

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA CAMPUS DE GUARATINGUETÁ Faculdade de Engenharia

Lucas Fachini Vane

ANÁLISE ENERGÉTICA, EXERGÉTICA E ECOLÓGICA DA INCORPORAÇÃO DA PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO AO SETOR SUCROALCOOLEIRO

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 Luz Silveira

Co-orientador: Prof. Dr. José Celso Freire Júnior

Guaratinguetá

2012

Vane, Lucas Fachini Análise energética, exergética e ecológica da incorporação da produção de hidrogênio ao setor sucroalcooleiro / Lucas Fachini Vane –
9a Guaratinguetá : [s.n], 2012. 85 f : il. Bibliografia: f. 80-85
Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2012. Orientador: Prof. Dr. José Luz Silveira Coorientador: Prof. Dr. José Celso Freire Júnior
1. Hidrogênio 2. Álcool 1. Título



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

LUCAS FACHINI VANE

ESTA DISSERTAÇÃO FOI JULGADA ADEQUADA PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE "MESTRE EM ENGENHARIA MECÂNICA"

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA ÁREA: TRANSMISSÃO E CONVERSÃO DE ENERGIA

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Jose Antonio Perrella Balestieri Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

Prof. Dr. JOSÉ LUZ SILVEIRA Orientador / Unesp-Feg

una.

Prof. Dr. CELSO EDUARDO TUNA

Unesp-Feg

Prof. Dr. GILMAR CLEMENTE SILVA

Aos meus pais: Luiz e Vilma

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar, a Deus, sem o qual nada disso seria possível.

Aos meus pais, minha família, amigos e tantos outros cuja ajuda e apoio foram fundamentais para a conclusão deste trabalho.

Ao meu orientador, Prof. Dr. José Luz Silveira, por todo o auxilio, paciência, amizade e dedicação durante o período de desenvolvimento deste trabalho.

Este trabalho contou com o apoio financeiro do CNPq

Edital MCT/CNPq/FNDCT 46/2009

ESTUDO DA INCORPORAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE HIDROGÊNIO POR REFORMA A VAPOR NA CADEIA PRODUTIVA DO ETANOL

VANE, L. F. Análise energética, exergética e ecológica da incorporação da produção de hidrogênio ao setor sucroalcooleiro. Guaratinguetá 2012. 85p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

RESUMO

O hidrogênio se mostra como uma boa opção de combustível para meios de transporte terrestres. O grande desafio para tornar isto uma realidade é reduzir o custo de produção, armazenamento e transporte do mesmo, o que pode tornar o seu uso viável no futuro.

Este trabalho estuda a incorporação do processo de reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio em uma usina sucroalcooleira típica do Brasil.

Inicialmente são abordados os processos necessários para transformar cana-de-açúcar em açúcar e etanol, e uma breve introdução sobre o funcionamento do processo de reforma.

Logo após, realiza-se a análise energética do processo. Considera-se inicialmente a usina em sua forma original e depois incorporando a produção de hidrogênio.

Em outra etapa efetua-se a análise exergética do sistema, de onde se observa que a maior irreversibilidade está associada a caldeira que supre o processo da usina sucroalcooleira.

Posteriormente efetua-se a análise ecológica, onde se consideram dois

cenários. Um onde o ciclo de carbono é considerado (fotossíntese) e outro onde este efeito não é considerado.

Conclui-se que a produção de hidrogênio por reforma vapor de etanol é uma alternativa viável sob o ponto de vista técnico e ambiental, e pode ser incorporado ao setor sucroalcooleiro do Brasil.

PALAVRAS-CHAVES: Hidrogênio, Reforma a Vapor, Etanol, Aspectos Energéticos, Exergéticos e Ecológicos VANE, L. F. Energetic, exergetic and ecological analysis of hydrogen production incorporation to a sugarcane mill. Guaratinguetá 2012. 85p. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica – Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2012.

ABSTRACT

Hydrogen could be a good choice of fuel for transportation. The great challenge to make this a reality is to reduce the cost of production, storage and transportation costs.

This work studies the incorporation of the process of ethanol steam reforming for hydrogen production in a typical sugarcane mill.

Initially the processes needed to turn sugar cane into sugar and ethanol is discussed, and a brief introduction on the operation of the reform process is made.

Thereafter, the energetic analysis for the process is performed. It is initially considered the plant in its original form and then with the incorporation of hydrogen production.

In another step, the exergy analysis of the system is carried out, which shows that the largest irreversibility is related to the boiler of the sugarcane mill.

Subsequently, the ecological analysis is performed, where two scenarios are considered. For the first cycle, the carbon cycle is taken into account (photosynthesis) and for the other one this effect is not considered. The best ecological efficiency is obtained when producing hydrogen and the carbon cycle is considered.

It is concluded that hydrogen production by steam reforming of ethanol is a viable alternative from the technical and environmental point of view, and can be incorporated into the sugar and alcohol sector in Brazil.

KEYWORDS: Hydrogen, Steam Reforming, Ethanol, Energetic, Ecological and Exergetic Analysis

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama do processo produtivo de uma usina sucroalcooleira (PELLEGRINE, 2009)
Figura 2: Incorporação do sistema de reforma a vapor na usina sucroalcooleira (SILVA, 2010)
Figura 3: Esquema proposto para a usina (SILVEIRA at al, 2009)31
Figura 4: Esquema do sistema de reforma a vapor de etanol32
Figura 5: Fluxograma da Destilaria Pioneiros (FIOMARI, 2004)35
Figura 6: Turbina de condensação com duas extrações
Figura 7: Quantidade de energia que o sistema de cogeração deixou de produzir e produção de hidrogênio em função da disponibilidade de bagaço42
Figura 8: Consumo de etanol e quantidade de bagaço em função da quantidade de hidrogênio produzido43
Figura 9: Rendimento global do sistema de cogeração em função da produção de hidrogênio
Figura 10: Fluxos exergéticos na caldeira55
Figura 11: Esquema do condensador59
Figura 12: Ciclo do CO ₂ desde o plantio da cana-de-açúcar até a produção do etanol (SILVEIRA et al., 2009)66
Figura 13: Eficiência ecológica do sistema de cogeração69
Figura 14: Eficiência ecológica do sistema de cogeração considerando o ciclo de carbono
Figura 15: Eficiência ecológica do sistema de cogeração sem considerar o ciclo de carbono71
Figura 16: Sistema de produção de hidrogênio por reforma a vapor, adaptado (BRAGA, 2010)

Figura 17: Eficiência ecológica global para o etanol anidro com e sem ciclo de
carbono77
Figura 18: Eficiência ecológica global para o etanol hidratado com e sem ciclo de
carbono77

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1: Quantidade de açúcar e etanol produzido por tonelada de cana(FINGUERUT, 2004)24
Tabela 2: Parâmetros de operação do reformador (SILVA, 2010) 33
Tabela 3: Parâmetros de operação da planta da Destilaria Pioneiros. (FIOMARI,2004)
Tabela 3: Parâmetros de operação da planta da Destilaria Pioneiros. (FIOMARI,2004)
Tabela 4: Dados de moagem, produção e consumo de bagaço da Destilaria Pioneiros. (FIOMARI, 2004)37
Tabela 5: Dados operacionais da turbina VE32 – ALSTOM
Tabela 6: Rendimento do turbogerador A45
Tabela 8: Rendimentos do sistema de cogeração. 49
Tabela 9: Caracteristicas tecnicas do bagaco (base seca) (SALES, 2007)53
Tabela 10: Análise exergética do sistema de cogeração – Configuração original60
Tabela 11: Análise exergética do turbogerador A:61
Tabela 12: Análise exergética da caldeira MC:61
Tabela 13: Análise exergética do condensador: 61
Tabela 14: Irreversibilidades, Eficiências racionais e eficiências exergéticas.(SOUZA, 2005)62
Tabela 15: Análise exergétia para o processo de reforma a vapor de etanol63
Tabela 16: Emissões do processo produção de hidrogênio por reforma a vapor deetanol (SILVA, 2010).67
Tabela 17: CO2 equivalente e indicador de poluição do sistema de cogeração e dareforma a vapor.67
Tabela 18: Eficiência ecológica assossiada ao sistema de cogeração

LISTA DE SÍMBOLOS

$(c c_2)_e$ Dioxido de carbono equivalence	$[kg_{CO2}/kg_{comb}]$
$(SO_2)_e$ Dióxido de enxofre equivalente no (CO_2)	[kg _{SO2} /kg _{comb}]
$(NO_x)_e$ Óxido de Nitrogênio equivalente	[kg _{NOx} /kg _{comb}]
$(MP)_{e}$ Material Particulado equivalente	[kg _{mp} /kg _{comb}]
$[(CO_2)_e]_{cog}$ Carbono equivalente do sistema de cogeração	[-]
$[(CO_2)_e]_{ref}$ Carbono equivalente do processo de reforma a vapo	or [-]
B _{água} Fração em massa de água no bagaço úmido	[%]
CO ₂ Dióxido de Carbono	[-]
CO Monóxido de Carbono	[-]
CH ₄ Metano	[-]
Cp Calor específico	[kJ/kg.K]
ex _e Exergia da entrada do volume de controle	[kJ/kg]
ex _x Exergia da saída do volume de controle	[kJ/kg]
ex _{sc} Exergia na saída da caldeira	[kJ/kg]
ex _{ec} Exergia na entrada da caldeira	[kJ/kg]
ex _{bg} Exergia do bagaço	[kJ/kg]
ex _{ch bag.} Exergia química do bagaço	[kJ/kg]
ex _{água} Exergia química da água líquida	[kJ/kg]
Ex _c Exergia do combustível	[kW]
Ex _v Exergia do vapor	[kW]
Ex _g Exergia dos gases de escape	[kW]
Ex _{ar} Exergia do ar	[kW]

F _{comb}	Fator de combustível	[-]
h_1	Entalpia do vapor na entrada do condensador	[kJ/kg]
h_2	Entalpia do vapor na saída do condensador	[kJ/kg]
h_0	Entalpia do estado morto (T = 25 °C)	[kJ/kg]
$h_{e.1}$	Entalpia da água na entrada	[kJ/kg]
$h_{e.2}$	Entalpia da água na saída	[kJ/kg]
h	Entalpia do sistema para o dado estado	[kJ/kg]
h ₄	Entalpia do ponto 4	[kJ/kg]
h ₅	Entalpia do ponto 5	[kJ/kg]
h ₆	Entalpia do ponto 6	[kJ/kg]
h ₇	Entalpia do ponto 7	[kJ/kg]
<i>h</i> ₃₁	Entalpia na entrada do processo de evaporação de caldo	[kJ/kg]
<i>h</i> ₃₅	Entalpia na saída do processo de evaporação de caldo	[kJ/kg]
h _s	Entalpia de saída	[kJ/kg]
h _e	Entalpia de entrada	[kJ/kg]
h _{água}	Entalpia de vaporização da água	[kJ/kg]
h_0	Entalpia do estado morto (T = 25 °C)	[kJ/kg]
H ₂ O	Água	[-]
H_2	Hidrogênio	[-]

İ _{cald} .	Irreversibilidade na caldeira	[kW]
İ	Irreversibilidade	
I _{cd}	Irreversibilidade no condensador	[kW]
m_{bg}	Fluxo de massa de bagaço	[kg/s]
<i>m_{etanol}</i>	Fluxo de massa de etanol	[1/s]
<i>m</i> _{<i>H</i>₂}	Fluxo de massa de hidrogênio	[Nm ³ /h]
MP	Material Particulado	[-]
m_1	Fluxo de massa de vapor no condensador	[kg/s]
$\dot{m}_{e.1}$	Fluxo de massa da água de resfriamento	[kg/s]
m	Fluxo de massa pelo volume de controle	[kg/s]
\dot{m}_{sc}	Fluxo de massa na saída da caldeira	[kg/s]
\dot{m}_{ec}	Fluxo de massa na entrada da caldeira	[kg/s]
\dot{m}_{bg}	Fluxo de massa de bagaço	[kg/s]
\dot{m}_g	Fluxo de massa dos gases	[kg/s]
<i>m</i> 4	Fluxo de massa de vapor na entrada do turbogerador A	[kg/s]
m_5	Fluxo de massa de vapor na primeira extração (Ponto 5)	[kg/s]

m_6	Fluxo de massa de vapor na segunda extração (Ponto 6)	[kg/s]
<i>m</i> 7	Fluxo de massa de vapor na entrada do condensador	[kg/s]
m_{31}	Fluxo de massa na saída do dessuperaquecedor 1	[kg/s]
NOx	Óxido de Nitrogênio	[-]
PCI _{H2}	Poder calorífico inferior do hidrogênio	[kJ/kg]
PCI _{bg}	Poder calorífico inferior do bagaço de cana-de-açúcar	[kJ/kg]
PCI _{et.hidr}	Poder calorífico inferior do etanol hidratado	[kJ/kg]
PCI _{et.anid}	Poder calorífico inferior do etanol anidro	[kJ/kg]
$PCI_{e \tan ol}$	Poder calorífico inferior do etanol (anidro e/ou hidratado)) [kJ/kg]
Q _{proc} açúcar	Energia térmica utilizada no processo de produção do eta	nol e do [kW]
<i>s</i> ₀	Entropia do estado morto	[kJ/kg.K]
S ₁	Entropia do vapor na entrada do condensador	[kJ/kg.K]
<i>s</i> ₂	Entropia do vapor na saída do condensador	[kJ/kg.K]
<i>s</i> ₀	Entropia do estado morto (T = 25 °C)	[kJ/kg.K]
<i>S</i> _{<i>e</i>.1}	Entropia do fluxo de massa da água de resfriamento (entr	ada)
		[kJ/kg.K]
S _{e.2}	Entropia fluxo de massa da água de resfriamento (saída)	[kJ/kg.K] 18

S	Entropia do sistema para o dado estado	[kJ/kg.K]
Tg	Temperatura do gás	[K]
T ₀	Temperatura do estado morto	[°C]
\dot{W}_t	Trabalho realizado no volume de controle	[kW]
W _{mec}	Potência mecânica gerada	[kW]
W _{ele}	Potência elétrica gerada	[kW]
W _{el. total} original	Potência elétrica gerada pelo sistema de cogeração na	a configuração [MW]
W _{el. mínimo}	Potência elétrica gerada pelo sistema de cogeração na	a quando na
entrada do c	ondensador passar 8 ton/h de vapor	[MW]
Zx/Zy	Fração em massa dos diferentes elementos químicos	[%]
β	Função das frações de massa dos componentes quím	icos do bagaço [%]
\mathcal{E}_{gl}	Eficiência ecológica global	[-]
\mathcal{E}_{ref}	Eficiência ecológica da reforma a vapor	[-]
\mathcal{E}_{cog}	Eficiência ecológica do sistema de cogeração	[-]
$\Sigma \dot{E} x_{entrada}$	Somatória da exergia na entrada	[kW]
$\Sigma \dot{E}x_{saída}$	Somatória da exergia na saída	[kW]
$\sum E_e$	Somatória dos fluxos exergéticos na entrada	[kW]
$\sum E_s$	Somatória dos fluxos exergéticos na saída	[kW] 19

η_{cog}	Rendimento global do sistema de cogeração	[%]
$\eta_{\it ref}$	Rendimento termodinâmico do processo de produção de	hidrogênio
		[%]
$\eta_{g.el.}$	Rendimento da geração de potência elétrica	[%]
η_{II}	Rendimento pela Segunda Lei da Termodinâmica	[%]
Π_{g}	Indicador de poluição do processo de reforma	[kg _{CO2} /MJ]
ψ	Eficiência Exgergética	[%]

SUMÁRIO

RESUMO	7
ABSTRACT	9
ÍNDICE DE FIGURAS	
ÍNDICE DE TABELAS	13
LISTA DE SÍMBOLOS	
SUMÁRIO	
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	
1.1 Usinas sucroalcooleiras	
1.2 Sistema de Extração do Caldo de Cana	
1.3 Planta de Tratamento do Caldo	
1.4 Produção de Açúcar	
1.5 Produção de Etanol	
1.6 Incorporação do Processo de Produção de Hidrogênio à Usina	
1.7 Reforma a Vapor de Etanol	
CAPÍTULO 2 – ANÁLISE ENERGÉTICA	
2.1 Dados da Usina	
2.2 Cálculo do Bagaço Disponível	
2.3 Cálculo do Rendimento de Primeira Lei da Termodinâmica	
2.4 Rendimento do sistema de cogeração	45
CAPÍTULO 3 – ANÁLISE EXERGÉTICA	51
3.1 Componentes da Exergia	
3.2 Exergia Física	
3.3 Exergia Química do Bagaço	53
3.4 Análise exergética da Caldeira	
3.5 Cálculo do Rendimento de Segunda Lei da Termodinâmica	
	21

3.6 Eficiência racional de Bosjnakovic	57
3.7 Análise exergética do condensador	58
3.8 Análise exergética do sistema de cogeração	60
3.9 Análise exergética do processo de reforma a vapor	62
CAPÍTULO 4 – EFICIÊNCIA ECOLÓGICA	64
4.1 Cálculo da eficiência ecológica do sistema de cogeração	66
4.2 Análise da eficiência ecológica do processo de produção de hidrogênio	71
4.3 Cálculo da eficiência ecológica do processo de reforma a vapor	74
4.4 Cálculo da eficiência ecológica global (sistema de cogeração + processo de reforma a vapor)	75
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	78
CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS	80

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Diversos são os modos utilizados industrialmente para se obter o hidrogênio. Como exemplos de processos para a obtenção de hidrogênio pode-se citar a eletrólise, a termólise, a gaseificação de biomassa, entre outros. Para o caso específico do Brasil, um processo que se mostra bastante viável para a produção de hidrogênio é a reforma a vapor de etanol. Grande parte da infraestrutura necessária já se encontra instalada e em operação, as usinas do setor sucroalcooleiro. Necessitando de água destilada, etanol e bagaço de cana para operar, o processo de reforma para a produção de hidrogênio pode ser agregado com relativa simplicidade à cadeia produtiva do etanol. Estas usinas passariam então a produzir, além dos produtos convencionais (açúcar, etanol anidro e hidratado), também o hidrogênio. Este trabalho de dissertação estuda os aspectos energéticos, exergéticos e ecológicos da incorporação do processo de reforma a vapor de etanol para a produção de hidrogênio à uma usina sucroalcooleira.

1.1 Usinas sucroalcooleiras

A indústria sucroalcooleira abrange várias operações, todas com o objetivo de transformar a cana-de-açúcar em açúcar e etanol. Podem-se classificar estas operações como sendo de natureza química, bioquímica e física. Qualquer alteração nessa cadeia de produção incidirá diretamente nas demais operações da usina. A produção de açúcar e etanol é inversamente proporcional, ou seja, para cada tonelada de cana, quanto maior o volume de etanol produzido, menor será o de açúcar e vice-versa (Tabela 1).

Tabela 1: Quantida	de de açúcar e etan	ol produzido por ton	nelada de cana (FINGUERUT, 2004)
--------------------	---------------------	----------------------	----------------------------------

	Açúcar (kg)	Etanol (l)
Somente Açúcar	120	7 (resíduo)
Açúcar e Etanol (50/50)	60	42
Somente Etanol	-	85

O processo de produção de açúcar e etanol em uma usina pode ser dividido em cinco setores: Sistema de extração de caldo, planta de tratamento do caldo, produção de açúcar, produção do etanol e sistema de cogeração, conforme apresenta a figura 1. O início do ciclo se dá no sistema de extração. É deste sistema que se obtêm o caldo e o bagaço para o sistema de cogeração. Da cogeração obtém-se o vapor, a potência elétrica e mecânica para o funcionamento da usina. O caldo proveniente do sistema de extração é então enviado para a planta de tratamento de caldo, onde é clarificado e encaminhado para o processo de evaporação, e o mosto (que é uma mistura açucarada destinada à fermentação alcoólica) para a fermentação. Da fermentação resulta o vinho, que destilado será transformado em vinhaça e etanol. O caldo clarificado após deixar o processo de evaporação seguirá para o processo de cozimento. Deste processo resulta o açúcar e o mel. O mel poderá ser misturado com o mosto para a produção de etanol.



Figura 1: Diagrama do processo produtivo de uma usina sucroalcooleira (PELLEGRINE, 2009)

1.2 Sistema de Extração do Caldo de Cana

Como pode ser verificado na figura 1, o processo tem início com a lavagem da cana sendo, em seguida, preparada para moagem. A fase de preparação para a moagem facilita a extração do caldo e aumenta a capacidade das moendas através do aumento da densidade da massa de alimentação; utilizase os seguintes equipamentos: picador e desfibrador. Após a fase de preparo, a cana-de-açúcar segue para as moendas, onde é extraído o caldo. Com o objetivo de aumentar o rendimento industrial, é adicionado água ao bagaço por meio de pulverizadores dispostos entre diversos jogos de moendas. O bagaço resultante da extração do caldo é utilizado como combustível na caldeira, para alimentar o sistema de cogeração que fornece vapor, potência elétrica, potência mecânica e calor para a usina (CASTRO, 2001).

1.3 Planta de Tratamento do Caldo

O processo do tratamento de caldo visa eliminar as impurezas grosseiras, preservar os nutrientes, vitaminas, sais minerais, açúcares, fosfatos e aminoácidos livres do caldo, e minimizar a contaminação por bactérias. Durante o processo de tratamento do caldo para produzir etanol, as seguintes etapas são realizadas (ALCARDE, 2005):

• **Peneiramento:** Utiliza peneiras e hidrociclones para reduzir a quantidade de partículas leves (bagacilho) e pesadas (areia, terra, etc) no caldo. Este processo visa reduzir o entupimento e desgaste nos equipamentos (ALCARDE, 2005).

- Caleação: O tratamento com hidróxido de cálcio provoca a floculação e favorece a decantação das impurezas, além de proteger os equipamentos contra a corrosão. O pH ideal do caldo decantado se situa entre 5,6 e 5,8 (ALCARDE, 2005).
- Aquecimento: Este processo eleva a temperatura do caldo até a faixa de 103 a 105 °C. O objetivo deste processo é reduzir a contaminação por bactérias (ALCARDE, 2005).
- Decantação: Esta etapa separa as impurezas através da ação da gravidade e tem como grande vantagem a mínima remoção de nutrientes do caldo. O caldo permanece nesta etapa de três a três horas e meia, para a produção de álcool, e de quatro a cinco horas, para a fabricação de açúcar (ALCARDE, 2005).
- Concentração do caldo: Esta etapa tem como objetivo a elevação do teor de açúcar total do mosto, elevando assim o teor alcoólico, e também, garantir a continuidade do processo fermentativo em paradas de moagem. (ALCARDE, 2005).

1.4 Produção de Açúcar

O processo de produção de açúcar é composto por duas etapas:

• Evaporação: Na primeira parte do processo o caldo passa pelos evaporadores, o que reduz sua concentração de água pela metade (80% para 40%), tomando assim a consistência de xarope. Os evaporadores são recipientes fechados, cilíndricos e possuem uma abertura envidraçada para o acompanhamento do processo em seu interior. Esse processo pode ser composto por até cinco evaporadores, conjunto este chamado de evaporadores de múltiplos efeitos. O xarope

obtido após este processo segue para o processo de cozimento (CASTRO, 2001).

 Cozimento: O xarope neste processo toma a consistência de mel. Quando o xarope atinge essa consistência, cristais de açúcar começam a se formar. Neste ponto o mel é transferido para os cristalizadores, completando assim o processo de cristalização. A massa cozida é então centrifugada para separar o açúcar cristal do mel que o envolve. Da centrifugação se obtém açúcar de boa qualidade e o xarope restante retorna aos cristalizadores (CASTRO, 2001).

1.5 Produção de Etanol

O processo de obtenção do etanol ocorre em duas etapas distintas:

- Fermentação: Inicialmente realiza-se o preparo do mosto. Como o mel é um líquido muito denso, ele não é um meio ideal para o processo de fermentação. Desta forma, seu preparo é de fundamental importância para o processo de fermentação. Durante sua preparação, o mosto deve passar por um diluidor para corrigir a sua concentração. Após este processo, o mosto é transferido para as dornas de fermentação. Nesta etapa, antissépticos, nutrientes, células de levedura (responsáveis pela fermentação) são adicionados. Da fermentação obtém-se o vinho, que segue para o processo de destilação (CASTRO, 2001).
- Destilação: Na primeira etapa da destilação, o vinho é separado pelo processo de centrifugação em dois produtos, o vinho de levedura e o leite de levedura. Deste processo, o vinho resultante segue para o

reservatório. No reservatório, realizam-se várias destilações específicas, a fim de se separar os demais componentes do vinho, do etanol. O restante do vinho proveniente da destilação específica passa então por uma purificação (epuração), em uma coluna de destilação epuradora. Disto resulta o vinho epurado e etanol de segunda (92 a 94° GL) (CASTRO, 2001). O vinho epurado segue para uma segunda etapa de purificação e desta resultam o flegma e a vinhaça. O flegma, principal produto da destilação, possui um teor alcoólico de 45 a 50 °GL. Este produto é novamente destilado e se obtém como produto principal o etanol retificado. A última etapa do processo de destilação é a desidratação do etanol retificado, deixando-o com um teor alcoólico entre 99,5 a 99,8 °GL (CASTRO, 2001).

1.6 Incorporação do Processo de Produção de Hidrogênio à Usina

A incorporação do processo de reforma a vapor de etanol na usina sucroalcooleira agregará ao setor, além dos produtos convencionais (etanol e açúcar), um novo produto: o hidrogênio. A figura 2 mostra o diagrama de uma usina na qual se adiciona o processo de produção de hidrogênio.



Figura 2: Incorporação do sistema de reforma a vapor na usina sucroalcooleira (SILVA, 2010)

A incorporação do sistema de reforma a vapor em uma usina sucroalcooleira consiste em associar o processo de reforma a vapor de etanol à planta de uma usina convencional. Desta forma, o etanol destinado ao mercado consumidor passa pelo processo de desidratação a fim de atingir as condições ideais de pureza e teor alcoólico exigido pela ANP. Parte do etanol produzido na usina é então destinada diretamente ao processo de produção de hidrogênio, sem passar pela etapa de desidratação (caso de etanol hidratado). Esta etapa não se faz necessária já que os insumos do processo de reforma a vapor de etanol são etanol e água destilada (além de calor proveniente da queima do bagaço).

Portanto, é possível incorporar o processo de produção de hidrogênio em uma usina sucroalcooleira, permitindo que seja produzido então, além dos produtos tradicionais, o hidrogênio, conforme ilustrado pela figura 3.



Figura 3: Esquema proposto para a usina (SILVEIRA at al, 2009)

1.7 Reforma a Vapor de Etanol

Existem diversos métodos disponíveis para se obter hidrogênio, mas uma alternativa que se mostra bastante viável é a produção de hidrogênio através da reforma a vapor de etanol. Para o Brasil, este método é bastante interessante devido ao fato do país ser um dos maiores produtores mundiais de cana-deaçúcar e possuir domínio da produção e distribuição do etanol combustível.

A produção de hidrogênio a partir do etanol ocorre em duas etapas. Uma primeira em alta temperatura (800 a 1000 K (SILVA, 2010)), onde o etanol é transformado em uma mistura de H₂, CO₂, CO, H₂O e CH₄. Em uma segunda etapa, de menor temperatura (473 a 673 K (SILVA, 2010)), o CO reage com a água resultante da primeira etapa formando CO₂ e H₂.

Como a reação de troca é limitada pelo equilíbrio, a conversão de CO é incompleta e uma nova etapa para realizar a remoção de CO é necessária para purificar o hidrogênio. A tecnologia da reforma a vapor do etanol envolve um processo catalítico, que consiste em uma reação endotérmica entre o etanol e o vapor d'água. A figura 4 detalha o esquema de um reformador de etanol, semelhante ao proposto por Silva (2010).



Figura 4: Esquema do sistema de reforma a vapor de etanol

A tabela 2 relaciona os catalisadores utilizados por Silva (2010) em seu experimento de reforma a vapor de etanol, capaz de produzir 1 Nm^3/h de hidrogênio com uma pureza de 99,99% para uso em célula PEM.

COMPONENTES DO SISTEMA	PARÂMETRO DE OPERAÇÃO		
Vaporizador	Razão volumétrica água/etanol: (1-0,9)		
v apor izador	Temperatura dos gases gerados: 923 K		
Reformador	Catalisador: 6%Ni-6%Cu/γ-Al ₂ O ₃		
Reformation	Temperatura de reação: 923 K; 1 atm		
Reator Shift	Catalisador: Cu/ZnO/γ-Al ₂ O ₃		
Reator Shift	Temperatura de reação: 493 K; 1 atm		
	Leitos de adsorção molecular: ciclos PSA		
	Vazão de alimentação: 25 l/min; 0,4 bar		
Purificador	Temperatura de alimentação: 313 K		
T uniteador	(max)		
	Pressão de entrada: 0,6 bar		
	Pressão de trabalho: 6,5 bar		

Tabela 2: Parâmetros de operação do reformador (SILVA, 2010)

Para esta dissertação foi considerado o reformador operando a 1 atm e 700° C. Estes valores foram selecionados baseados em um estudo realizado por Silveira et al (2006). Segundo o autor, estes valores estão em uma faixa onde ocorre a menor irreversibilidade para o processo de produção e também a maior eficiência para a reforma.

CAPÍTULO 2 – ANÁLISE ENERGÉTICA

2.1 Dados da Usina

O fluxograma da usina sucroalcooleira estudada é mostrada na figura 5 (FIOMARI, 2004). A configuração adotada é uma hipótese que pode vir a ser adotada pela destilaria Pioneiros, situada na cidade de Sud Mennucci. Considerase que o turbogerador de 40 MVA (Turbogerador A), que é um equipamento que já foi comprado pela empresa, esteja em operação. As turbinas do Gerador T, exaustor e da bomba de alimentação de água da caldeira não operam neste caso. Esta configuração usa vapor a 6468 kPa e 530 ° C e tira proveito da flexibilidade operacional do turbogerador A, a fim de aumentar a geração de energia elétrica, priorizando a venda do excedente de energia elétrica. A potência elétrica produzida pelo turbogerador A atualmente é de 19,15 MW. A demanda para a operação da usina é de 7,60 MW e o excedente de energia produzido nesta configuração é de 11,55 MW.

O vapor necessário para a planta é suprido pela caldeira de alta pressão que opera com bagaço de cana-de-açúcar. O vapor proveniente da caldeira é então destinado para o turbogerador A e uma parte para o processo (quando necessário) através do Ponto 2. O restante do vapor necessário para a operação das turbinas de baixa pressão do processo é fornecido pela extração (Ponto 5), no turbogerador A.

Do Ponto 2 para o Ponto 3 tem-se uma queda de pressão de 2156 kPa devido a válvula/dessuperaquecedor. Esta pressão é a de trabalho para turbinas do processo. O fluxo de vapor do Ponto 5 apresenta este mesmo valor de pressão, já que ele também passa por um conjunto válvula/dessuperaquecedor, onde sua entalpia é rebaixada para níveis compatíveis para as outras turbinas do processo.



Figura 5: Fluxograma da Destilaria Pioneiros (FIOMARI, 2004)

A tabela 3 apresenta as propriedades termodinâmicas dos pontos da figura

5.

Pontos	m (kg/s)	P (kPa)	Τ (° C)	h (kJ/kg)	s (kJ/kg.K)
1	41,67	6.468,0	530,0	3488,5	6,931
2	8,14	6.468,0	530,0	3488,5	6,931
3	8,14	2.156,0	510,2	3488,5	7,424
4	33,53	6.468,0	530,0	3488,5	6,931
5	10,00	2.650,0	426,0	3295,1	7,070
6	17,78	245,0	147,2	2759,3	7,165
7	5,75	8,5	42,7	2578,2	8,205
8	5,75	8,5	42,6	178,4	0,607
9	10,00	2.156,0	422,7	3295,1	7,163
10	180,56	2.156,0	462,0	3381,9	7,284
11	20,33	2.156,0	320,0	3064,8	6,804
12	-	-	-	-	-
13	-	-	-	-	-
14	4,08	2.156,0	310,0	3041,6	6,765
15	4,08	245,0	185,0	2837,3	7,343
16	4,08	2.156,0	310,0	3041,6	6,765
17	4,08	245,0	185,0	2837,3	7,343
18	4,17	2.156,0	310,0	3041,6	6,765
19	4,17	245,0	194,5	2856,6	7,385
20	4,00	2.156,0	310,0	3041,6	6,765
21	4,00	245,0	194,5	2856,6	7,385
22	4,00	2.156,0	310,0	3041,6	6,765
23	4,00	245,0	194,5	2856,6	7,385
24	-	-	-	-	-
25	-	-	-	-	-
26	-	-	-	-	-
27	-	-	-	-	-
28	0,83	245,0	190,7	2848,8	7,368
29	19,50	245,0	190,7	2848,8	7,368
30	37,28	245,0	169,8	2806,1	7,274
31	38,33	245,0	135,0	2733,5	7,103
32	5,75	490,0	42,7	179,3	0,608
33	1,06	490,0	42,7	179,3	0,608
34	4,69	490,0	42,7	179,3	1,307
35	38,33	245,0	100,0	419,2	1,307
36	38,33	490,0	100,1	419,6	1,307
37	43,03	490,0	93,8	393,4	1,237
38	43,86	245,0	105,0	440,3	1,363

Tabela 3: Parâmetros de operação da planta da Destilaria Pioneiros (FIOMARI, 2004)
43,86	8.820,0	106,8	454,1	1,376
41,67	8.820,0	106,8	454,1	1,376
2,19	8.820,0	106,8	454,1	1,376
2,19	2.156,0	107,8	454,1	1,394
1,06	245,0	42,8	179,3	0,609
	43,86 41,67 2,19 2,19 1,06	43,868.820,041,678.820,02,198.820,02,192.156,01,06245,0	43,868.820,0106,841,678.820,0106,82,198.820,0106,82,192.156,0107,81,06245,042,8	43,868.820,0106,8454,141,678.820,0106,8454,12,198.820,0106,8454,12,192.156,0107,8454,11,06245,042,8179,3

Tabela 3: Parâmetros de operação da planta da Destilaria Pioneiros. (FIOMARI, 2004)

Na tabela 4 constam os dados das produção para o período a ser analisado:

Parâmetros	Valores	Unidade
Cana moída total	1.300.000,00	ton
Dias de safra	215	Dias
Horas efetivas de moagem	4.695,60	horas
Moagem horária	276,85	ton/h
Relação bagaço-vapor	0,47	kg _{bagaço} /kg _v
Fluxo de bagaço na caldeira	70,50	ton _{bagaço} /h
Fluxo de bagaço total produzido	78,90	ton _{bagaço} /h

Tabela 4: Dados de moagem, produção e consumo de bagaço da Destilaria Pioneiros. (FIOMARI, 2004)

A figura 6 representa uma turbina de condensação com duas extrações. É a partir destas extrações que o vapor necessário para o processo é suprido (Pontos 5 e 6, respectivamente). O vapor de baixa pressão, na saída da turbina, segue então para o condensador, dando mais flexibilidade para a geração de eletricidade.

A extração de vapor em 5 é direcionada ao processo de produção de açúcar e etanol e, portanto o fluxo de massa deve ser mantido constante. A extração no Ponto 6 já opera com um fluxo de vapor mínimo, de acordo com os dados fornecidos pelo fabricante do turbogerador A (Tabela 5) e, desta forma, também não pode ser alterado. Como não é possível alterar o fluxo de massa de vapor dos pontos 5 e 6, o único fluxo de massa que pode ser alterado para reduzir

o consumo de bagaço na planta da usina é o da saída para o condensador, Ponto 7. Também de acordo com a tabela 5, o fluxo mínimo requerido pelo Ponto 7 é de 8 ton/h (2,22 kg/s) de vapor.



Figura 6: Turbina de condensação com duas extrações

Posição	Fluxo de Massa (t/h)		Pressão (bar)		Temperatura (⁰ C)	
	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Entrada – Ponto 4	-	140	-	66.0	-	530.0
Extração 1 – Ponto 5	0	36	26.5	30.2	425.0	438.0
Extração 2 – Ponto 6	64	120	2.37	2.37	134.5	147.2
Cond. – Ponto 7	8	40	0.055	0.115	34.6	48.6

Tabela 5: Dados operacionais da turbina VE32 - ALSTOM

2.2 Cálculo do Bagaço Disponível

Como já mencionado, e de acordo com os dados do fabricante para o turbogerador A (Tabela 5), é de vital importância manter uma vazão mínima de massa de 2,22 kg/s de vapor na saída (Ponto 7) da turbina. Efetuando um balanço de energia para o turbogerador A, pode-se determinar a potência gerada na usina. A equação 1 representa o balanço de energia para a turbina.

$$W = m_4 . h_4 - m_5 . h_5 - m_7 . h_7$$
(1)

Onde:

.

m_4 Fluxo de massa de vapor na entrada da turbina [kg/	s];
--	-----

- m_5 Fluxo de massa de vapor o ponto 5 [kg/s];
- m_6 Fluxo de massa de vapor no ponto 6 [kg/s];
- m_7 Fluxo de massa de vapor no ponto 7 [kg/s];
- h₄ Entalpia do vapor no ponto 4 [kJ/kg];
- h₅ Entalpia do vapor no ponto 5 [kJ/kg];
- h₆ Entalpia do vapor no ponto 6 [kJ/kg];
- h₇ Entalpia do vapor no ponto 7 [kJ/kg].

Para a configuração atual, $m_7 = 5,75$ kg/s. Considerando um rendimento para o turbogerador A de 0,95, têm-se uma potência elétrica de 19,15 MW.

O fluxo de massa de vapor m_7 é o fluxo que desejamos modificar para reduzir a geração de potência elétrica no turbogerador A. Diminuindo-se o fluxo m_7 , o fluxo de massa m_4 (entrada da turbina) irá diminuir também, reduzindo-se assim a quantidade de bagaço necessária na caldeira (o qual será utilizado no processo de reforma). Adotando o fluxo mínimo para a entrada do condensador e substituindo estes novos valores de fluxo de massa para m_4 e m_7 (30 kg/s e 2,22 kg/s, respectivamente), pode-se obter a potência elétrica gerada com m_7 = 2,22 kg/s, que é 16,07 MW. Conhecendo-se as potências elétricas, pode-se calcular a potência elétrica disponível (que é deixada de se gerar) utilizando-se da equação 2.

$$W_{el. disponível} = W_{el. total} - W_{el. mínimo}$$
(2)

Onde:

W_{el. total} Potência elétrica gerada pelo sistema de cogeração na configuração original [MW];

 $W_{el. minimo}$ Potência elétrica gerada pelo sistema de cogeração quando na entrada do condensador passar 8 ton/h de vapor [MW].

Desta diferença obtemos uma potência elétrica excedente de 3,08 MW.

A figura 7 mostra a razão entre a produção de hidrogênio e a energia elétrica que a usina deixa de gerar, disponibilizando bagaço disponibilizado para o processo de produção de hidrogênio por de reforma a vapor de etanol.

Como pode ser visto a quantidade de bagaço destinada ao processo de reforma a vapor está diretamente relacionada à quantidade de eletricidade que o sistema de cogeração deixa de produzir, já que o bagaço anteriormente utilizado para a produção de potência elétrica, agora é utilizado para a produção de hidrogênio.

Sabendo, então, que 3,08 MW podem deixar de ser gerados, é possível calcular a disponibilidade de bagaço para a reforma a vapor do etanol.

A quantidade de bagaço passível de ser desviada para o processo de reforma pode ser obtida através da equação 3.

$$m_{bg} = \frac{m_{\nu} (h_{sc} - h_{ec})}{\eta_c . \text{PCI}_{bg}}$$
(3)

Onde:

PCI_{bg} Poder Calorífico Inferior do bagaço [kJ/kg];

- m_{bg} Fluxo de massa do bagaço [kg/s]
- m_v Fluxo de massa do vapor [kg/s];
- h_{sc} Entalpia do vapor na saída da caldeira [kJ/kg];
- h_{ec} Entalpia do vapor na entrada da caldeira [kJ/kg];
- η_c Rendimento da Caldeira [%];

Para o processo de reforma a vapor de etanol é possível, desta forma, ser desviado 1,75 kg/s (6304,9 kg/h) de bagaço de cana-de-açúcar.

O rendimento da caldeira é de $\eta_c = 83,5$ % (FIOMARI, 2004) e o poder calorífico inferior para o bagaço é de PCI = 7320 kJ/kg (BRAGA, 2010).



Figura 7: Quantidade de energia que o sistema de cogeração deixou de produzir e produção de hidrogênio em função da disponibilidade de bagaço

Conforme proposto por Silva (2010), a energia fornecida pela combustão de 1,23 kg/h de bagaço fornece calor para produzir 1 Nm³/h de hidrogênio. Portanto, considerando o fluxo de massa de bagaço disponível de 6304,9 kg/h, a capacidade de produção máxima de é de 5126 Nm³/h.

Silva (2010) obteve uma relação entre a quantidade de hidrogênio a ser produzida e a quantidade necessária de etanol, experimentalmente. Esta relação é de 0,7961 l/h de etanol anidro e/ou 0,8597 l/h de etanol hidratado para cada 1 Nm³/h de hidrogênio, desta forma, serão necessários 4080,8 l/h de etanol anidro e 4406,82 l/h de etanol hidratado para produzir os 5126 Nm³/h de hidrogênio.

A figura 8 relaciona o consumo de etanol (anidro ou hidratado), o hidrogênio produzido e quantidade de bagaço necessária para o processo de reforma.



Figura 8: Consumo de etanol e quantidade de bagaço em função da quantidade de hidrogênio produzido

2.3 Cálculo do Rendimento de Primeira Lei da Termodinâmica

O rendimento com base na Primeira Lei da Termodinâmica, de uma maneira bem simplificada, é a quantidade de calor que uma máquina transforma em trabalho. O rendimento para a caldeira pode ser calculado utilizando a equação 4. Esta equação relaciona o fluxo de massa de combustível na caldeira com o fluxo de massa de vapor por ela gerado.

$$\eta = \frac{m.(h_s - h_e)}{\frac{1}{m_{bg}}.(PCI)_{bg}}$$
(4)

Onde:

m Fluxo de massa de vapor da caldeira [kg/s];

 m_{bg} Fluxo de massa de bagaço [kg/s];

- h_e Entalpia da água na entrada da caldeira [kJ/kg];
- h_s Entalpia do vapor na saída da caldeira [kJ/kg];

PCI_{bg} Poder calorífico inferior do bagaço [kJ/kg].

Para as turbinas, calcula-se o rendimento útil considerando fluxo de vapor na entrada da turbina, o trabalho gerado por ela e um fator de combustível, conforme a equação 5. O fator de combustível possibilita calcular o rendimento de cada turbina considerando a quantidade do combustível por ela utilizado para gerar trabalho.

$$\eta = \frac{m_e \cdot (h_s - h_e)}{m_{bg} \cdot (PCI)_{bg} \cdot F_{comb}}$$
(5)

Onde:

 h_e Entalpia de entrada [kJ/kg]; h_s Entalpia de saída [kJ/kg];PCI_{bg}Poder calorífico inferior do bagaço [kJ/kg]; F_{comb} Fator de combustível; $F_{comb} = \frac{\dot{m}_s}{\dot{m}_e}$ [-];

 m_s Fluxo de massa de vapor na saída da turbina [kg/s];

 m_e Fluxo de massa de vapor na entrada da turbina [kg/s].

Os resultados obtidos são apresentados na tabela 6.

				Turbina	Turbina	Turbina
		Turbina		das	das	das
Hidrog.	Turbogerador	do	Turbina do	Moendas	Moendas	Moendas
[Nm3/h]	Α	Picador	Desfibrador	1 e 2	3 e 4	5 e 6
0	19,86	3,47	3,47	3,14	3,14	3,14
300	19,78	3,49	3,49	3,16	3,16	3,16
600	19,70	3,51	3,51	3,18	3,18	3,18
900	19,61	3,53	3,53	3,19	3,19	3,19
1200	19,53	3,55	3,55	3,21	3,21	3,21
1500	19,44	3,56	3,56	3,23	3,23	3,23
2000	19,30	3,60	3,60	3,26	3,26	3,26
3000	19,00	3,66	3,66	3,32	3,32	3,32
4000	18,69	3,73	3,73	3,38	3,38	3,38
5000	18,37	3,80	3,80	3,44	3,44	3,44

Tabela 6: Rendimento do turbogerador A

O rendimento do turbogerador A decresce conforme a quantidade de hidrogênio produzida pela reforma a vapor. O motivo desta redução está no menor fluxo de vapor que atravessa o volume de controle do turbogerador A por conta da disponibilização do bagaço de cana-de-açúcar para o processo de reforma a vapor.

2.4 Rendimento do sistema de cogeração

O rendimento global do sistema de cogeração pode ser obtido pela equação 6.

$$\eta_{cog} = \frac{W_{ele} + W_{mec} + Q_{proc} - W_{bomba}}{m_{bg} \cdot (PCI)_{bg}}$$
(6)

W_{ele} Potência elétrica gerada [kW];

W_{mec} Potência mecânica gerada [kW];

 Q_{proc} Fluxo de energia térmica utilizada no processo de produção do etanol e do açúcar [kW];

W_{bomba} Potência das bombas [kW];

PCI_{bg} Poder calorífico inferior do bagaço [kJ/kg];

m_{bg} Fluxo de massa de bagaço [kg/s].

A energia térmica utilizada no processo pode ser determinada pela equação 7:

$$Q_{proc} = m_{31} \cdot (h_{31} - h_{35}) \tag{7}$$

Onde:

- m_{31} Fluxo de massa na saída do dessuperaquecedor 1 [kg/s];
- h_{31} Entalpia na entrada do processo de evaporação de caldo [kJ/kg];
- h_{35} Entalpia na saída do processo de evaporação de caldo [kJ/kg].

Do balanço de energia na turbina de condensação com extração, e considerando um rendimento do gerador elétrico de 0,95, tem-se a potência elétrica gerada.

$$W_{ele.} = (m_4 . h_4 - m_5 . h_5 - m_7 . h_7).0,95$$
(8)

W_{ele} Potência elétrica gerada [kW];

 m_4 Fluxo de massa de vapor na entrada da turbina [kg/s];

 m_5 Fluxo de massa de vapor o ponto 5 [kg/s];

 m_6 Fluxo de massa de vapor no ponto 6 [kg/s];

 m_7 Fluxo de massa de vapor no ponto 7 [kg/s];

h₄ Entalpia do vapor no ponto 4 [kJ/kg];

h₅ Entalpia do vapor no ponto 5 [kJ/kg];

h₆ Entalpia do vapor no ponto 6 [kJ/kg];

h₇ Entalpia do vapor no ponto 7 [kJ/kg].

A partir da equação 9, é possível calcular o rendimento da geração de eletricidade ($\eta_{g.el.}$):

$$\eta_{g.el.} = \frac{W_{ele.} - W_{bomba}}{m_{bg} \cdot (PCI)_{bg}}$$
(9)

W_{ele} Potência elétrica gerada [kW];

W_{bomba} Potência das bombas [kW];

PCI_{bg} Poder calorífico inferior do bagaço [kJ/kg];

m_{bg} Fluxo de massa do bagaço [kg/s].

O rendimento de geração de potência mecânica ($\eta_{g.m.proc.}$) para o processo é dado pela equação 10. W_{mec} é obtido através da soma de todas as potências mecânicas do sistema de cogeração:

$$\eta_{g.m.proc.} = \frac{W_{mec}}{m_{bg} .PCI_{bg}}$$
(10)

Onde:

W_{mec} Potência mecânica gerada [kW];

PCI_{bg} Poder calorífico inferior do bagaço [kJ/kg].

m_{bg} Fluxo de massa do bagaço [kg/s].

O rendimento de geração de calor para o processo é dado por:

$$\eta_{g.c.proc.} = \frac{Q_{proc}}{m_{bg} \cdot PCI_{bg}}$$
(11)

Onde:

Q_{proc} Energia térmica utilizada no processo de produção do etanol e do açúcar [kW];

m_{bg} Fluxo de massa do bagaço [kg/s];

48

PCI_{bg} Poder calorífico inferior do bagaço [kJ/kg].

Os resultados dos rendimentos são apresentados na tabela 8. A figura 9 representa graficamente o rendimento global do sistema de cogeração em função do bagaço utilizado pelo processo de reforma e este em função da produção de hidrogênio.

Hidrog. [Nm3/h]	η _{cog} [%]	η _{g.el.} [%]	η _{g.m.proc.} [%]	η _{g.c.proc.} [%]	W _{el} [kW]
0	77,54	12,91	2,73	61,90	19,13
300	77,82	12,85	2,75	62,23	18,95
600	78,11	12,79	2,76	62,55	18,77
900	78,40	12,73	2,78	62,89	18,59
1200	78,69	12,67	2,79	63,22	18,41
1500	78,99	12,61	2,81	63,56	18,23
2000	79,48	12,51	2,83	64,14	17,94
3000	80,51	12,31	2,89	65,32	17,34
4000	81,57	12,09	2,94	66,54	16,75
5000	82,68	11,87	3,00	67,82	16,15

Tabela 8: Rendimentos do sistema de cogeração



Figura 9: Rendimento global do sistema de cogeração em função da produção de hidrogênio

Observa-se que o rendimento global do sistema de cogeração é diretamente proporcional à quantidade de hidrogênio produzida pelo processo de reforma a vapor, ou seja, quanto maior for a produção de hidrogênio, maior será o rendimento do sistema de cogeração. Isto se deve ao fato do fluxo de vapor destinado aos equipamentos necessários ao processo da usina sucroalcooleira se manter inalterado. Desta forma, uma quantidade menor de bagaço é utilizada para realizar o mesmo trabalho (rendimento de geração de vapor para o processo é constante). Em contrapartida, o rendimento de geração elétrica é inversamente proporcional à produção de hidrogênio.

CAPÍTULO 3 – ANÁLISE EXERGÉTICA

Uma das principais razões para se realizar uma análise exergética em um sistema é a possibilidade de identificar, precisamente, os componentes onde ocorrem as maiores perdas e desperdícios.

Para o caso das usinas do setor sucroalcooleiro, nem sempre é dada a devida importância para este tipo de análise devido à disponibilidade de combustível (bagaço de cana) para alimentar suas caldeiras.

A exergia, de acordo com a Segunda Lei da Termodinâmica pode ser definida, de forma bastante simplificada, como sendo a qualidade da energia. Segundo Szargut at al (1988), exergia é a quantidade de trabalho obtida quando algum material é trazido a um estado de equilíbrio termodinâmico com os componentes comuns do ambiente por meio de processos reversíveis.

Enquanto a energia não pode ser destruída e pode ser conservada, a exergia não se conserva e pode ser destruída por completo. Pode-se citar como exemplo de exergia destruída por completo um sistema que entre em equilíbrio com o ambiente sem disto resultar algum trabalho útil (SILVEIRA et al., 2004).

O balanço exergético diferencia-se do balanço energético pelo princípio que rege estes balanços. Enquanto o balanço de energia baseia-se na Lei de Conservação de Energia, o balanço exergético estabelece suas bases na perda irreparável de exergia (KOTAS, 1985).

3.1 Componentes da Exergia

A exergia total pode ser dividida em quatro componentes: exergia física E_{PH} , exergia química E_{CH} , exergia potencial E_{PT} e exergia cinética E_{KN} (TUNA, 1999).

$$\mathbf{E}\mathbf{x} = Ex_{PH} + Ex_{KN} + Ex_{PT} + Ex_{CH} \tag{12}$$

3.2 Exergia Física

A exergia física pode ser definida como sendo o máximo trabalho obtido quando o sistema passa de seu estado inicial ($T \in P$) para o estado morto restrito ($T_0 \in P_0$), ou seja, ao atingir o estado morto o sistema não tem mais capacidade de gerar trabalho. A exergia física pode ser calculada pela equação 13. Nesta equação considera-se apenas a parcela referente ao equilíbrio termodinâmico.

$$ex_{PH} = (h - h_0) - T_0 \cdot (s - s_0) \tag{13}$$

Onde:

- h Entalpia do sistema para o dado estado [kJ/kg];
- s Entropia do sistema para o dado estado [kJ/kg.K];
- h_0 Entalpia para o estado morto restrito [kJ/kg];
- *s*₀ Entropia para o estado morto restrito [kJ/kg.K].

3.3 Exergia Química do Bagaço

Segundo Szargut et al. (1988), a definição de exergia química é semelhante à definição de exergia física, mas com algumas diferenças. A exergia química é definida como o trabalho máximo que pode ser obtido quando o sistema em questão reage com substâncias de referência presentes no ambiente

A exergia química leva em conta a composição do combustível assim como a composição do ar ambiente. Para o cálculo da exergia química específica do bagaço, será adotada as características propostas por Sales (2007), tabela 9, e será considerada uma fração em massa de água no bagaço úmido de 50%.

		Composição Elementar (%)					Composição Imediata (%)		
Biomassa									Carbono
	С	Н	0	Ν	S	Cinza	Voláteis	Cinzas	Fixo
Bagaço	44,8	5,35	39,55	0,38	0,01	9,79	73,78	11,27	14,95

Szargut et al. (1988) também apresenta uma equação que relaciona o poder calorífico inferior do combustível e a exergia química, levando-se em conta as frações em massa de oxigênio e carbono, o conteúdo de cinzas, a umidade e a composição molar do combustível.

$$ex_{ch bag.} = \beta.(PCI_{bag} + h_{água}.B_{água}) + ex_{água}.B_{água}$$
(14)

Com:

$$\beta = \frac{1,0412 + 0,2160 \cdot \left(\frac{Z_{H_2}}{Z_c}\right) - 0,2499 \left(\frac{Z_{O_2}}{Z_c}\right) \cdot \left[1 + 0,7884 \left(\frac{Z_{H_2}}{Z_c}\right)\right] - 0,0450 \left(\frac{Z_{N_2}}{Z_c}\right)}{1 - 0,3035 \left(\frac{Z_{O_2}}{Z_c}\right)}$$
(15)

β função das frações de massa dos componentes químicos do bagaço
 (%);

 Z_x/Z_y fração em massa dos diferentes elementos químicos [%];

 $B_{água}$ fração em massa de água no bagaço úmido [%];

h_{água} entalpia de vaporização da água (2.442 kJ/kg; (FIOMARI, 2004));

ex_{água} exergia química da água líquida (50 kJ/kg; (FIOMARI, 2004)).

Para obter a exergia para o fluxo de bagaço, deve-se multiplicar a exergia específica pelo fluxo de massa:

 $Ex_c = m_{bg} \cdot ex_{ch \ bag}$

(16)

Onde:

m_{bg} Fluxo de massa de bagaço [kg/s];

ex_{ch bag.} Exergia química do bagaço [kJ/kg].

3.4 Análise exergética da Caldeira

Nogueira et al. (1990) propõe um método para o cálculo da exergia em uma caldeira.

Primeiramente deve-se estabelecer a relação ar/combustível. De acordo com Cortez (1997), a relação ar/combustível para o bagaço de cana é de 2,753 kg_{ar}/kg_{comb} .

Conhecendo o fluxo de massa de bagaço e a relação ar/combustível é possível determinar o fluxo de massa de ar necessário e, consequentemente, o fluxo de massa dos gases de escape na caldeira.

A exergia dos gases pode ser calculada pela equação 17. De acordo com Kamate et al. (2009), a temperatura na chaminé para a queima de bagaço de cana é de 150 °C e o calor específico dos gases da queima do bagaço de cana, segundo Morandin et. al (2010), é Cp = 1,14 kJ/kg.K. A figura 10 mostra o esquema dos fluxos exergéticos na caldeira.



Figura 10: Fluxos exergéticos na caldeira.

$$Ex_{g} = \mathcal{M}_{g} \cdot C_{p} \cdot \left[\left(T_{g} - T_{0} \right) - T_{0} \cdot \ln(T_{g} - T_{0}) \right]$$
(17)

Onde:

m_g Fluxo de massa dos gases [kg/s];

- C_p Calor específico [kJ/kg.K];
- T_g Temperatura do gás [K];
- T₀ Temperatura do estado morto [K].

Para a entrada e a saída da caldeira, calcula-se utilizando da equação 17, considerando como estado morto $T_0 = 25$ °C, $s_0 = 0,367$ kJ/Kg.K, $h_0 = 104,86$ kJ/kg e $P_0 = 101,3$ kPa.

$$Ex_c = \mathcal{M}_c \cdot PCI \tag{18}$$

Depois de calculados a exergia dos gases, do combustível e a exergia física do vapor da caldeira, pode-se calcular sua irreversibilidade.

$\dot{I}_{cald.}$	Irreversibilidade na caldeira [kW];
Ex _c	Exergia do combustível [kW];
Ex _v	Exergia do vapor [kW];
Exg	Exergia dos gases de escape [kW];
Ex _{ar}	Exergia do ar [kW].

3.5 Cálculo do Rendimento de Segunda Lei da Termodinâmica

O rendimento para a Segunda Lei da Termodinâmica leva em conta a diferença de exergia entre a entrada e a saída de um volume de controle e o trabalho real realizado por este. Desta forma, para calcular o rendimento pela segunda lei para a caldeira usa-se da equação 20:

$$\eta_{II} = \frac{(m_{sc} \cdot ex_{sc}) - (m_{ec} \cdot ex_{ec})}{(m_{bg} \cdot ex_{bg})}$$
(20)

Onde:

- m_{sc} Fluxo de massa na saída da caldeira [kg/s];
- m_{ec} Fluxo de massa na entrada da caldeira [kg/s];
- m_{bg} Fluxo de massa de bagaço [kg/s];
- ex_{sc} Exergia na saída da caldeira [kJ/kg];
- ex_{ec} Exergia na entrada da caldeira [kJ/kg];
- ex_{bg} Exergia do bagaço [kJ/kg].

Para turbinas, pode-se utilizar a equação 21 para o cálculo do rendimento para a segunda lei.

$$\eta_{II} = \frac{W_{I}}{m.(ex_{e} - ex_{s})}$$
(21)

Onde:

•

W_t	Trabalho rea	lizado no	volume d	e controle	[kW];
-------	--------------	-----------	----------	------------	-------

т	Fluxo de massa	pelo volume de	controle [kg/s];
---	----------------	----------------	------------------

- ex_e Exergia da entrada do volume de controle [kJ/kg];
- ex_x Exergia da saída do volume de controle [kJ/kg].

3.6 Eficiência racional de Bosjnakovic

O conceito de eficiência racional foi introduzido por Kotas (1985) e termodinamicamente é a relação entre o que foi exergeticamente aproveitado e a exergia necessária para acionar o sistema ou um componente do sistema.

Portanto, pode-se escrever que:

$$\Psi = \frac{\sum Ex_s}{\sum Ex_e}$$
(22)

Onde:

 $\sum Ex_s$ Somatória das exergias (úteis) que saem do sistema ou componente [kW];

 $\sum Ex_e$ Somatória das exergias que entram no sistema ou componente [kW].

3.7 Análise exergética do condensador

O fluxo exergético do vapor no condensador pode ser calculada pelas equações 23 e 24.

$$\dot{E}_1 = m_7 \cdot [(h_7 - h_0) - T_0 \cdot (s_7 - s_0)]$$
(23)

$$\dot{E}_2 = m_7 \cdot [(h_8 - h_0) - T_0 \cdot (s_8 - s_0)]$$
(24)

Onde:

- m_7 Fluxo de massa de vapor no condensador [kg/s];
- h_7 Entalpia do vapor na entrada do condensador [kJ/kg];
- h_8 Entalpia do vapor na saída do condensador [kJ/kg];
- h_0 Entalpia do estado morto (T = 25 °C) [kJ/kg];
- S_7 Entropia do vapor na entrada do condensador [kJ/kg.K];
- s_8 Entropia do vapor na saída do condensador [kJ/kg.K];
- s_0 Entropia do estado morto (T = 25 °C) [kJ/kg.K].

Para a água de resfriamento do condensador, calcula-se o fluxo exergético utilizando-se das equações 25 e 26:

$$\dot{E}_{e.1} = m_{e.1} \cdot \left[(h_{e.1} - h_0) - T_0 \cdot (s_{e.1} - s_0) \right]$$
(25)

$$E_{e,2} = m_{e,1} \cdot \left[(h_{e,2} - h_0) - T_0 \cdot (s_{e,2} - s_0) \right]$$
(26)

 $m_{e.1}$ Fluxo de massa da água de resfriamento [kg/s];

 $h_{e.1}$ Entalpia da água na entrada [kJ/kg];

 $h_{e,2}$ Entalpia da água na saída [kJ/kg];

 h_0 Entalpia do estado morto (T = 25 °C) [kJ/kg];

 $s_{e,1}$ Entropia do fluxo de massa da água de resfriamento (entrada) [kJ/kg.K];

 $S_{e,2}$ Entropia fluxo de massa da água de resfriamento (saída) [kJ/kg.K];

 s_0 Entropia do estado morto (T = 25 °C) [kJ/kg.K].



Figura 11: Esquema do condensador.

A irreversibilidade do trocador de calor é dada pela equação 27:

$$\dot{I}_{cd} = \sum \dot{E}_e - \sum \dot{E}_s \tag{27}$$

Onde:

.

 I_{cd} Irreversibilidade no condensador [kW];

 $\sum E_{e}$ Somatória dos fluxos exergéticos na entrada [kW];

 $\sum E_s$ Somatória dos fluxos exergéticos na saída [kW].

Adotou-se um rendimento termodinâmico de 0,70 para o condensador e que a temperatura de saída da água de resfriamento seja igual a 36 °C.

3.8 Análise exergética do sistema de cogeração

Incialmente considera-se a usina em sua configuração original, ou seja, sem a incorporação do processo de reforma a vapor de etanol. Para este caso os resultados obtidos são apresentados na tabela 10.

Tabela 10: Análise exergética do sistema de cogeração - Configuração original

Equipamento	ΣĖx _{entrada} [kW]	ΣĖx _{saída} [kW]	İ [kW]	η_{II} [%]	ψ[%]
Turbogerador A	47.841,18	44.002,99	3.838,19	83,99	91,98
Picador	4.203,78	3.500,21	703,57	54,25	83,26
Desfibrador	4.203,78	3.500,21	703,57	54,25	83,26
Moenda 1 e 2	4.289,57	3.519,48	770,09	50,02	82,05
Moenda 3 e 4	4.117,98	3.378,70	739,29	50,02	82,05
Moenda 5 e 6	4.117,98	3.378,70	739,29	50,02	82,05
Caldeira MC	189.162,38	61.181,58	127.980,80	30,36	32,34
Condensador	786,79	195,20	591,59	71,24	71,66

Nesta análise, constata-se que a maior irreversibilidade está na caldeira e o maior rendimento e eficiência exergética é para o turbogerador A.

Quando efetuada a análise exergética do sistema de cogeração com a incorporação do processo de reforma a vapor, apenas valores para o turbogerador A, condensador e caldeira irão variar. Os resultados obtidos para a análise exergética do sistema de cogeração com a incorporação do processo de reforma a vapor são apresentados nas tabelas 11 a 13.

Hidr. [Nm3/h]	ΣĖx _{entrada [} kW]	ΣĖx _{saída} [kW]	İ [kW]	η _{II} [%]	ψ[%]
300	47.120	11.921	3.646	84,36	92,26
600	46.808,23	43.244,97	3563,26	84,53	92,39
900	46.496,88	43.016,49	3480,4	84,53	92,51
1200	46.185,53	42.788,00	3.480,40	84,88	92,64
1500	45.874,18	42559,52	3.314,66	85,06	51,63
2000	45.355,26	42.178,71	3.176,55	85,38	93
3000	44.317,42	41.417,10	2.900,32	86,05	93,46
4000	43.279,58	40.655,49	2.624,10	86,78	93,94
5000	42.241,75	39.893,87	2.347,87	87,58	94,44

Tabela 11: Análise exergética do turbogerador A:

Tabela 12: Análise exergética da caldeira MC:

Hidr. [Nm3/h]	ΣĖx _{entrada [} kW]	ΣĖx _{saída} [kW]	İ [kW]	η _{II} [%]	ψ[%]
300	188.172,13	60.866	127.307	30,37	32,35
600	187.181,88	60.545,50	126.636,37	30,37	32,35
900	186.191,62	60.224,46	125.967,16	30,37	32,35
1200	185.201,37	59.904,43	125.296,94	30,37	32,35
1500	184.211,12	59.584,39	124.626,73	30,37	32,35
2000	182.560,70	59.050,32	123.510,37	30,37	32,35
3000	179.259,86	57.982,19	121.277,66	30,37	32,35
4000	175.959,01	56.914,07	123.510,37	30,37	32,35
5000	172.658,17	55.845,94	116.812,23	30,37	32,34

Tabela 13: Análise exergética do condensador:

Hidr. [Nm3/h]	ΣĖx _{entrada [} kW]	ΣĖx _{saída} [kW]	İ [kW]	η _Π [%]	ψ[%]
300	721,02	186,58	534,44	71,24	71,66
600	692,13	179,1	513,02	71,24	71,66
900	661,86	171,27	490,59	71,24	71,66
1200	631,58	163,44	468,15	71,24	71,66
1500	601,31	155,6	445,71	71,24	71,66
2000	551,78	142,78	408,99	71,24	71,66
3000	451,33	116,79	334,54	71,24	71,66
4000	350,88	90,8	260,08	71,24	71,66
5000	251,81	65,16	186,65	71,24	71,66

Os resultados da análise mostram que quanto maior for a produção de hidrogênio, menor será a taxa de irreversibilidade da turbina. É possível verificar também que o rendimento global da planta aumenta proporcional à produção de hidrogênio.

3.9 Análise exergética do processo de reforma a vapor

Partindo da análise exergética realizada por Souza (2005) para um reformador de 1 Nm³/h de hidrogênio, pode-se calcular a exergia para o processo bem como sua taxa de irreversibilidade.

A tabela 14 apresenta os resultados obtidos por Souza em seu estudo:

Pressão (atm)	Temp (°C)	ΣĖx _{entrada} (kJ/h)	ΣĖx _{saída} (kJ/h)	İ (kJ/h)	ψ(-)	ηπ (-)
	600	2713	2533	180	0,933	0,929
1	650	2603	2409	194	0,928	0,921
	700	2506	2299	206	0,918	0,913
	600	8258	7814	444	0,946	0,941
3	650	7920	7428	491	0,938	0,933
	700	7621	7090	532	0,93	0,925
	600	13864	13191	673	0,951	0,946
5	650	13294	12538	756	0,943	0,938
	700	12790	11965	825	0,936	0,93
	600	19510	18623	887	0,955	0,949
7	650	18702	17699	1003	0,946	0,941
	700	17990	16889	1101	0,939	0,929

 Tabela 14: Irreversibilidades, Eficiências racionais e eficiências exergéticas. (SOUZA, 2005)

 Procesão
 Terrer

 Procesão
 Terrer

A exergia total na entrada é a soma das exergias do etanol e da água na entrada do reformador e a exergia de saída é a soma das frações da água e do etanol não reagidos, do CO_2 e do hidrogênio. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 15.

Hidrog. [Nm3/h]	ΣĖx _{entrada} (kW)	$\Sigma \dot{E} x_{saída} (kW)$	İ (kW)
300	208,83	191,58	17,25
600	417,67	383,17	34,5
900	626,50	574,75	51,75
1200	835,33	766,33	69
1500	1044,17	957,92	86,25
2000	1392,22	1277,22	115
3000	2088,33	1915,83	172,5
4000	2784,44	2554,44	230
5000	3480,56	3193,06	287,5
ψ(%)	91,70	$\eta_{\Pi}(\%)$	91,30

Tabela 15: Análise exergética para o processo de reforma a vapor de etanol

Observa-se que o rendimento de Segunda Lei e a eficiência exergétia para o processo de reforma se mantém constante para toda a faixa de produção de hidrogênio. Isto se deve ao fato do fluxo de massa da entrada ser o mesmo da saída. É importante ressaltar também que a taxa de irreversibilidade para a produção de 300 Nm³/h de hidrogênio é consideravelmente menor que para o máximo valor passível de ser produzido.

CAPÍTULO 4 – EFICIÊNCIA ECOLÓGICA

Com a crescente preocupação com o meio ambiente e as reduções de emissões de poluentes impostas por acordos internacionais, a análise ecológica de projetos tornou-se um ponto importante a ser abordado.

No caso do hidrogênio, que não ocorre isoladamente na natureza, é necessário um gasto de energia para produzi-lo (separá-lo da matéria), uma vez que, todos os processos para sua obtenção não são 100% "limpos" (polui em alguma etapa), o hidrogênio não pode ser considerado um combustível totalmente "limpo".

Os conceitos de eficiência ecológica, dióxido de carbono equivalente e indicador de poluição foram propostos por Cardu e Baica (1999) no artigo intitulado "*Regarding a global methodology to estimate the energy-ecologic efficiency of thermopower plants*", publicado na Energy Conversion & Management, onde se apresentou a análise do impacto ambiental para plantas termoelétricas.

Partindo do proposto por Cardu e Baica, Villela et al. (2007) propõe a equação do carbono equivalente ((CO_2)_e). Utilizando-se dos índices do Conselho Nacional do Meio Ambiente, Resolução n° 3 de 28 de junho de 1990, que estabelece o valor permitido para a concentração de material particulado como sendo de 150 µg/m³ e a concentração máxima de CO₂ de 10000 mg/m³, pode-se determinar os coeficientes da equação do dióxido de carbono equivalente ((CO_2)_e). Deve-se então dividir a máxima concentração de CO₂ permitida pelos padrões de qualidade de ar ditados pela Organização Mundial da Saúde, para 1 hora de exposição (NOx = 200 µg/m³; SOx = 125 µg/m³). (VILLELA et al., 2007)

$$(CO_2)_e = CO_2 + 80(SO_2) + 50(NO_x) + 67(MP)$$
(28)

$$(SO_2)_e = 80(SO_2)$$
 Dióxido de enxofre equivalente no (CO_2)
 $(NO_x)_e = 50(NO_x)$ Dióxido de nitrogênio equivalente no (CO_2)

 $(MP)_e = 67(MP)$ Material particulado equivalente no (CO_2)

O indicador de poluição, Π_g , calculado pela equação 29, a partir do carbono equivalente, possibilita o cálculo da eficiência ecológica. A eficiência ecológica varia entre 0 e 1, onde 0 é um sistema muito poluidor e 1 é um sistema ideal. (VILLELA et al., 2007)

$$\Pi_g = \frac{(CO_2)_e}{PCI} \tag{29}$$

Onde:

 $(CO_2)_e$ Dióxido de carbono equivalente [kg _{CO2}/kg _{comb}];

 PCI_{bg} Poder calorífico inferior do bagaço [kJ/kg];

 Π_g Indicador de poluição [kg _{CO2}/MJ].

4.1 Cálculo da eficiência ecológica do sistema de cogeração

Para o cálculo da eficiência ecológica do sistema de cogeração foram considerados dois cenários: o primeiro considera o de ciclo de dióxido de carbono desde o plantio da cana-de-açúcar até a produção de etanol. Este ciclo leva em conta o efeito da fotosíntese da cana-de-açúcar e é ilustrado pela figura 12. Outro cenário, com o nome "sem ciclo do carbono" não considera o efeito da fotossíntese.



Figura 12: Ciclo do CO₂ desde o plantio da cana-de-açúcar até a produção do etanol (SILVEIRA et al., 2009)

De acordo com Silva (2010), as emissões de poluentes do processo de produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol, usando bagaço de cana como combustível, são mostradas na tabela 16.

Componentes	Queima do Ba (Sistema de	agaço de Cana e cogeração)	Reforma a Va	apor de Etanol
	Sem Ciclo de Com Ciclo de		Sem Ciclo de	Com Ciclo de
	Carbono	Carbono	Carbono	Carbono
CO_2 [kg _{CO2} /kg _{comb}]	1,8239	0,4696	0	-1,354
SO_2 [kg _{SO2} /kg _{comb}]	(0	()
NO _x [kg _{NOx} /kg _{comb}]	0,0012		0,0	012
MP [kgMP/kg _{comb}]	0,0071		0,0071	

Tabela 16: Emissões do processo produção de hidrogênio por reforma a vapor de etanol (SILVA, 2010).

Como se pode notar, o efeito do ciclo de carbono tem um grande impacto no resultado das emissões de carbono. Para o caso do processo de reforma, temse um crédito de carbono, ou seja, ele vai absorver mais CO_2 do que gerar. Substituindo-se estes valores nas equações 28 e 29, obtêm-se os valores de carbono equivalente e do indicador de poluição para a planta em questão. Para o cálculo do dióxido de carbono equivalente e indicador de poluição da reforma a vapor considerou-se os valores de CO_2 , NOx, SO_2 , MP da tabela 16 e o PCI do bagaço de cana-de-açúcar. Os resultados deste cálculo são apresentados na tabela 17.

Tabela 17: CO₂ equivalente e indicador de poluição do sistema de cogeração e da reforma a vapor.

Sistema de cogeração				Reforma a vapor			
$(CO_2)_e [kg/kg_{comb}]$		$\Pi_{\rm g}$ [kg/MJ] (CO ₂) _e [kg/kg _{comb}]		Π_{g} [kg/MJ]			
Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com	Sem	Com
ciclo de	ciclo de	ciclo de	ciclo de	ciclo de	ciclo de	ciclo de	ciclo de
carbono	carbono	carbono	carbono	carbono	carbono	carbono	carbono
2,3596	1,0053	0,3223	0,1373	2,8953	0,1866	0,3955	0,0255

Com os valores do indicador de poluição é então possível calcular a eficiência ecológica do sistema de cogeração. A eficiência ecológica é calculada a partir da equação 30 (VILLELA et al., 2007):

$$\varepsilon_{cog} = \left[\frac{0,204 \ \eta_{cog} \ln\left(135 - \Pi_g\right)}{\eta_{cog} + \Pi_g}\right]^{0.5}$$
(30)

 ε_{cog} Eficiência ecológica do sistema de cogeração [-];

 η_{cog} Rendimento global do sistema de cogeração;

 Π_{g} Indicador de poluição [kg/MJ].

Os resultados da eficiência ecológica da planta, para as diversas quantidades de hidrogênio produzido são apresentadas na tabela 18.

Tabela 18: Eficiência ecológica associada ao sistema de cogeração

Produção	Consumo	Consumo	Bagaço	η_{cog}	Redução na	Ecog	Ecog
de	de etanol	de etanol	Consumido	usina	produção	planta	planta
Hidrogênio	anidro	hidratado	[kg/s]	[%]	de energia	sem ciclo	com clico
[Nm ³ /h]	[1/h]	[1/h]			elétrica	de	de
					[kW]	carbono	carbono
						[-]	[-]
0	0	0	0	77,54	0	0,840	0,922
300	238,83	257,91	0,10	77,82	178,55	0,841	0,922
600	477,66	515,82	0,21	78,11	357,10	0,841	0,922
900	716,49	773,73	0,31	78,40	535,65	0,842	0,923
1200	955,32	1031,64	0,41	78,69	714,19	0,842	0,923
1500	1194,15	1289,55	0,51	78,99	892,74	0,843	0,923
2000	1592,2	1719,4	0,68	79,48	1190,32	0,844	0,924
3000	2388,3	2579,1	1,03	80,51	1785,49	0,845	0,924
4000	3184,4	3438,8	1,37	81,57	2380,65	0,847	0,925
5000	3980,5	4298,5	1,71	82,68	2975,81	0,848	0,926

O valor mais alto de eficiência ecológica obtida para o sistema de cogeração foi de 0,926. Este valor foi obtido para uma produção de 5000 Nm^3/h de hidrogênio e levando-se em conta o ciclo de carbono.

A figura 13 apresenta os resultados para a eficiência ecológica do sistema de cogeração em função do bagaço disponibilizado para o processo de reforma a vapor.



Figura 13: Eficiência ecológica do sistema de cogeração

Analisando a figura identifica-se facilmente que quanto maior a produção de hidrogênio, melhor será a eficiência ecológica do sistema de cogeração. Como a eficiência ecológica está relacionada com o rendimento global do sistema de cogeração é normal este incremento, pois, com o aumento da produção de hidrogênio, queima-se uma menor quantidade de bagaço no sistema de cogeração, visto que o calor de processo da usina não é alterado. Apenas a geração de energia elétrica será reduzida para disponibilizar o bagaço para o processo de reforma a vapor.

A eficiência ecológica do sistema de cogeração tem uma leve alteração de acordo com o tipo de etanol utilizado para a produção do hidrogênio. Esta pequena variação é apresentada na figura 14. A eficiência ecológica é maior para o etanol hidratado.



Figura 14: Eficiência ecológica do sistema de cogeração considerando o ciclo de carbono

A figura 15 apresenta os resultados para a produção de hidrogênio com etanol anidro ou hidratado, sem considerar o ciclo de carbono.



Figura 15: Eficiência ecológica do sistema de cogeração sem considerar o ciclo de carbono

Observa-se que a eficiência ecológica do sistema de cogeração sem levar em conta o ciclo de carbono é consideravelmente menor quando comparada aos resultados obtidos para o sistema, considerando o ciclo de carbono. Novamente nota-se uma melhor eficiência ecológica utilizando-se o etanol hidratado.

4.2 Análise da eficiência ecológica do processo de produção de hidrogênio

O sistema de produção de hidrogênio proposto por Silva (2010) é mostrado na figura 16. O etanol misturado com água entra no gerador de vapor. A mistura vaporizada segue então para o reformador e purificador. O resultado deste processo é a obtenção do hidrogênio. Durante a queima do bagaço de canade-açúcar tem-se a liberação na atmosfera de CO_2 , NO_x e material particulado.



Figura 16: Sistema de produção de hidrogênio por reforma a vapor, adaptado (BRAGA, 2010)

De acordo com Silva (2010), o cálculo do rendimento termodinâmico do processo de produção de hidrogênio (Figura 15), pode ser determinado a partir da equação 31:

$$\eta_{ref} = \frac{m_{H_2}.PCI_{H_2}}{(m_{bg}.PCI_{bg} + m_{e \tan ol}.PCI_{e \tan ol})}$$
(31)

Onde:

$m_{h_{e}}$ Fluxo de massa de bagaço [kg/	n_{bg}	Fluxo d	e massa d	le bagaço	[kg/s]
---	----------	---------	-----------	-----------	--------

- m_{etanol} Fluxo de massa de etanol [l/s];
- m_{H_2} Fluxo de massa de hidrogênio [Nm³/h];
- PCI_{H_2} Poder calorífico inferior do hidrogênio [kJ/kg];
- *PCI_{etanol}* Poder calorífico inferior do etanol (anidro e/ou hidratado) [kJ/kg]
- *PCI*_{bg} Poder calorífico inferior do bagaço [kJ/kg].
Com base na reação global do processo de reforma a vapor de etanol, temos:

$$\underline{1} C_2 H_5 OH + 3 H_2 O ---- 2 CO_2 + \underline{6} H_2$$
(32)

Ou seja, para cada mol de etanol reagido resultam seis mols de hidrogênio. Portanto, 0,046 kg de etanol geram 0,012 kg de hidrogênio, assumindo um rendimento ideal (100%) para o processo de reforma.

Silva (2010) também faz uma relação entre a tonelada de cana-de-açúcar e etanol produzido por ela. Para cada tonelada de cana-de-açúcar se obtém 83,33 l de etanol e 250 kg de bagaço.

Considerando que a densidade do etanol seja de 0,7894 kg/l, tem-se:

 $83,331 \times 0,7894 \text{ kg/l} = 65,8307 \text{ kg}$ etanol

Portanto, para cada tonelada de cana-de-açúcar processada resulta em 65,8307 kg de etanol.

Com isto, a massa de bagaço por mol de etanol é de 0,17469 kg_{bag}/mol etanol.

Os valores de poder calorífico inferior utilizados são:

$PCI_{H_2} =$	119950 kJ/kg	hidrogênio
$PCI_{bg} =$	7320 kJ/kg	bagaço
$PCI_{et.hidr} =$	25000 kJ/kg	Etanol hidratado
$PCI_{et.anid} =$	28300 kJ/kg	Etanol anidro

Com estes dados, é possível obter um rendimento termodinâmico da reforma em torno de 55,76% para o etanol anidro e 59,95% para o etanol hidratado.

4.3 Cálculo da eficiência ecológica do processo de reforma a vapor

A eficiência ecológica do processo de reforma a vapor pode ser determinada pela equação 33:

$$\varepsilon_{ref} = \left[\frac{0,204 \ \eta_{ref} \ln\left(135 - \Pi_g\right)}{\eta_{ref} + \Pi_g}\right]^{0,5}$$
(33)

Onde:

- ε_{ref} Eficiência ecológica da reforma a vapor [-];
- η_{ref} Rendimento do processo de reforma a vapor [%];
- Π_{g} Indicador de poluição do processo de reforma [kg CO₂ / MJ].

Substituindo-se os dados na equação 31, obtém-se um valor de eficiência ecológica de 0,7649 para o etanol anidro sem levar em conta o ciclo de carbono e 0,9782 quando considerado o ciclo. Para o etanol hidratado tem-se 0,7762 e 0,9797, respectivamente, sem o ciclo de carbono.

4.4 Cálculo da eficiência ecológica global (sistema de cogeração + processo de reforma a vapor)

Para calcular a eficiência ecológica global (ε_{gl}), deve-se levar em conta os dois processos da indústria estudada (sistema de cogeração e processo de produção de hidrogênio). Neste caso, a equação 34 pode ser utilizada:

$$\varepsilon_{gl} = \frac{\left(\left[\left(CO_{2}\right)_{e}\right]_{cog}\varepsilon_{cog} + \left[\left(CO_{2}\right)_{e}\right]_{ref}\varepsilon_{ref}\right)}{\left[\left(CO_{2}\right)_{e}\right]_{cog} + \left[\left(CO_{2}\right)_{e}\right]_{ref}}$$
(34)

Onde: $[(CO_2)_e]_{cog}$ Carbono equivalente do sistema de cogeração [-]; ε_{cog} Eficiência ecológica do sistema de cogeração [-]; $[(CO_2)_e]_{ref}$ Carbono equivalente do processo de reforma a vapor
[-]; ε_{ref} Eficiência ecológica do processo de reforma a vapor
[-].

Os resultados de eficiência ecológica global são mostrados na tabela 19.

Draducão do	Eficiência global do etanol	Eficiência global do etanol	Eficiência global do etanol	Eficiência global do etanol
produção de	antoro (sem	antaro (com	nidratado (sem	nidratado (com
[Nm ³ /h]	carbono) []	carbono) []	carbono) []	carbono) []
300	0,803	0,950	0,809	0,951
600	0,803	0,950	0,809	0,951
900	0,803	0,950	0,809	0,951
1200	0,804	0,951	0,809	0,951
1500	0,804	0,951	0,810	0,951
2000	0,804	0,951	0,810	0,952
3000	0,805	0,951	0,811	0,952
4000	0,806	0,952	0,811	0,953
5000	0,807	0,952	0,812	0,953

Tabela 19: Eficiência ecológica global com e sem ciclo de carbono

Observa-se que o valor máximo de eficiência ecológica para o processo de reforma a vapor é de 0,953 para o caso do etanol hidratado e considerando-se o ciclo de carbono.

A figura 17 apresenta o resultado da eficiência ecológica global para o etanol anidro com e sem ciclo de carbono, relacionado à quantidade de hidrogênio produzida. Já a figura 18 apresenta os mesmos resultados, mas considerando o etanol hidratado.



Figura 17: Eficiência ecológica global para o etanol anidro com e sem ciclo de carbono.



Figura 18: Eficiência ecológica global para o etanol hidratado com e sem ciclo de carbono.

Como se pode observar nas duas figuras, em ambos os casos há uma sensível redução na eficiência ecológica global quando o ciclo de carbono não é considerado.

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

O processo de reforma a vapor de etanol para o caso do Brasil se mostra como uma excelente alternativa para a obtenção de hidrogênio. Este sistema pode vir a reduzir o custo de produção do hidrogênio já que grande parte da infraestrutura necessária (indústrias do setor sucroalcooleiro) para sua produção já se encontram instaladas e em operação.

Verificou-se através da análise energética que a produção de hidrogênio em conjunto com uma usina sucroalcooleira pode vir a aumentar o seu rendimento global. Isto de deve ao fato do fluxo de massa de vapor para acionar os diversos processos da usina ser mantido constante (sistema operando em paridade térmica), independente da quantidade de hidrogênio produzida.

Observa-se também que o rendimento para o turbogerador A sofre um decréscimo em função do aumento da produção de hidrogênio. Nota-se também que a potência elétrica que o sistema de cogeração deixa de gerar pelo desvio do bagaço pode ser facilmente compensada, com vantagens consideráveis, pela produção de hidrogênio, já que com 1 Nm³/h de hidrogênio em uma célula a combustível é possível gerar 1 kW. O sistema de cogeração deixa de produzir 3,08 MW, e no caso dos 5000 Nm³/h é possível gerar 5 MWe na célula.

Realizada a análise exergética, nota-se que as maiores taxas de irreversibilidade ocorrem na caldeira do sistema de cogeração. Sob o ponto de vista da segunda lei, o rendimento do turbogerador A tem um incremento quanto maior for a produção de hidrogênio. A taxa de irreversibilidade da caldeira, a maior do sistema, também se reduz com o aumento da produção de hidrogênio.

Da análise ecológica, há uma melhora da eficiência ecológica global da planta com a incorporação do processo de produção de hidrogênio. Quando comparadas as eficiências ecológicas do processo de reforma a vapor com a do sistema de cogeração, nota-se que a eficiência é sempre maior para o processo de produção de hidrogênio quando levado em conta o ciclo de carbono. Isto significa que a poluição emitida pelo processo de reforma é menor que a emitida pelo sistema de cogeração. Sob o ponto de vista ecológico, é mais vantajoso produzir eletricidade a partir do hidrogênio do que pelo sistema de cogeração.

Como sugestões para trabalhos futuros, podemos citar:

- Analisar a produção de hidrogênio considerando o bagaço residual que a usina possui;
- Análise econômica da produção de hidrogênio incorporada ao setor sucroalcooleiro;
- Elaboração de programa de computador (software) para simulação da produção de hidrogênio incorporada ao setor sucroalcooleiro;
- Estudo do potencial de produção de hidrogênio do setor sucroalcooleiro brasileiro.

CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS

ALCARDE, A. R., **Processamento da cana-de- açúcar Tratamento do Caldo Fermentação**. 2005. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-deacucar/arvore/CONTAG01_105_22122006154841.html, acessado dia 20/03/2012

ALCARDE, A. R, **Tratamento do caldo**. Disponível em http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-deacucar/arvore/CONTAG01_104_22122006154841.html, acessado dia 20/03/2012

ALSTOM POWER INDUSTRIAL TURBINES, 2001 Steam Turbine Data Sheet, Proposta AA.SP.111.01.Rev 01, Taubaté - SP.

BENITO M., J. SANZ, R. ISABEL, R. PADILLA, R. ARJONA, L. DAZA, 2005, Bio-ethanol steam reforming: Insights on the mechanism for hydrogen production, Journal of Power Sources, vol. 151, pp. 11-17.

BOEHM, F. R., 1987, **Design Analysis of Thermal Systems**. Editora John Wiley & Sons, USA, 173 p.

BRAGA, L. B., 2010, Análise Econômica do Uso de Célula a Combustível para Acionamento de Ônibus Urbano, Dissertação. Faculdade de Engenharia, Campus Guaratinguetá, UNESP, 99 p.

CARDU, M.; BAICA. M., 1999a Regarding a New Variant Methodology to Estimate Globally the Ecologic Impact of Thermopower Plants. **Energy Conversion and Management**, v.40, p. 1569-75

CASTRO H. F., 2001, Processos Químicos Industriais I.

Escola de Engenharia de Lorena- Universidade de São Paulo (USP), 15 p.

CASTRO, H. F., 2001, **Processos Químicos Industriais II**. Apostila 6. Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 16 p.

CORTEZ, L.A.B.; GÓMEZ, E.O., A Method For Exergy Analysis of Sugarcane Bagasse Boilers. BRAZ. J. Chem. Eng. [ONLINE]. 1998, VOL.15, N.1 ISSN 0104-6632.

COSTA, A.A.S., 2011, **Caracterização de Motor Aeronáutico utilizando Misturas de Gasolina de Aviação e Etanol: Aspectos Fluidodinâmicos, Termodinâmicos e Ecológicos**. 178f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica). Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

FINGUERUT, J., 2004, Produção de Etanol: Pesquisa e Desenvolvimento. In: **Curso Internacional. "Energia na Industria de Açúcar e Álcool"**. Núcleo de Estudos em Sistemas Térmicos. Universidade Federal de Itajubá, 27 p.

FIOMARI, M. C., 2004, Análise Energética e Exergética de uma Usina Sucroalcooleira do Oeste Paulista com Sistema de Cogeração de Energia em Expansão. Dissertação. Faculdade de Engenharia, Ilha Solteira, UNESP, 152 p.

FISHTIK, I, ALEXANDER A., DATTA, R., GEANA, D. (2000). "A thermodynamic analysis of hydrogen production by steam reforming of ethanol via response reactions". **International Journal of Hydrogen Energy** 25, p. 31-45

KOTAS, T.J., 1995, **The Exergy Method of Thermal Plant Analysis**, Krieger Publishing Company, Flórida, USA, 328p.

KAMATE, S. C., GANGAVATI, P. B., Exergy Analysis of Cogeneration Power Plants in Sugar Industries, **Applied Thermal Engineering**, Vol. 29, No. 5-6, 2009, pp. 1187- 1194.

PELLEGRINE, L. F., 2009, Análise e Otimização Termo- Econômica-Ambiental Aplicada a Produção Combinada de Açúcar, Álcool e Eletricidade. Tese de Doutorado. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (USP), 349 p.

SALES, C. A. V. B. Avaliação Técnico Econômica da Conversão da Biomassa em Eletricidade Utilizando Tecnologias de Gaseificação. 188 f. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Itajubá, programa de pósgraduação em engenharia da energia, 2007.

SILVA, M. E., 2005, Análise Termoquímica de Reformador de Etanol: Produção de Hidrogênio para Acionamento de uma Célula a Combustível do Tipo PEM de 1 kW. Dissertação de Mestrado. Departamento de Energia, Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 110 p.

SILVA, M. E., A. C. SOUZA, J. L. SILVEIRA, 2008, Thermodynamic analysis of direct steam reforming of ethanol in molten carbonate fuel cell. In Jounal of Fuel Cell Science and Technology. ASME - The American Society of Mechanical Engineers, ISSN da publicação: 1550-624X.

SILVA, M. E.; SILVEIRA, J. L.; SOUSA, M. N.; MARTINELLI, L.C.; SANTOS, R.; REIS, J. A., 2009, Produção de Hidrogênio a partir da Reforma a Vapor do Etanol para Aplicação em Célula a Combustível do tipo PEM. In: **Eighth Latin-American Congress on Electricity Generation and Transmission - CLAGTEE 2009**, Ubatuba – Brasil; Proceedings of CLAGTEE 2009, 6p.

SILVA, M. E., 2010, Análise Experimental da Reforma a Vapor do Etanol:
Aspectos Técnicos, Econômicos e Ecológicos. Tese. Faculdade de Engenharia, Campus Guaratinguetá, UNESP, 160 p.

SILVEIRA, J. L.; SANTOS, F. E. AND LUENGO, C. A., 1997, Technical and Economic Analysis of the Conversion of an Emergency Generator into a Cogeneration System: Study of a Case for a Hospital. **Proceedings of 4th APISCEU - Fourth Asian Pacific International Symposium on Combustion and Energy Utilization**, p.606-610, Bangkok, Thailand.

SILVEIRA, J. L., TUNA, CELSO EDUARDO, 2004, Thermoeconomic analysis method for optimization of combined heat and power system. Part II. **Progress in Energy and Combustion Science**., v.30, p.673 - 678.

SILVEIRA, J. L., CARVALHO JUNIOR, J. A., VILLELA, I. A. C., 2007, Combined Cycle versus one thousand diesel power plants: pollutant emissions, ecological efficiency and economic analysis. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**., v.11, p.524 - 535.

SILVEIRA J.L., BRAGA L.B., SOUZA A.C.C., ANTUNES J.S., ZANZI R., 2009, The benefits of ethanol for hydrogen production in urban transport. **Renewable & Sustainable Energy Reviews**. v 12, p 2525-2534.

SILVEIRA, J. L. ; SOUZA, Antonio Carlos Caetano de ; SOSA, Maria Isabel, 2006, Physical-Chemical and Thermodynamic Analyses of Ethanol Steam Reforming for Hydrogen Production. Journal of Fuel Cell Science and Technology, v. 3, p. 346.

SOUZA, A. C. C., 2005, Análise Técnica e Econômica de um Reformador
de Etanol para Produção de Hidrogênio. Dissertação de Mestrado.
Faculdade de Engenharia, Campus Guaratinguetá, UNESP, 138 p.

SZARGUT, J.; MORRIS, D.R.; STEWARD, F.R., 1988, **Exergy analysis of thermal, chemical, and metallurgical processes**. New York: Hemisphere Publishing Co, 332 p.

TUNA, C. E., 1999, Um método de análise exergoeconômica para otimização de sistemas energéticos. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia, Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, 145p.

UNIÃO DA AGROINDÚSTRIA CANAVIEIRA DE SÃO PAULO – ÚNICA. **Produção de cana-de-açúcar para indústria sucroalcooleira nos principais Estados do Brasil**. UNICA, 2010 – Disponível em: http://www.unica.com.br. Acesso em 28 de nov. 2011.

UNIÃO DAS INDÚSTRIAS DE CANA-DE-AÇUCAR, Setor sucroenergético – Mapa da Produção – Produção de etanol do Brasil. UNICA, 2009 – Disponível em: http://www.unica.com.br. Acesso em 15 de nov. 2011 VILLELA, I.A., SILVEIRA, J. L., 2005, Thermoeconomic analysis applied in cold water production system using biogas combustion. **Applied Thermal Engineering**., v.25, p.1141 - 1152.

VILLELA I.A., SILVEIRA J. L., 2007, Ecological efficiency in thermoelectric power plants. **Applied Thermal Engineering**. v27, p 840-847.