975	30	7.9	0.83 t/h
Chemrec	DP-2 Full scale Calculated	Oxygen	975	32	7.5	75.7 t/h

Typical data:

Pilotplant – Development Plant 1 (DP-1) Piteå

Fuel types	Black Liquor
Plant size, dry feed (t/h)	0.83
Heating Value (MJ/Nm ³)	7.9 (LHV with O ₂ as gasification agent)
Typical gas composition (% volume)	31.3 H ₂ , 31.4 CO, 27.5 CO ₂ , 6.0 N ₂ , 0.3 H ₂ O, 1.5 CH ₄ , 2.0 H ₂ S
Tar content of dry syngas (mg/Nm ³)	?
Gasification agent	Oxygen (100% O ₂)
Operating pressures (OP, bar)	30 bar(a)
Operating temperatures (°C)	975

DP-2 Piteå at Kappa

Fuel types	Black Liquor
Plant size, dry feed (t/h)	75.7
Heating Value (MJ/Nm ³)	7.5 (LHV with as gasification agent)
Typical gas composition (% volume)	31.6 H ₂ , 26.6 CO, 32.6 CO ₂ , 3.6 N ₂ , 0.2 H ₂ O, 2.0 CH ₄ , 3.4 H ₂ S
Tar content of dry syngas (mg/Nm ³)	?
Gasification agent	Oxygen (95% O ₂)
Operating pressures (OP, bar)	32 bar(a)
Operating temperatures (°C)	975

Ingemar Olofsson

E-mail: ingemar.olofsson@chem.umu.se

Tel: +46 (0)90-786 5971

Cell: +46 (0)70-584 7391

Anders Nordin

E-mail: anders.nordin@chem.umu.se

Tel: +46 (0)90-786 5264

Cell: +46 (0)70-239 1133

Ulf Söderlind

E-mail: ulf.soderlind@mh.se

Tel: +46 (0)611-86 042

Cell: +46 (0)70-632 5919

Fonte: Olofsson et al. (2005).

ANEXO D

Modelos comerciais de turbina a gás



Ansaldo Energia

Model Number	Type	Fuel	Continuous Output at ISO Conditions (kW)	Heat Rate (kJ/kWh)	Pressure Ratio	Mass Flow (kg/s)	Turbine Inlet Temp (°C)	Exhaust Temp (°C)	Output Shaft Speed (rpm)
V64.3A	EG	L/G	77000	10000	17.1	470.0	213.0	588	3600
V94.2	EG	L/G	166000	10435	11.8	1171.0	531.0	544	3000
V94.2K	EG	L/G/Syngas	170000	9863	12.0	1190.0	540.0	545	3000
V94.3A	EG	L/G	285000	9091	17.7	1521.0	690.0	572	3000

Gas Turbine Engine Selection | [Return to Main Menu](#)

DIESEL & GAS TURBINE PUBLICATIONS » 20855 WATERTOWN ROAD - SUITE 220 » WAUKESHA, WI 53186
 PHONE: (262) 754-4100 » FAX: (262) 754-4175 » **E-MAIL**

Fonte: <http://www.globalsourcingguide.com/turbinedtl.asp?advnbr=804148>