



ANÁLISE RETRO-TECNO-ECONÔMICA DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO
DE AMÔNIA BASEADA NA GASEIFICAÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO
URBANO

Vitor Pirovani Paixão

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo
Junior

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2018

ANÁLISE RETRO-TECNO-ECONÔMICA DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO
DE AMÔNIA BASEADA NA GASEIFICAÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO
URBANO

Vitor Pirovani Paixão

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE
JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A
OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA
QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Argimiro Resende Secchi, D.Sc.

Prof. Maurício Bezerra de Souza Junior, D.Sc.

Prof. André Luiz Hemerly Costa, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
FEVEREIRO DE 2018

Paixão, Vitor Pirovani

Análise retro-tecno-econômica de uma planta de produção de amônia baseada na gaseificação de resíduo sólido urbano/Vitor Pirovani Paixão. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2018.

XXIV, 115 p.: il.; 29,7cm.

Orientadores: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Junior

Dissertação (mestrado) – UFRJ/COPPE/Programa de Engenharia Química, 2018.

Referências Bibliográficas: p. 80 – 86.

1. Sustentabilidade. 2. Haber-Bosch. 3. Tratamento do lixo. I. Secchi, Argimiro Resende *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

Aos meus pais.

Agradecimentos

A Deus.

Aos meus pais, que me deram amor, carinho e incentivo para eu pudesse atingir meus objetivos.

Aos meus familiares, em especial, ao meu avô Sebastião a minha tia Marisa e ao meu tio Joceli, que desde a minha infância me apoiaram para que eu pudesse estudar.

A minha namorada Deyse, pelo incentivo, compreensão e amor.

Ao professor Argimiro, pela amizade, paciência, por estar sempre disponível e pelos valiosos conselhos.

Ao professor Príamo, pela amizade, apoio e rica contribuição.

Aos colegas da G-130, pela convivência e amizade.

À FAPERJ e à Capes, pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE RETRO-TECNO-ECONÔMICA DE UMA PLANTA DE PRODUÇÃO DE AMÔNIA BASEADA NA GASEIFICAÇÃO DE RESÍDUO SÓLIDO URBANO

Vitor Pirovani Paixão

Fevereiro/2018

Orientadores: Argimiro Resende Secchi
Príamo Albuquerque Melo Junior

Programa: Engenharia Química

Há uma grande geração de resíduo sólido urbano (RSU) em todo o mundo e o tratamento desse resíduo e a sua disposição final são sempre tarefas dispendiosas tanto financeiramente quanto ambientalmente. Também ambientalmente nocivo, o processo de produção de NH_3 , o qual é baseado principalmente na reforma a vapor do CH_4 , libera grandes quantidades de CO_2 na atmosfera. No entanto, esse processo é de extrema importância para a economia mundial, pois a NH_3 é usada como matéria-prima em diversos processos, sendo que é na fabricação de fertilizantes nitrogenados a sua maior aplicação. Isso torna a produção de NH_3 mais relevante para países que dependem da produção agrícola, como o Brasil. Em uma busca por uma alternativa sustentável, neste trabalho é feita uma Análise Retro-Tecno-Econômica (ARTE) de uma planta de produção de NH_3 baseada na gaseificação do RSU. A capacidade de produção da planta é de 21,25 ton de NH_3 por dia. Para um tempo de projeto de 20 anos com uma Taxa de Retorno do Investidor (TRI) de 15%, o preço mínimo de venda de NH_3 para um Valor Presente Líquido (VPL) nulo foi de US\$ 2.262,30/ton. Esse valor é cerca de 8 vezes maior que o valor praticado no mercado atualmente. Entretanto, para uma faixa populacional entre 550 mil e 1,5 milhões de habitantes, com uma TRI entre 0% e 4%, o preço de venda da tonelada de NH_3 se torna competitivo com a média de preços praticada na última década. Apesar da TRI baixa, a implementação desse tipo de planta pode reduzir os gastos públicos com o tratamento do RSU, gerar empregos, promover a reciclagem, gerar NH_3 a partir de uma fonte não fóssil e evitar a emissão de CH_4 na atmosfera devido à decomposição do RSU.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

RETRO-TECHNO-ECONOMIC ANALYSIS OF AN AMMONIA PRODUCTION PLANT BASED ON THE GASIFICATION OF MUNICIPAL SOLID WASTE

Vitor Pirovani Paixão

February/2018

Advisors: Argimiro Resende Secchi

Príamo Albuquerque Melo Junior

Department: Chemical Engineering

Municipal Solid Waste (MSW) is generated yearly in enormous amount worldwide. The treatment and the final disposal of this waste is both financially and environmentally expensive. Also environmentally aggressive, the NH_3 production process, which is based primarily on the CH_4 steam reform, releases great amounts of CO_2 in the atmosphere. However, the NH_3 production process has extreme importance to the world's economy due to its use as raw material for the manufacture of several chemicals, especially nitrogen fertilizers. Therefore, the NH_3 production is even more important to countries which depend on agricultural production such as Brazil. Aiming a more sustainable alternative, in this work a retro-techno-economic analysis of an NH_3 production plant that uses the gases generated during the MSW gasification is done. The plant is designed to receive MSW generated by 100,000 people. The plant capacity is 21.25 tons of NH_3 per day. The NH_3 minimum selling price for a project life of 20 years with an internal rate of return of 15% was calculated to be US\$ 2,262.30/ton. This value is approximated 8 times higher than the current market price. Nevertheless, the use of the MSW generated by a population ranging from 550,000 to 1,500,000 people, setting the NH_3 minimum selling price to average price from the last decade, results in an Internal Rate of Return (IRR) ranging from 0% to 4%. Although this IRR is not attractive for private investors, its implementation could reduce the public expenditure since the municipalities are obligated by the law to appropriately treat this residue. In addition, jobs would be created, NH_3 would not be generated from a fossil fuel source and greenhouse gas emissions due to municipal solid waste decomposition, mainly CH_4 , would be reduced.

Sumário

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Lista de Símbolos	xv
Lista de Abreviaturas	xxiii
1 Introdução	1
1.1 Objetivo	2
1.2 Estrutura do trabalho	2
2 Revisão Teórica e Bibliográfica	4
2.1 Resíduo sólido urbano (RSU)	4
2.2 Gaseificação	5
2.2.1 Plantas de gaseificação	8
2.3 Amônia	9
2.3.1 Produção de amônia a partir da reforma a vapor do gás natural	11
2.4 Análise Retro-Tecno-Econômica (ARTE)	13
2.4.1 Capital de investimento total	14
2.4.2 Custo total de produção	18
2.4.3 Fluxo de caixa e depreciação	19
2.4.4 Valor Presente Líquido e Taxa de Retorno do Investidor	20
2.4.5 Análise econômica de plantas de gaseificação e de amônia ba- seadas em fontes não fósseis	20
3 Método Proposto	24
3.1 Considerações gerais	24
3.2 Modelo de equilíbrio termodinâmico em gaseificadores	26
3.3 Dimensionamento de equipamentos	30
3.3.1 Trocadores de calor	30
3.3.2 Compressores e Acionadores	30

3.3.3	Leito de carvão ativado	32
3.3.4	Leito de ZnO	32
3.3.5	Reator de <i>shift</i> isotérmico (RSI)	33
3.3.6	Separador gás-líquido	35
3.3.7	Unidade PSA	35
3.3.8	Reator de amônia	37
3.3.9	Tanque de armazenamento de amônia	41
3.4	Arranjos de integração energética e acionador de compressores	41
3.5	Equações econômicas	43
3.5.1	Custo instalado (C_I)	43
3.5.2	Capital depreciável total (C_{CDT})	45
3.5.3	Custo total de produção (C)	45
3.5.4	Valor arrecadado com vendas (S_V)	46
3.5.5	Métrica econômica	46
3.6	Otimização da planta	48
3.7	Variáveis sujeitas à análise de sensibilidade	51
4	Resultados e Discussão	52
4.1	<i>Layout</i> da planta	52
4.2	Validação do modelo do gaseificador	54
4.3	Simulação do modelo do gaseificador	56
4.4	Reator de NH_3	57
4.4.1	Modelo empírico do reator de NH_3	59
4.5	Arranjos de integração energética, acionador de compressores e otimização da planta	61
4.6	Análise de sensibilidade	68
4.7	Análise Retro-Tecno-Econômica (ARTE)	71
5	Conclusões	77
5.1	Sugestões para trabalhos futuros	79
	Referências Bibliográficas	80
A	Cálculo da entalpia de formação do RSU	87
B	Dimensionamento de equipamentos	88
B.1	Separador gás-líquido	88
B.2	Camada de sílica gel e carbono ativado para unidade de PSA	88
B.3	Compressor e Soprador	90
B.4	Bombas	93
B.5	Tanque de armazenamento de amônia	93

C	Custo instalado de equipamentos	94
C.1	Fator material e fator pressão de trocadores de calor	96
C.2	Massa do casco de vasos de pressão	97
D	Estimação de custos com utilidades	98
E	Resultados	100
E.1	Simulação do modelo do gaseificador	100
E.2	Modelo empírico do reator de NH ₃ : Desvio padrão e limite de con- fiança dos parâmetros	101
E.3	Vazão mássica, pressão, temperatura e fração molar das correntes . .	103

Lista de Figuras

2.1	Composição mássica do RSU brasileiro em base seca.	4
2.2	Fluxograma da planta piloto de gasificação em Günssing, Áustria.	8
2.3	Fluxograma do processo de produção de amônia a partir da reforma a vapor do gás natural.	11
2.4	Variáveis econômicas necessárias para o cálculo de C_{CIT}	14
3.1	Fluxograma da etapa de separação e pré-tratamento do RSU.	25
3.2	Circuito Haber-Bosch	37
3.3	Circuito água/vapor da planta	43
4.1	<i>Layout</i> da Planta.	53
4.2	Composição molar da corrente gasosa (exceto N_2 , o qual é contabilizado, porém, não demonstrado) gerada no gaseificador para diferentes temperaturas utilizando a composição do RSU dada por ZAINAL <i>et al.</i> (2001).	56
4.3	Simulação do reator de NH_3 . Condição inicial: $F=700$ kmol/h, $y_{NH_3}=0,03$, $T=580$ K e $P=150$ atm.	58
4.4	Simulação do reator de NH_3 . Condição inicial: $F=400$ kmol/h, $y_{NH_3}=0,05$, $T=620$ K e $P=70$ atm.	58
4.5	Vazão molar de H_2 (F_{H_2}) predita versus observada.	60
4.6	Temperatura de saída do reator de NH_3 (T_{s,NH_3}) predita versus observada.	60
4.7	Massa de catalisador do reator de NH_3 (m_{cat}) predita versus observada.	60
4.8	Análise de sensibilidade do VPL em relação às variáveis selecionadas.	69
4.9	ARTE 1. Curvas isoeconômicas para o grupo 1. Demais variáveis foram mantidas constantes.	71
4.10	ARTE 2. Curvas isoeconômicas para o grupo 2. Demais variáveis foram mantidas constantes.	72
4.11	ARTE 4. Curvas isoeconômicas para o grupo 4. Demais variáveis foram mantidas constantes.	72

4.12 ARTE 4. Curvas isoeconômicas para o grupo 4. Demais variáveis foram mantidas constantes.	73
4.13 ARTE 5. Curvas isoeconômicas para o grupo 5. Demais variáveis foram mantidas constantes.	74
4.14 ARTE 6. Curvas isoeconômicas para o grupo 6. Demais variáveis foram mantidas constantes.	74
4.15 ARTE 7. Curvas isoeconômicas obtidas para uma baixa TRI. Demais variáveis forma mantidas constantes.	75
4.16 ARTE 8. Curvas isoeconômicas obtidas para uma baixa TRI. Demais variáveis forma mantidas constantes, exceto GA_{pre} cujo valor é igual a 75%.	76
4.17 ARTE 9. Curvas isoeconômicas obtidas para uma baixa TRI. Demais variáveis forma mantidas constantes, exceto GA_{pre} cujo valor é igual a 50%.	76
B.1 Linha com compressor ou soprador	91
E.1 Composição molar da corrente gasosa (exceto N_2 , o qual é contabilizado, porém, não demonstrado) gerada no gaseificador para diferentes temperaturas utilizando a composição do RSU dada por XIAO <i>et al.</i> (2009).	100
E.2 Composição molar da corrente gasosa gerada (exceto N_2 , o qual é contabilizado, porém, não demonstrado) no gaseificador para diferentes temperaturas utilizando a composição do RSU dada por GUAN <i>et al.</i> (2009).	101

Lista de Tabelas

2.1	Composição elementar mássica, em base seca, do RSU.	4
2.2	Fatores utilizados na Equação 2.9	16
2.3	Custos inclusos no capital de investimento total	17
2.4	Custos inclusos no custo fixo de produção	19
3.1	Valores do coeficiente global de troca térmica	30
3.2	Parâmetros da isoterma de Langmuir-Freundlich	36
3.3	Intervalo das variáveis utilizadas para simulação do modelo discretizado	40
3.4	Cronograma do fluxo de caixa	47
3.5	Preço de catalisadores, absorventes e adsorventes	47
3.6	Estimativas iniciais aleatórias para otimização da planta.	49
3.7	Faixa de variação permitida para as variáveis de decisão	50
3.8	Diferentes composições do RSU	51
4.1	Comparação entre dados experimentais de JAYAH <i>et al.</i> (2003) com dados preditos pelo modelo do gaseificador quando a razão Ar/Combustível é especificada	55
4.2	Comparação entre dados experimentais de JAYAH <i>et al.</i> (2003) com dados preditos pelo modelo do gaseificador quando T_g é especificada .	55
4.3	Resultado da otimização com o algoritmo <i>complex</i> para a Planta 1. .	61
4.4	Resultado da otimização com o algoritmo <i>complex</i> para a Planta 2. .	62
4.5	Resultado da otimização com o algoritmo <i>complex</i> para a Planta 3. .	63
4.6	Domínio reduzido das variáveis de decisão da Planta 1.	63
4.7	Domínio reduzido das variáveis de decisão da Planta 2.	64
4.8	Domínio reduzido das variáveis de decisão da Planta 3.	64
4.9	Resultado final da otimização com o algoritmo <i>direct</i>	64
4.10	Custo instalado da planta.	66
4.11	Capital de investimento total	67
4.12	Custos mais representativos no custo variável de produção.	67
4.13	Custo de operação, com catalisadores e receita com vendas anualizados.	68
4.14	Diferentes composições do RSU	70

B.1	Parâmetros da isoterma do Virial	89
C.1	Cálculo de C_I para filtro de tecido e soprador	94
C.2	Cálculo de C_I para trocadores de calor e bombas	95
C.4	Cálculo de C_I para vasos de pressão	95
C.3	Cálculo de C_I para compressor e acionadores	96
C.5	Espessura mínima do casco	97
D.1	Parâmetros da Equação D.1	98
E.1	Desvio padrão e limites de confiança para os parâmetros da Equação 4.1.102	
E.2	Desvio padrão e limites de confiança para os parâmetros da Equação 4.2.102	
E.3	Desvio padrão e limites de confiança para os parâmetros da Equação 4.3.103	
E.4	Especificações das correntes da Planta 1.	104
E.5	Especificações das correntes da Planta 2.	107
E.6	Especificações das correntes da Planta 3.	110
E.7	Circulação água/vapor para a Planta 1.	113
E.8	Circulação água/vapor para a Planta 2.	113
E.9	Circulação água/vapor para a Planta 3.	113
E.10	Tamanho dos principais equipamentos presentes na Planta 1.	114
E.11	Tamanho dos principais equipamentos presentes na Planta 2.	114
E.12	Tamanho dos principais equipamentos presentes na Planta 3.	115

Lista de Símbolos

ΔH_T	Varição de entalpia devido a variação de temperatura, p. 28
ΔH_{ads}	Calor de adsorção, p. 87
ΔH	Calor de reação, p. 33, 37, 38
ΔP	Varição da pressão, p. 90
ΔT_{lm}	Média logarítmica das temperaturas, p. 30
ΔT	Diferença entre temperaturas, p. 90
Δq	Capacidade de trabalho, p. 35, 36, 86
$\Delta \nu$	Diferença entre ν dos produtos e dos reagentes, p. 29
Ω	Parâmetros para o cálculo de f_P , p. 15
Φ	Coefficiente de fugacidade, p. 29
Υ	Parâmetro da isoterma de adsorção de H ₂ O em sílica gel, p. 87
Ξ	Parâmetros para o cálculo de C_{CE} , p. 14, 91–93
α	Parâmetro da isoterma do virial, p. 87
β	Parâmetros para cálculo de C_{CEI} , p. 15, 92
χ	Parâmetro para calcular f_M de trocadores de calor, p. 93
\dot{Q}	Calor trocado por unidade de tempo, p. 30, 33, 90
\dot{V}	Vazão volumétrica, p. 90
\dot{W}	Potência, p. 88
\dot{W}_a	Potência real adiabática, p. 88
\dot{W}_p	Potência real politrópica, p. 89

\dot{m}	Vazão mássica, p. 32
ϵ	Porosidade, p. 33, 34, 41, 86
η_{ad}	Eficiência adiabática, p. 88, 89
η_b	Eficiência da bomba, p. 90
η_{dr}	Eficiência do acionador, p. 31
η_p	Eficiência politrópica, p. 31, 89
\hat{f}	Fugacidade, p. 29
κ	Parâmetro da isoterma de Langmuir-Freundlich, p. 36
ν	Coefficiente estequiométrico, p. 29
ω	Uso efetivo do leito, p. 35, 36, 68, 86
ϕ	Razão de equivalência, p. 4–6, 26
ψ	Fator de atividade do catalisador, p. 34, 38
ρ	Densidade, p. 33, 34, 38, 41, 85, 86, 94
ξ	Parâmetro da isoterma do Virial, p. 87
AMR_{con}	Conversão de H ₂ no AMR, p. 68
A_s	Área superficial, p. 87
A	Área, p. 30, 90, 93
BP_{op}	Potência da bomba, p. 90
CB_{ca}	Capacidade de absorção de H ₂ S no leito de cavão ativado, p. 68
CP_{ot}	Potência do compressor, p. 30
C_{BT}	Custo com benefícios e treinamento, p. 18, 48
C_{CDT}	Capital depreciável total, p. 16, 18, 21, 48, 66
C_{CEI}	Custo instalado do equipamento, p. 16, 91–93
C_{CE}	Custo de compra do equipamento, p. 14, 91–93
C_{CFP}	Custo fixo de produção, p. 17, 48, 66

C_{CG}	Capital de giro, p. 16, 17, 66
C_{CIT}	Capital de investimento total, p. 13, 16, 17, 19–21, 66, 76
C_{CVP}	Custo variável de produção, p. 17, 49, 66
C_C	Custo com contingente, p. 16, 17, 48, 66
C_{ES}	Custo com encargos salariais, p. 17, 48, 49
C_E	Custo com engenharia, p. 16, 48, 66
C_{GA}	Custo geral e administrativo, p. 18
C_{IPD}	Investimento permanente direto, p. 16–18, 48, 66
C_{IPS}	Custo com imposto de propriedade e seguro, p. 18
C_{IPT}	Investimento permanente total, p. 16, 66
C_I	Custo instalado, p. 14, 16, 18, 22, 24, 25, 46–48, 65, 76, 91–93
C_{MDO}	Custo com mão de obra, p. 17, 18, 48
C_M	Custo com manutenção, p. 18, 48
C_O	Custo <i>offsite</i> , p. 14, 16, 48, 66
C_{PD}	Custo com pesquisa e desenvolvimento, p. 18
C_{SA}	Custo com salário, p. 17, 48
C_{SG}	Custo com supervisão e gerenciamento, p. 17, 18, 48
C_{SM}	Custo anual com salário por operador, p. 17, 48, 49
C_{SU}	Custo com <i>startup</i> , p. 16, 17, 48, 66
C_T	Custo do terreno, p. 16, 66
C_{VM}	Custo com vendas e <i>marketing</i> , p. 18
C_{cat}	Custo com reposição de catalisador, p. 18, 50, 66
C_{com}	Custo do combustível, p. 96
C_{uti}	Custo da utilidade, p. 96
C	Custo total de produção, p. 17, 66

DP_{ot}	Potência do acionador, p. 31
D	Depreciação, p. 18, 19
EI	Energia interna, p. 87
E_p	Máximo estresse permissível, p. 94
E_s	Eficiência de soldagem, p. 94
FF	Fração de capital financiado, p. 19
F_{H_2}	Vazão molar de H_2 de saída do AMR, p. 39, 58
F_f	Vazão molar da corrente fria, p. 30
F_q	Vazão molar da corrente quente, p. 30
F	Vazão molar, p. 27, 31, 37, 39, 40, 85, 86
GA_{pre}	Percentual do custo instalado total do gaseificador, p. 67, 69, 71, 72
$H_{f,RSU}^0$	Entalpia padrão de formação do RSU na temperatura de referência, p. 28
$H_{f,i}^0$	Entalpia padrão de formação na temperatura de referência, p. 28
I_{base}	Índice inflacionário do ano base, p. 16, 91–93
I	Índice inflacionário atual, p. 16
K_∞	Constante de adsorção a temperatura infinita, p. 87
K_H	Constante de Henry, p. 87
K_1	Constante de equilíbrio da reação de formação do metano, p. 29
K_2	Constante de equilíbrio da reação de deslocamento gás-água, p. 29
K	Constante de equilíbrio, p. 29, 34, 38
L	Altura, p. 32, 36, 41, 85, 86, 90, 94
MW	Massa molar, p. 3, 32, 84, 85

NC	Número de componentes, p. 87
NH_3_{pre}	Preço de venda de NH_3 , p. 69, 70, 72
NS	Número de estágios de compressão, p. 31, 89
PSA_{rec}	Percentual de recuperação de H_2 na unidade de PSA, p. 68
P_{NH_3}	Pressão de operação do AMR, p. 39, 40, 43–45, 60–64
P_{RSI}	Pressão de operação do RSI, p. 43–45, 60–64
P^0	Pressão do estado padrão (1 bar), p. 29
P	Pressão, p. 15, 31, 34, 35, 38, 48, 64, 89, 90, 93, 94
RSI_{pc1}	Parâmetro cinético da Equação 3.35 (12,88), p. 68
RSI_{pc2}	Parâmetro cinético da Equação 3.35 (1855,56), p. 68
RSU_{pre}	Preço de recebimento do RSU, p. 68
RSU_{rec}	Percentual de RSU recuperado na etapa de separação, p. 67–70
R	Constante do gás ideal, p. 31
S_V	Valor arrecadado com vendas, p. 18, 49, 66
S_{NH_3}	Valor arrecadado com a venda de NH_3 , p. 43, 60–64, 66, 76
S_{rec}	Valor arrecadado com a venda de recicláveis, p. 66
S	Fator tamanho, p. 14, 46–48, 91–93
T_0	Temperatura de referência (298,15 K), p. 28
T_{RSI}	Temperatura de entrada do RSI, p. 43–45, 60–64
T_{con}	Temperatura do condensador, p. 43–45, 60–63
T_{e,NH_3}	Temperatura de entrada do AMR, p. 39, 40, 43–45, 60–64
T_g	Temperatura do gaseificador, p. 29, 43–45, 53–55, 60–63
T_{s,NH_3}	Temperatura de saída do AMR, p. 39, 58
T_{vapor}	Temperatura do vapor fornecido ao RSI, p. 44
T	Temperatura, p. 31, 34, 35, 38, 64, 87, 90

U_{PF}	Número de unidades de processamento de fluidos, p. 17
U_{PS}	Número de unidades de processamento de sólidos, p. 17
U	Coefficiente global de troca térmica, p. 30, 33, 90
V_{cat}	Volume do catalisador, p. 34
V	Volume, p. 32, 33
W	Trabalho, p. 87
Cap_{Atual}	Capacidade atual da planta, p. 25
Cap_{Base}	Capacidade base da planta, p. 25
a_1	Parâmetro usado para calcular o preço das utilidades, p. 96
a_2	Parâmetro usado para calcular o preço das utilidades, p. 96
a_{ijk}	Parâmetros do modelo empírico do reator de amônia, p. 40
a	Atividade, p. 38
c_p	Capacidade calorífica a pressão constante, p. 31, 37, 87, 88
c_v	Capacidade calorífica a volume constante, p. 31
d	Diâmetro, p. 32, 41, 85, 86, 90, 94
e_{cas}	Espessura do casco, p. 94
f_{BM}	Fator <i>Bare Module</i> , p. 15, 91, 93
f_C	Fator civil, p. 15
f_{EL}	Fator elevação, p. 15
f_{EP}	Fator estrutural e predial, p. 15
f_E	Fator elétrico, p. 15
f_{IC}	Fator instrumentação e controle, p. 15
f_M	Fator material, p. 15, 48, 92, 93
f_{PC}	Fator pintura e cobertura, p. 15
f_P	Fator pressão, p. 15, 16, 48, 92, 93

f_T	Fator tubulação, p. 15
f_{con}	Percentual de C_{CDT} gasto por ano de construção, p. 18
f_l	Fator localidade, p. 16, 17, 48, 50
f^0	Fugacidade na condição padrão, p. 29
f_e	Fator de escala, p. 25, 46
$h_{f,e}$	Entalpia molar de entrada da corrente fria, p. 30
$h_{f,s}$	Entalpia molar de saída da corrente fria, p. 30
$h_{q,e}$	Entalpia molar de entrada da corrente quente, p. 30
$h_{q,s}$	Entalpia molar de saída da corrente quente, p. 30
i_{cp}	Taxa de retorno esperada, p. 19
i_f	Taxa de juros do capital financiado, p. 19
i	Custo de capital, p. 19
k	Constante de taxa, p. 34, 38
m_{cas}	Massa do casco, p. 48, 94
m_{cat}	Massa de catalisador, p. 34, 39, 41, 58
m	Massa, p. 36
n_{OX}	Número de mols de de O_2 necessários para gaseificar 1 mol de RSU, p. 27
n_{UA}	Umidade absoluta do ar, p. 27
n_p	Coefficiente politrópico, p. 89
n_w	Número de mols de H_2O presente no RSU, p. 27
nu	Número de unidades, p. 47
n	Número de mols, p. 27, 36
$q_{i,a}$	Capacidade de adsorção nas condições de adsorção, p. 35, 36, 87
$q_{i,d}$	Capacidade de adsorção nas condições de dessorção, p. 35, 36, 87

r_{CO}	Taxa de consumo de CO, p. 34
r_{NH_3}	Taxa de geração de NH ₃ , p. 37, 38
t_{IR}	Taxa do imposto de renda, p. 18, 50
t_{ads}	Tempo de adsorção, p. 35, 36, 44, 45, 60–65, 86
t_{dep}	Tempo de depreciação, p. 19
t_p	Tempo de vida do projeto, p. 19
u_{sed}	Velocidade de sedimentação de gotículas, p. 85
y_{r,NH_3}	Fração molar de NH ₃ de reciclo, p. 43–45, 60–63
y	Fração molar, p. 29, 34, 35, 39, 40
z_c	Fator de compressibilidade, p. 31, 89
z_1	Quantidade molar de H ₂ gerado por mol de RSU, p. 27
z_2	Quantidade molar de CO gerado por mol de RSU, p. 27
z_3	Quantidade molar de CO ₂ gerado por mol de RSU, p. 27
z_4	Quantidade molar de H ₂ O gerado por mol de RSU, p. 27
z_5	Quantidade molar de CH ₄ gerado por mol de RSU, p. 27
z_6	Quantidade molar de N ₂ gerado por mol de RSU, p. 27
z_7	Quantidade molar de H ₂ S gerado por mol de RSU, p. 27
z_8	Quantidade molar de SiO ₂ gerado por mol de RSU, p. 27

Lista de Abreviaturas

AMR	Reator de amônia, p. 37, 47, 54, 69, 76
ARTE	Análise Retro-Tecno-Econômica, p. vi, 2, 12, 13, 23, 50, 68–70, 73, 76, 77
AST	Tanque de armazenamento de amônia, p. 54
BL	Soprador, p. 52
CB	Leito de carvão ativado, p. 52
CEPCI	<i>The Chemical Engineering Plant Cost Index</i> , p. 15, 47, 51, 93–95, 98
CND	Condensador, p. 37, 52, 54
CP	Compressor, p. 52, 54
ENRCCI	<i>The Engineering News-Record Construction Cost Index</i> , p. 15
FC	Fluxo de caixa, p. 18, 19, 50
FGTS	Fundo de Garantia por Tempo de Serviço, p. 49
FT	Filtro de tecido, p. 52
HE	Trocador de Calor, p. 52, 54
HTS	<i>Shift</i> de alta temperatura, p. 11, 12
INSS	Instituto Nacional do Seguro Social, p. 49
LCA	<i>Leading Concept Ammonia</i> , p. 12, 23, 40, 52, 65, 76
LTS	<i>Shift</i> de baixa temperatura, p. 11, 12
MDEA	Metildietanolamina, p. 11
MEA	Monoetanolamina, p. 11

MX	Ponto de mistura, p. 52
NEQ	Número de equipamentos, p. 16
PCI	Poder Calorífico Inferior, p. 86
PCS	Poder Calorífico Superior, p. 3, 86
PSA	<i>Pressure Swing Adsorption</i> , p. 9, 12, 22, 23, 25, 35, 36, 40–44, 46–48, 52, 54, 62, 64–66, 69, 78
RSI	Reator de <i>Shift</i> Isotérmico, p. 12, 23, 25, 33, 34, 38, 42–44, 46–48, 52, 65, 69, 72, 87
RSU	Resíduo Sólido Urbano, p. vi, 2–6, 8, 24, 26–28, 41, 47, 50, 52, 56, 62, 66, 68–70, 72–78, 86
SGL	Separador gás-líquido, p. 37, 40, 52, 54
TRI	Taxa de Retorno do Investidor, p. vi, 4, 19–21, 50, 70, 72, 73, 77, 78
VPL	Valor Presente Líquido, p. vi, 19, 20, 44, 50, 61–64, 67–70, 77
ZB	Leito de ZnO, p. 52

Capítulo 1

Introdução

A produção de amônia em grande escala foi possibilitada pelo trabalho pioneiro realizado pelos cientistas Fritz Haber e Carl Bosch no início do século XX. Essa descoberta é considerada por muitos como sendo a descoberta tecnológica mais importante de século passado, pois, possibilitou o aumento da produção de fertilizantes e, conseqüentemente, o aumento da produção de alimentos e da população global (EGGEMAN, 2010; SHACHAM e BRAUNER, 2015).

Por outro lado, a produção de amônia consome cerca de 1,2% da energia primária global e é responsável por cerca de 0,93% das emissões globais de gases do efeito estufa. Além disso, para países localizados no centro de continentes que estão distantes de portos, os custos com o transporte de produtos à base de amônia pode aumentar de duas a três vezes (ARORA *et al.*, 2016).

Nas últimas décadas, uma busca por processos sustentáveis e menos nocivos ao meio ambiente tem sido feita. Tendo esse como um dos motivos, pesquisadores montaram uma planta piloto na Universidade de Minnesota (EUA) que usa como fonte de energia, a energia eólica, e para a obtenção do hidrogênio, é realizada a hidrólise da água. Do ponto de vista ambiental é uma excelente escolha, pois, a fonte de energia é renovável e não há a necessidade de utilização de matéria-prima proveniente de fontes fósseis (o gás natural e hidrocarbonetos leves são a principal fonte de hidrogênio para produção de NH_3). Entretanto, existem algumas desvantagens nesse tipo de planta. Do ponto de vista econômico, a planta de pequena escala ainda não é competitiva com as atuais plantas em operação. Outro ponto a ser destacado é que a produção de energia eólica é sazonal e desse modo existe a necessidade de conexão com a rede de eletricidade local (REESE *et al.*, 2016; TIFFANY *et al.*, 2015).

O Brasil passou por crises hídricas nos últimos anos e como alternativa para minimizar o consumo de água, propõe-se realizar a gaseificação do lixo urbano para se obter hidrogênio. A gaseificação de biomassa já é utilizada industrialmente, tanto para a obtenção de energia elétrica a partir da combustão do gás resultante (hi-

drogênio, monóxido de carbono, etc.), quanto para a utilização desses gases como matéria-prima em outros processos, tais como, na síntese de Fischer-Tropsch e no processo Haber-Bosch. A gaseificação do lixo urbano pode reduzir em cerca de 90% o volume desse resíduo, aumentando assim a vida útil de aterros sanitários e possibilitando a geração de produtos com valor econômico, neste caso específico, NH_3 (HIGMAN e VAN DER BURGT, 2003; NG *et al.*, 2014; SAUCIUC *et al.*, 2011).

Nesse contexto, este trabalho trata do estudo da viabilidade econômica de uma planta de produção de amônia que utiliza como fonte de obtenção de hidrogênio, o lixo urbano, doravante denominado Resíduo Sólido Urbano (RSU). Para realização deste estudo é aplicado a metodologia de Análise Retro-Tecno-Econômica (ARTE) proposta recentemente por FURLAN *et al.* (2016). Essa é uma forma de abordagem muito interessante que permite acessar o desempenho econômico da planta como um todo, de equipamentos individualmente e permite a identificação de partes do processo e/ou tecnologias que devem ser aprimoradas ou desenvolvidas para melhorar o desempenho econômico de plantas químicas.

1.1 Objetivo

Este trabalho tem como objetivo geral a realização de uma Análise Retro-Tecno-Econômica (ARTE) de uma planta de produção de amônia combinada com uma planta de gaseificação de RSU. Para a realização do objetivo geral os seguintes objetivos específicos são definidos como segue:

1. Definir o *layout* da planta;
2. Implementar modelos matemáticos dos equipamentos;
3. Identificar variáveis de processo mais significativas na ARTE do problema;
4. Definir os valores das variáveis mais significativas para que o processo seja viável economicamente, caso possível.

1.2 Estrutura do trabalho

O trabalho está dividido em 5 capítulos. No primeiro deles é feita uma breve introdução sobre o assunto.

No Capítulo 2 é feita uma revisão da literatura sobre plantas de produção de NH_3 , sobre plantas de gaseificação e sobre a geração e gaseificação do RSU. Também é feita uma revisão teórica sobre o desenvolvimento de análises econômicas e uma revisão da literatura sobre estudos que utilizaram esse tipo de análise em plantas de produção de NH_3 e em plantas baseadas na gaseificação de biomassa.

No Capítulo 3, a metodologia utilizada para atingir os objetivos desse trabalho é explicada. A modelagem dos equipamentos e as considerações feitas durante o desenvolvimento deste trabalho são encontrados nesse capítulo.

Nos Capítulos 4 e 5, a discussão acerca dos resultados obtidos e as conclusões são expostas, respectivamente.

Capítulo 2

Revisão Teórica e Bibliográfica

2.1 Resíduo sólido urbano (RSU)

A geração de RSU mundial atingiu a marca de aproximadamente 1,3 bilhões de toneladas no ano de 2012 e a previsão é de que essa quantidade duplique até 2025 (COUTO *et al.*, 2016b). No Brasil, a geração de RSU é de aproximadamente 208.000 toneladas por dia, o que resulta em aproximadamente 1,15 kg RSU/dia/pessoa (LUZ *et al.*, 2015). Os constituintes do RSU brasileiro podem ser vistos na Figura 2.1 e a sua respectiva composição elementar na Tabela 2.1.

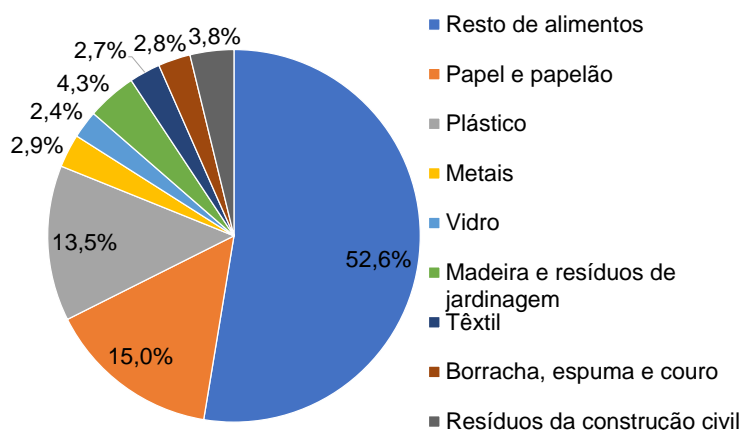


Figura 2.1: Composição mássica do RSU brasileiro em base seca (LUZ *et al.*, 2015).

Tabela 2.1: Composição elementar mássica, em base seca, do RSU (ZAINAL *et al.*, 2001).

C	H	O	N	S	Cinzas	PCS (kJ/kmol)	MW_{RSU} (kg/kmol)
47,6	6	32,9	1,2	0,3	12	433.034	25,23

A grande geração de RSU traz tanto prejuízo ambiental, quanto econômico. Estima-se que cerca de 20% das emissões de CH_4 provenientes de fontes emissoras

de gases do efeito estufa proveem de aterros sanitários (LINO e ISMAIL, 2012). Além disso, o custo médio para o acondicionamento do RSU em aterros sanitários é de US\$ 8,80/ton se gerenciados pela iniciativa pública, podendo chegar a US\$ 35,10/ton se gerenciados pela iniciativa privada (LUZ *et al.*, 2015).

Para tratar o RSU, LINO e ISMAIL (2012) mostram que apenas a reciclagem e a biodigestão da matéria orgânica para produção de biogás são capazes de reduzir emissões, diminuir gastos com energia e gerar renda.

LUZ *et al.* (2015) propõem três diferentes cenários econômicos (a diferença entre cenários está na TRI adotada) para a produção de eletricidade a partir dos gases gerados na gaseificação do RSU. A quantidade de RSU gerada varia de acordo com o número de habitantes de uma localidade, e, dessa maneira, a quantidade de energia produzida também varia. Assim, os autores demonstraram que todos os três cenários propostos são viáveis a partir de diferentes tamanhos populacionais. Entretanto, mesmo para cidades pequenas, onde o processo não é viável, os autores propõem a criação de consórcios entre cidades vizinhas, tornando o processo também viável para localidades com baixo número de habitantes.

2.2 Gaseificação

A gaseificação é o processo de tratamento térmico de matéria carbonosa semelhante à pirólise e à combustão. A diferença entre os processos está na quantidade de agente oxidante fornecido ao sistema. A pirólise ocorre através do aquecimento da matéria carbonosa em ausência ou em concentrações de agente oxidante próximas de zero. A combustão ocorre na presença de agente oxidante em excesso e a gaseificação ocorre na presença de agente oxidante intermediária à combustão e à pirólise. Um parâmetro amplamente utilizado para diferenciar os três processos é a razão de equivalência (ϕ) definida como razão entre a quantidade de oxigênio que entra no processo e a quantidade estequiométrica de oxigênio (RODRIGUES, 2008). Assim:

1. $\phi \approx 0 \rightarrow$ Pirólise;
2. $0 < \phi < 1 \rightarrow$ Gaseificação;
3. $\phi \geq 1 \rightarrow$ Combustão;

Devido a sua alta eficiência global e a minimização de efeitos poluentes, a gaseificação é considerada um processo promissor no tratamento de resíduos (COUTO *et al.*, 2016b). Esta tecnologia vem sendo estudada há décadas, porém, o interesse nela passa por altos e baixos por, aparentemente, estar relacionado com o preço e a disponibilidade de combustíveis fósseis (COUTO *et al.*, 2013).

HE *et al.* (2009) estudaram a gaseificação do RSU chinês com vapor e catalisada com dolomita calcinada, para produzir gás de síntese rico em H_2 . Os experimentos foram conduzidos para diferentes temperaturas (entre $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $950\text{ }^\circ\text{C}$), mantendo-se a razão vapor/RSU em 0,77. A dolomita calcinada se mostrou um catalisador eficiente, produzindo gás de síntese com fração molar de H_2 aproximadamente duas vezes maior quando comparada com a gaseificação a vapor sem a presença do catalisador. Em relação à temperatura, quanto maior essa foi, maior foi a fração molar de H_2 obtida no gás de síntese resultante. A relação H_2/CO aumentou até a temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$, onde atingiu o valor de 3,39. Para temperaturas superiores a $850\text{ }^\circ\text{C}$, o valor da razão H_2/CO diminuiu. O teor de alcatrão reduziu com o aumento da temperatura, e a partir de $850\text{ }^\circ\text{C}$, nenhum alcatrão foi gerado.

NIU *et al.* (2014) estudaram a gaseificação com O_2 de diferentes tipos de resíduos, a saber, papel, madeira, tecido e resto de alimento, presentes no RSU, para cada resíduo separadamente, em um gaseificador de leito fixo. A temperatura foi variada de $700\text{ }^\circ\text{C}$ a $900\text{ }^\circ\text{C}$. O gás de síntese com maior fração molar de H_2 foi obtido em uma temperatura de $850\text{ }^\circ\text{C}$ durante a gaseificação dos restos de alimento. A fração molar de CO_2 e de CH_4 decrescem quando a temperatura é elevada não importando o resíduo gaseificado, ao contrário da fração molar de CO que aumenta consideravelmente com o aumento da temperatura. O efeito de ϕ na qualidade do gás produzido também foi avaliado. De forma semelhante para os resíduos estudados, a produção de H_2 e CO decrescem com o aumento de ϕ , exceto para madeira, com a qual a fração de CO apresenta um máximo ao logo do aumento de ϕ . A produção de CO_2 aumenta com o aumento de ϕ . Os autores concluíram que para os quatro resíduos estudados, ϕ ótimo está entre 0,18 e 0,23.

COUTO *et al.* (2016a,b, 2015) desenvolveram e validaram um modelo fenomenológico bidimensional capaz de prever a composição do gás gerado em um gaseificador semi-industrial de leito fluidizado. A partir desse modelo foram feitos diversos estudos por esse grupo de pesquisadores para diferentes tipos de agentes oxidantes. Em um desses estudos, COUTO *et al.* (2015) avaliaram a qualidade do gás produzido a partir da gaseificação com ar do RSU português, variando a quantidade de ar admitida no gaseificador, temperatura de gaseificação e a quantidade de RSU alimentado. Quanto maior a temperatura de gaseificação, maior foi a quantidade de hidrogênio gerado e maior a conversão de carbono dentro do intervalo estudado (entre $500\text{ }^\circ\text{C}$ e $700\text{ }^\circ\text{C}$). A elevação da temperatura de gaseificação causou redução na quantidade de CH_4 gerado. A razão H_2/CO atingiu máximos em temperaturas de $600\text{ }^\circ\text{C}$, tanto para diferentes vazões de ar quanto para diferentes vazões de RSU. Os autores concluíram, de acordo com a qualidade do gás de síntese gerado, que a aplicação ideal deste gás é na geração de combustível e em sínteses químicas.

Em outro estudo do mesmo grupo de pesquisadores, COUTO *et al.* (2016b) estu-

daram os efeitos da mistura entre CO_2 e ar como agente oxidante no gás de síntese produzido a partir da gaseificação do RSU. Variando a concentração de CO_2 na mistura oxidante foi possível perceber que a composição molar (livre de H_2O e N_2) de H_2 é pouco afetada ficando entre, aproximadamente, 15% e 17%, entretanto, a concentração dos demais componentes é fortemente afetada, como por exemplo, a concentração de CO que aumenta gradativamente até atingir um máximo de cerca de 35% quando a concentração de CO_2 na mistura oxidante é de 40%. Variando a razão CO_2/RSU para diferentes valores de ϕ foi possível perceber que a concentração de H_2 decresce linearmente com o aumento da razão CO_2/RSU , enquanto a concentração de CO e CO_2 aumentam gradativamente. Os autores também mostram que o aumento da razão CO_2/RSU eleva a conversão de carbono e diminui a formação de alcatrão.

COUTO *et al.* (2016a) avaliaram a possibilidade de produzir gás de síntese rico em H_2 utilizando uma mistura entre ar e vapor como agente oxidante. Com o aumento da injeção de ar no sistema, para uma temperatura constante de 700°C e uma admissão de RSU de 25 kg/h, mantendo a vazão de vapor fixa (não especificada pelo autor) é notável a redução da concentração de CO e de H_2 , sendo que a diminuição de CO na mistura gasosa é mais acentuada. Já a concentração de CO_2 aumenta. Isso ocorre, pois, com o aumento da injeção de O_2 proveniente do ar, as reações de combustão são favorecidas, consumindo CO e de H_2 e gerando CO_2 . Aumentando a razão vapor/RSU para as mesmas condições de temperatura e vazão de RSU mencionadas, mantendo a vazão de ar constante (não especificada pelo autor), a concentração molar de H_2 aumenta, sendo que esta atinge aproximadamente 43% (livre de vapor e de N_2) quando a razão vapor/RSU é de 1,5. Também foi avaliada a utilização de uma mistura de CO_2 com ar como agente oxidante. Aumentando a razão CO_2/ar nota-se que a fração molar de H_2 decresce e que, a fração molar de CO_2 e CO aumentam. O efeito da temperatura de gaseificação também foi avaliado, sendo que, com o seu aumento, tanto a concentração de CO e de H_2 aumentaram e a concentração de CO_2 diminuiu. O efeito de catalisadores também foi estudado pelos pesquisadores. Além de diminuir pela metade a concentração de alcatrão no gás gerado, para o catalisador dolomita, e por um quarto, para o catalisador NiO/MD, ambos os catalisadores aumentaram a produção de H_2 , sendo que o catalisador de NiO/MD foi mais eficiente do que a dolomita em promover uma maior formação de H_2 operando em condições idênticas.

A partir dos relatos contidos na literatura percebe-se que, o agente gaseificante mais eficiente para produzir um gás de síntese rico em H_2 é o vapor de H_2O e o pior é CO_2 . Ar e O_2 , como agentes gaseificantes, geram um gás de síntese com quantidade de H_2 similar, porém, quando a gaseificação é realizada com ar, a corrente gasosa gerada fica diluída em N_2 . Em relação à temperatura de gaseificação, o seu aumento

favorece a formação de H_2 e diminui a formação de CH_4 e alcatrão. A razão de equivalência ótima (ϕ) para produção de H_2 está entre 0,2 e 0,4.

2.2.1 Plantas de gaseificação

Em Güssing, na Áustria, há mais de uma década opera uma planta piloto de gaseificação de madeira, desenvolvida pelo departamento de engenharia química da Universidade Técnica de Viena (Figura 2.2).

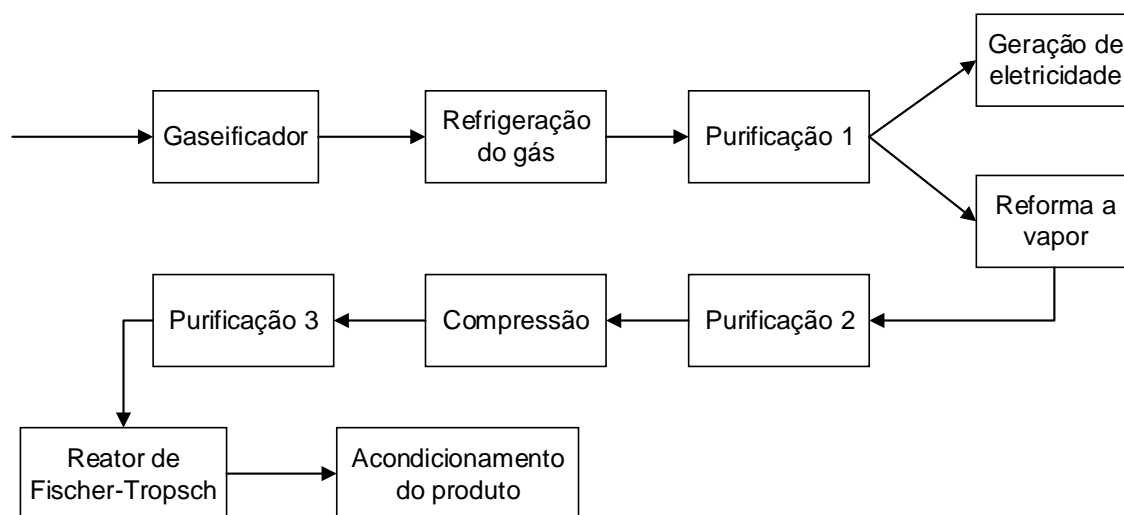
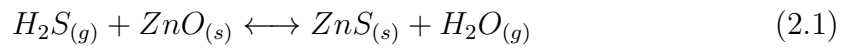


Figura 2.2: Fluxograma da planta piloto de gaseificação em Güssing, Áustria (Adaptado de SAUCIUC *et al.* (2011)).

O gás produzido é utilizado tanto na produção de eletricidade quanto como matéria-prima para a síntese de Fischer-Tropsch. Vapor é utilizado como agente oxidante em um gaseificador de leito fluidizado com rápida circulação interna. O gás gerado é refrigerado e então passa pelo processo de purificação 1, onde partículas sólidas e alcatrão são removidos. Posteriormente a corrente gasosa é dividida e, uma parte segue para a geração de eletricidade e a outra segue para a geração de combustível líquido através da síntese de Fischer-Tropsch (SAUCIUC *et al.*, 2011).

A fração de gás destinada à produção de combustível líquido passa por um leito de carvão ativado coberto com KI (Purificação 2) onde parte do H_2S presente no gás é convertido a enxofre elementar e absorvido. Para que ocorra essa absorção, a presença de H_2O e O_2 é necessária. Primeiramente, H_2O é adsorvida à superfície do carvão ativado formando um filme na estrutura porosa do material. Posteriormente, H_2S e O_2 se difundem pelos poros e são dissolvidos na H_2O , e então, O_2 se dissocia em radicais que reagem com os íons de hidrossulfeto (HS^-) formando enxofre elementar e H_2O . Nessa etapa, a concentração total de enxofre no gás é reduzida de 100 ppm para 3 ppm (BOPPART, 1996; SAUCIUC *et al.*, 2011).

Após a passagem pelo leito de carvão ativo, o gás é comprimido e então segue para a etapa de purificação 3, onde passa por dois leitos consecutivos de ZnO e de CuO, respectivamente. Esses dois leitos são necessários para reduzir a concentração de H₂S a níveis toleráveis (Equação 2.1), pois, esta substância é extremamente nociva ao catalisador de ferro usado no reator de Fischer-Tropsch (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006; SAUCIUC *et al.*, 2011).



Posteriormente, o gás purificado segue para o reator de Fischer-Tropsch, onde combustível líquido é produzido e, por fim, acondicionado (SAUCIUC *et al.*, 2011).

No Japão há várias plantas *Thermoselect* de gaseificação operando com capacidade de até 300 ton de RSU/dia. O processo *Thermoselect* é capaz de gaseificar o RSU sem necessidade de tratamento prévio. O₂ é utilizado com agente gaseificante e gás natural é utilizado na zona de homogeneização da corrente de saída de sólidos do gaseificador. Os três principais gastos com energia ocorrem devido à perda de calor para o ambiente, a geração de O₂ e o gasto com gás natural (KLINGHOFFER e CASTALDI, 2013).

Para a produção de amônia, a gaseificação é aplicada industrialmente em diversas plantas ao redor do mundo, porém, a matéria-prima é, em sua maioria, proveniente de resíduos da indústria do petróleo ou carvão. Neste contexto, se encaixa a Ultrafertil S.A., no Brasil, que utiliza resíduo de asfalto como matéria-prima. Outro exemplo é a Dakota Gasification Company, nos Estados Unidos, que utiliza resíduos de refinaria e lenhita, possuindo uma capacidade de produção de 360.000 toneladas de amônia por ano (EGGEMAN, 2010; MILLER, 2004).

2.3 Amônia

A reação química de formação de NH₃ (Equação 2.2) é uma reação de equilíbrio, exotérmica e catalisada por catalisadores geralmente de ferro. De acordo com o princípio de Le Chatelier, o aumento da pressão desloca o equilíbrio para o lado do produto, porém, aumenta os custos com a compressão dos gases. No caso da temperatura, a diminuição desta irá favorecer a formação do produto, porém irá reduzir consideravelmente a velocidade de reação, sendo que a temperatura mínima aplicável é de 350 °C (EGGEMAN, 2010; KABOORD *et al.*, 2004; MALMALI *et al.*, 2016).



Atualmente, a maior parte da NH₃ produzida no mundo provém ainda do pro-

cesso Haber-Bosch. Nesse processo, H_2 e N_2 são comprimidos e aquecidos até as condições favoráveis à reação (temperatura entre $350^\circ C$ e $550^\circ C$ e pressão entre 15 e 25 MPa) e, posteriormente, são alimentados em um reator catalítico em proporções estequiométricas (3:1). Devido ao fato de que a reação de formação de amônia é exotérmica, para evitar que o aumento da temperatura leve a reação ao equilíbrio, alguns reatores possuem mais de um leito catalítico com trocadores de calor entre os leitos para reduzir a temperatura de entrada do leito subsequente. Após a reação, a NH_3 formada é condensada e removida do processo e como a conversão por passe é baixa (cerca de 20%), os gases que não reagiram são recirculados (CARVALHO, 2016; EGGEMAN, 2010; HUBERTY *et al.*, 2012).

Em um processo de produção de NH_3 , o N_2 utilizado provém do ar e para a obtenção do H_2 existem diversas fontes e, conseqüentemente, diversos processos. O processo de obtenção do H_2 geralmente requer mais equipamentos do que o processo de fabricação de NH_3 em si. O H_2 pode ser obtido a partir da oxidação parcial do carvão, da gaseificação da biomassa, da hidrólise da água e da reforma a vapor do gás natural e de hidrocarbonetos leves, por exemplo. Atualmente, o processo mais utilizado para se obter H_2 provém da reforma a vapor do gás natural e de hidrocarbonetos leves. Esse processo se destaca devido a sua viabilidade econômica e a disponibilidade de matéria-prima (EGGEMAN, 2010).

Apesar de atrativo economicamente, a obtenção de H_2 através da reforma a vapor do gás natural (Subseção 2.3.1) libera grandes quantidades de dióxido de carbono na atmosfera (Equações 2.3 e 2.4)(CARVALHO, 2016).



Empregando um processo alternativo, um grupo de pesquisadores da Universidade de Minnesota (EUA) montou uma planta piloto capaz de produzir NH_3 sem que haja emissão de CO_2 . Os pesquisadores compararam as áreas com maior velocidade do vento, ou seja, áreas propícias para a instalação de usinas eólicas, com as áreas onde mais se necessita de NH_3 nos EUA e concluíram que essas áreas são, a grosso modo, as mesmas. Além disso, essas áreas são afastadas de grandes centros, o que tornaria custoso produzir energia eólica e realizar a transmissão dessa eletricidade para regiões populosas. Para obter H_2 é realizada a hidrólise da água em uma membrana de troca de prótons e para se obter o N_2 , é utilizado uma unidade de *Pressure Swing Adsorption* (PSA), que o separa do ar. Os gases são posteriormente enviados para o circuito de amônia composto por um compressor, um trocador de calor, um aquecedor, um reator e um condensador seguido de um separador onde a NH_3 produzida no reator é separada. A mistura de gases que não reagiu é recircu-

lada para o compressor novamente. Todo o processo é alimentado por eletricidade proveniente de uma turbina eólica.

2.3.1 Produção de amônia a partir da reforma a vapor do gás natural

Nesse processo (Figura 2.3), primeiramente o gás natural passa pela etapa de dessulfurização. A remoção é necessária, pois, compostos sulfurosos são nocivos aos catalisadores presente nos reatores de etapas subsequentes. No dessulfurizador, compostos sulfurosos são convertidos em H_2S pelo catalisador de $CoMo/Al_2O_3$ e é posteriormente removido em um leito de ZnO (Equação 2.1).

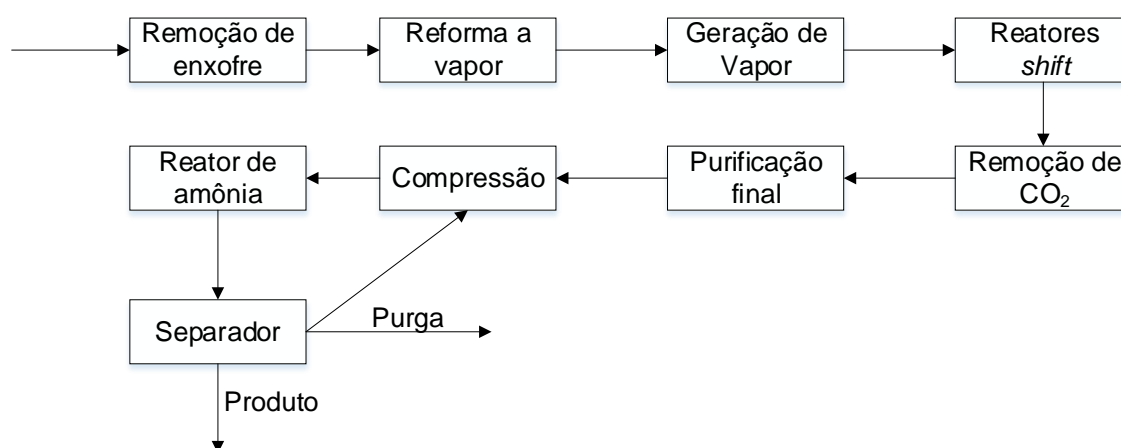
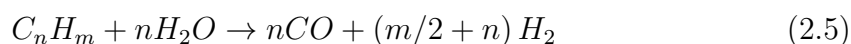


Figura 2.3: Fluxograma do processo de produção de amônia a partir da reforma a vapor do gás natural (APPL, 1999; CARVALHO, 2016).

Após a remoção do enxofre, vapor é adicionado a corrente gasosa (normalmente em uma relação entre 2,5 e 4 mols de H_2O por mol de C) e a mistura segue para o reformador primário onde ocorrem as reações 2.3, 2.4 e 2.5. Devido à característica endotérmica das reações 2.3 e 2.5, combustível tem que ser queimado para fornecer calor para o reformador. As temperaturas típicas na saída do reformador primário estão entre $750\text{ }^\circ\text{C}$ e $820\text{ }^\circ\text{C}$. Após a saída do reformador primário, a corrente gasosa ainda contém CH_4 em um fração molar entre 10% e 12%. Para reduzir esta fração para menos de 1%, o gás entra no reformador secundário, o qual opera de modo adiabático, sendo que o calor necessário é gerado a partir da injeção direta de ar no sistema, o que promove a reação de O_2 com CH_4 , CO e H_2 . A corrente de saída do reformador secundário está a uma temperatura entre $950\text{ }^\circ\text{C}$ e $1025\text{ }^\circ\text{C}$, possui uma fração molar de CO entre 10% e 13% e uma pressão entre 25 e 30 bar (AIKA *et al.*, 1995; BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006).



O CO é prejudicial para o catalisador do reator de NH₃. Para reduzir a quantidade de CO até uma fração molar entre 2% e 3% e simultaneamente gerar H₂, a mistura gasosa segue para o reator de *shift* de alta temperatura (HTS) onde a reação 2.4 ocorre. O reator HTS opera entre 350 °C e 500 °C, de modo que a corrente gasosa que sai do reformador secundário deve ser previamente resfriada. O calor removido é utilizado para gerar vapor. Do ponto de vista termodinâmico, seria mais vantajoso operar o reator HTS a 200 °C, porém, o catalisador de Fe₃O₄ e Cr₂O₃ não é ativo o suficiente nessa temperatura. Por outro lado, esse catalisador é mais barato do que o catalisador de CuO/ZnO/Al₂O₃ usado no reator de *shift* de baixa temperatura (LTS) e serve como leito protetor absorvendo compostos sulfurosos residuais. Para deslocar o equilíbrio da reação 2.4 para a formação de H₂, vapor em uma proporção molar vapor/CO maior do que 4:1 é adicionado à mistura gasosa na entrada do reator HTS. A temperatura de saída do reator HTS é aproximadamente 50 °C mais elevada do que a temperatura de entrada. Posteriormente, o gás é resfriado até uma temperatura de 200 °C e segue para o reator LTS, onde a concentração molar de CO é reduzida para cerca de 0,2%. Durante essa etapa, a temperatura se eleva em cerca de 15 °C (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006; RASE e HOLMES, 1977).

Após os reatores de *shift*, a corrente gasosa possui uma fração molar de CO₂ de cerca de 18%. O CO₂ também é prejudicial ao catalisador de NH₃, de modo que sua remoção é necessária. O processo de remoção de CO₂ pode ser classificado em absorção química e absorção física. Para ambos os casos existem diversos tipos de configurações e absorventes. No caso da absorção química, o processo mais comum é baseado em etanolamina, sendo o processo Monoetanolamina (MEA) o primeiro a substituir a purificação com água em uma planta de produção de NH₃. Esse processo era muito custoso sendo que no início, chegava a consumir 5,8 GJ/ton NH₃. Posteriormente outros processos de absorção química foram desenvolvidos como, por exemplo, o Metildietanolamina (MDEA). Exemplos de processos de absorção física são os processos Sulfinol, Rectisol e Selexol (AIKA *et al.*, 1995; APPL, 1999; MAXWELL, 2004).

Depois da etapa de remoção de CO₂, a corrente gasosa ainda contém CO e CO₂ em concentrações volumétricas que variam de 0,2% a 0,5% e 0,005% a 0,2%, respectivamente. Para reduzir a concentração destes compostos para ppm, o primeiro processo desenvolvido foi o de lavagem com licor de cobre, porém este processo se tornou obsoleto devido ao alto nível de demanda energética e aos problemas de poluição ambiental. Atualmente, o processo de metanação, onde as reações reversas 2.3

e 2.4 ocorrem, é o preferido devido a sua simplicidade e capacidade de reduzir os níveis dos óxidos para abaixo de 10 ppm. Um processo de purificação que vem ganhando destaque ultimamente é o PSA. Este processo não só pode ser usado na etapa de purificação final, como também pode ser utilizado para remover CO₂, CO e CH₄, substituindo assim a etapa de remoção de CO₂, metanação e até mesmo o reator LTS. Novas plantas de produção de H₂ estão sendo projetadas com uma unidade de PSA para a realização da purificação do gás. Taxas de recuperação em uma unidade de PSA variam de acordo com a capacidade de produção podendo chegar a cerca de 90% com uma pureza de 99,999% mol. O processo de separação em uma unidade de PSA se baseia na afinidade do gás que se deseja remover com o sólido que compõe o leito da unidade. A unidade de PSA é operada em ciclos, sendo esses ciclos, em sua forma mais básica, compostos de uma parte de pressurização, uma de adsorção, onde o componente a ser removido é adsorvido, uma de despressurização, onde, com a diminuição da pressão, parte do componente adsorvido é dessorvido e, por último, uma parte de purga, onde parte de um gás inerte ou com baixa afinidade pelo sólido adsorvedor, passa pelo leito removendo o restante da impureza adsorvida na fase sólida. (AIKA *et al.*, 1995; APPL, 1999; HAMELINCK e FAAIJ, 2002; YANG, 1987).

Após as etapas de purificação, uma mistura contendo H₂ e N₂ em uma proporção molar de 3:1 mais inertes é comprimida e segue para o reator onde NH₃ é produzida. Posteriormente, a mistura segue para um separador, onde NH₃ é removida, parte da corrente gasosa é purgada para evitar acúmulo de inertes e parte é recirculada para o sistema novamente CARVALHO (2016).

As plantas de NH₃ baseadas na reforma a vapor do gás natural, para serem viáveis economicamente, devem ter altas capacidades de produção, por isso, a maioria das plantas de NH₃ têm capacidades superiores a 1.000 ton/dia. Para poder produzir NH₃ em quantidades menores, foi desenvolvida uma metodologia para projetar plantas de pequena escala chamada de *Leading Concept Ammonia* (LCA). As principais características de projeto propostas pela metodologia LCA são: condições medianas de reforma do gás natural, reformador aquecido a gás, substituição dos reatores HTS e LTS por um reator de *shift* isotérmico (RSI), unidade PSA para a purificação do gás e circuito Haber-Bosch operado a pressões inferiores às usuais. A utilização da metodologia LCA permite às plantas de menores capacidades serem competitivas com as plantas de larga escala (ARORA *et al.*, 2016).

2.4 Análise Retro-Tecno-Econômica (ARTE)

A ARTE proposta por FURLAN *et al.* (2016) consiste na resolução simultânea das equações econômicas e dos balanços de massa e energia da planta. Para re-

alização de tal tarefa, é necessária a implementação de todas as equações em um *software* capaz de resolvê-las simultaneamente. Posteriormente é feita uma análise de sensibilidade com variáveis que supostamente possam influenciar o desempenho econômico da planta. Identificadas as variáveis que mais afetam a métrica econômica do processo, essas são divididas em grupos de 3 - para facilitar a visualização - e para cada grupo de variáveis é feita uma ARTE onde são obtidas as curvas isoeconômicas, assim denominadas pelos autores dessa ferramenta de análise.

A principal vantagem da ARTE é a indicação de possíveis equipamentos e condições de processo que devem ser melhorados ou desenvolvidos, fornecendo objetivos, os quais devem ser atingidos por equipes de pesquisa e desenvolvimento para que o processo seja viável (FURLAN *et al.*, 2016). Essa característica é extremamente importante para elaboração de projetos de plantas únicas no modo de operar ou que estão sendo construídas pela primeira vez. Nas subseções seguintes é apresentado um estudo da literatura sobre a estrutura da análise econômica e das equações econômicas majoritárias que são necessárias para o desenvolvimento da ARTE.

2.4.1 Capital de investimento total

Para a realização da análise econômica de uma planta, uma das variáveis que devem ser determinadas é o Capital de investimento total (C_{CIT}) (Figura 2.4).

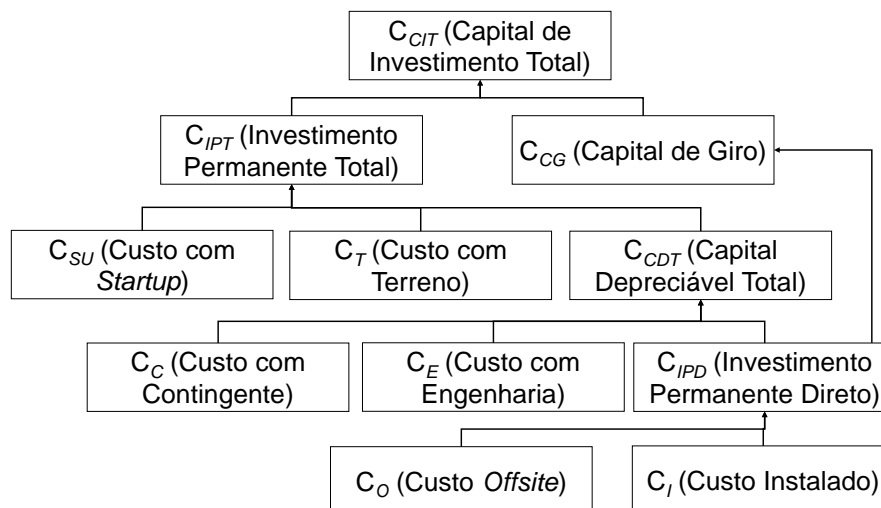


Figura 2.4: Variáveis econômicas necessárias para o cálculo de C_{CIT} (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012).

Para iniciar o cômputo do custo da planta, primeiramente, a área fabril é dividida em duas regiões. A primeira engloba o local de produção, onde ficam instalados todos os equipamentos necessários para a transformação da matéria-prima em produto, isto é, reatores, tambores *flash*, compressores, etc.. Essa área é conhecida como *Inside Battery Limits* e é dessa área que será calculado o custo instalado (C_I). A

outra área é destinada para a alocação de plantas de utilidades para geração de vapor ou refrigeração, cantina, escritórios, tratamento dos resíduos provenientes do processo, etc. Essa área é conhecida como *Outside Battery Limits* e é dessa área que é calculado o Custo *offsite* (C_O) (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012).

De modo que se possa determinar o C_I , é necessário saber o custo de compra de cada equipamento (C_{CE}) presente no processo. A melhor opção é ter em mãos dados disponíveis de vendedores e fabricantes dos equipamentos, porém, na maioria dos casos, a menos que se trabalhe para construtoras que montam plantas químicas, é muito difícil possuir esses dados. Para suprir a falta desses dados, existem as chamadas curvas de custos, que são na maioria dos casos representadas por uma equação parametrizada. A partir destas equações é possível determinar o preço do respectivo equipamento uma vez que é conhecido o valor do fator de tamanho do equipamento. O fator de tamanho do equipamento varia de acordo com o equipamento utilizado, por exemplo, para compressores, geralmente o fator tamanho é a potência desse equipamento, já para vasos de pressão, o fator tamanho é a massa do casco. A forma das equações parametrizadas difere de acordo com a referência. Três formas estão exemplificadas nas Equações 2.6, 2.7 e 2.8 (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012).

$$C_{CE} = \Xi_1 + \Xi_2 S^{\Xi_3} \quad (2.6)$$

$$C_{CE} = \exp(\Xi_1 + \Xi_2 \ln(S) + \Xi_3 (\ln(S))^2) \quad (2.7)$$

$$\log(C_{CE}) = \Xi_1 + \Xi_2 \log(S) + \Xi_3 (\log(S))^2 \quad (2.8)$$

em que Ξ_i são parâmetros que estão disponíveis para diversos equipamentos em SEIDER *et al.* (2003), TOWLER e SINNOTT (2012) e TURTON *et al.* (2012) e S é o fator tamanho do equipamento.

Após obtido o C_{CE} , tem que se levar em consideração os custos referentes à instalação de cada equipamento. Esses custos são adicionados ao custo de cada equipamento em forma de fatores. Adicionalmente, deve ser levado em conta o material de construção e a pressão de operação de cada equipamento. Na maioria das referências, os valores de C_{CE} obtidos através de equações parametrizadas, tais como, as Equações 2.6 e 2.7, são para equipamentos construídos com aço carbono (material mais barato) e operando a pressão atmosférica. Se o material de construção do equipamento for diferente de aço carbono, um fator deve ser adicionado para converter o preço do equipamento para o material de construção desejado. A Equação 2.9 é utilizada para contabilizar esses fatores. Os fatores de instalação para uma planta que lida com sólidos e fluidos e fatores para diferentes materiais se encontram na Tabela 2.2. Os fatores utilizados na Equação 2.9 são gerais, ou seja,

iguais para qualquer equipamento, porém, isso não é verdade, como por exemplo, considerar um fator de instrumentação e controle de um trocador de calor igual ao de um tanque de armazenamento. Nesse caso, a Equação 2.10 ou a Equação 2.11 podem ser usadas, onde β_i e f_{BM} são fatores relacionados a cada equipamento (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012; TURTON *et al.*, 2012).

$$C_{CE_I} = C_{CE} [(1 + f_T) f_M + f_{IC} + f_C + f_{EP} + f_{PC} + f_E + f_{EL}] \quad (2.9)$$

$$C_{CE_I} = C_{CE} [\beta_1 + \beta_2 (f_M f_P)] \quad (2.10)$$

$$C_{CE_I} = C_{CE} f_{BM} f_M \quad (2.11)$$

Em relação ao fator pressão de operação, a Equação 2.12 pode ser usada. Os parâmetros contidos nela podem ser encontrados em TURTON *et al.* (2012) de forma detalhada para diversos tipos de equipamentos.

$$\log_{10} f_P = \Omega_1 + \Omega_2 \log_{10} P + \Omega_3 (\log_{10} P)^2 \quad (2.12)$$

em que f_P é o fator pressão, Ω são parâmetros e P é a pressão de operação do equipamento.

Tabela 2.2: Fatores utilizados na Equação 2.9 (Adaptado de TOWLER e SINNOTT (2012)).

Fator	Valor
f_{EL} (elevação)	0,5
f_E (elétrico)	0,2
f_{PC} (pintura e cobertura)	0,1
f_{EP} (estrutural e predial)	0,2
f_C (civil)	0,3
f_{IC} (instrumentação e controle)	0,3
f_T (tubulação)	0,6
f_M (material - aço carbono)	1
f_M (material - aço fundido)	1,1
f_M (material - aço inox 316)	1,3

Outro fato importante é que as Equações 2.6 e 2.7 fornecem o preço do equipamento para um determinado ano chamado de ano base e para se obter o preço atual do equipamento, a inflação deve ser contabilizada. Esse processo ocorre através da utilização de índices que são fornecidos por agências especializadas tais como, *The Chemical Engineering Plant Cost Index* (CEPCI) e *The Engineering News-Record Construction Cost Index* (ENRCCI). Levando em conta o que foi mencionado, o

custo instalado (C_I) é determinado através da Equação 2.13. Caso a Equação 2.10 seja usada para calcular o $C_{CEI,i}$, $f_{P,i}$ deve ser eliminado da Equação 2.13 (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012; TURTON *et al.*, 2012).

$$C_I = \left(\frac{I}{I_{base}} \right) \sum_{i=1}^{NEQ} f_{P,i} C_{CEI,i} \quad (2.13)$$

em que I é o índice inflacionário atual, I_{base} é o índice inflacionário do ano base e NEQ é o número de equipamentos presentes no processo.

Outros valores econômicos presentes na Figura 2.4 são calculados a partir de C_I (Tabela 2.3). O C_O pode valer de 20% a 100% de C_I . Essa variação depende das condições do terreno onde a planta será instalada. Por exemplo, para a instalação de uma planta de pequeno porte que irá produzir produtos químicos especiais, em um terreno onde já existem outras plantas e apenas uma adaptação é necessária, o C_O é 20% de C_I . Já para a instalação de uma planta que lida com grande quantidade de sólidos em um local sem nenhum tipo de preparação onde tudo terá que ser construído (conhecido como *grass-root plant*) o valor de C_O pode chegar a 100% de C_I (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012).

Tabela 2.3: Custos inclusos no capital de investimento total (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012).

C_O (Custo <i>offsite</i>)	(0,2 a 1) C_I
C_{IPD} (Investimento permanente direto)	$C_O + C_I$
C_E (Custo com engenharia)	(0,1 a 0,3) C_{IPD}
C_C (Custo com contingente)	(0,1 a 0,5) C_{IPD}
C_{CDT} (Capital depreciável total)	$C_{IPD} + C_E + C_C$
C_T (Custo do terreno)	0,02 C_{CDT}
C_{SU} (Custo de <i>startup</i>)	(0,02 a 0,3) C_{CDT}
C_{IPT} (Investimento permanente total)	$f_i C_{CDT} + C_T + C_{SU}$
C_{CG} (Capital de giro)	(0,05 a 0,3) C_{IPD}
C_{CIT} (Capital de investimento total)	$C_{IPT} + C_{CG}$

O custo com engenharia (C_E) varia de 10% a 30% para grandes e pequenas plantas, respectivamente. O custo com contingente (C_C) e o custo com *startup* (C_{SU}) aumentam de acordo com o nível de incerteza relacionado à tecnologia utilizada. O capital de giro (C_{CG}) varia de acordo com a variedade de produtos produzidos e a complexidade do processo em operação. Para indústrias químicas e petroquímicas,

C_{CG} é considerado como sendo 15% do investimento permanente direto (C_{IPD}) (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012).

Para calcular C_{CIT} (Tabela 2.3), o valor de C_{IPD} deve ser corrigido por um fator de localidade (f_l). Isso ocorre quando os custos dos equipamentos são calculados com base em um país diferente do país de construção da planta. Na maioria das referências, os preços dos equipamentos fornecidos são referentes a sua compra nos Estados Unidos. Valores de f_l para diferentes localidades estão disponíveis em TOWLER e SINNOTT (2012).

2.4.2 Custo total de produção

O custo total de produção (C) é definido como a soma entre o custo variável de produção (C_{CVP}) e o custo fixo de produção (C_{CFP}) (TOWLER e SINNOTT, 2012).

O custo variável de produção (C_{CVP}) é determinado a partir da soma dos custos referentes à compra de matéria-prima, dos custos com utilidades e dos custos com o tratamento e destinação dos resíduos gerados durante o processo de produção. O valor do custo de diferentes utilidades e o do tratamento de resíduos podem ser encontrados em TOWLER e SINNOTT (2012), TURTON *et al.* (2012) e SEIDER *et al.* (2003).

Para determinar o custo fixo de produção (C_{CFP}) é crucial determinar o custo com mão de obra (C_{MDO}). Para se obter C_{MDO} , primeiramente o custo do salário (C_{SA}) de cada operador é determinado (Equação 2.14) (LUZ *et al.*, 2015; TOWLER e SINNOTT, 2012).

$$C_{SA} = C_{SM} + C_{ES} \quad (2.14)$$

em que C_{SM} é o custo anual com o salário por operador e C_{ES} é custo com encargos salariais (LUZ *et al.*, 2015).

Após a obtenção de C_{SA} , C_{MDO} é calculado através da Equação 2.15.

$$C_{MDO} = 4,5 (6,29 + 31,7U_{PS}^2 + 0,23U_{PF})^{0,5} C_{SA} \quad (2.15)$$

em que U_{PS} é o número de unidades de processamento de sólidos, isto é, transporte e distribuição, controle de tamanho, etc., e U_{PF} é o número de unidades de processamento de fluidos, a saber, compressores, trocadores de calor, reatores e torres (TURTON *et al.*, 2012).

Outros componentes de C_{CFP} são: custo com supervisão e gerenciamento (C_{SG}), custo com manutenção (C_M), custo com benefícios e treinamento (C_{BT}) para os funcionários, custo com imposto de propriedade e seguro (C_{IPS}), custo com pesquisa e desenvolvimento (C_{PD}), custo com vendas e *marketing* (C_{VM}) e custo geral e administrativo (C_{GA}), que inclui todos os custos referentes à administração de

uma corporação, tais como, tecnologia da informação, serviços legais, planejamento estratégico e contabilidade. Um sumário de como calcular todos esses custos está apresentado na Tabela 2.4 , na qual S_V é o valor arrecadado com as vendas do produto (TOWLER e SINNOTT, 2012).

Tabela 2.4: Custos inclusos no custo fixo de produção (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012).

C_{MDO} (Custo com mão de obra)	Equação 2.15
C_{SG} (Custo com supervisão e gerenciamento)	0,25 C_{MDO}
C_M (Custo com manutenção)	(0,03 a 0,05) C_I
C_{BT} (Custo com benefícios e treinamento)	(0,4 a 0,6) ($C_{MDO} + C_{SG}$)
C_{IPS} (Custo com imposto de propriedade e seguro)	0,02 C_{IPD}
C_{PD} (Custo com pesquisa e desenvolvimento)	0,053 S_V
C_{VM} (Custo com vendas e <i>marketing</i>)	0,03 S_V
C_{GA} (Custo geral e administrativo)	0,65 ($C_{MDO} + C_{SG}$)

2.4.3 Fluxo de caixa e depreciação

O fluxo de caixa (FC) pode ser definido de forma simplória como a diferença da quantidade de dinheiro que entra e sai de uma empresa, podendo este valor ser positivo ou negativo. Para uma indústria, o FC pode ser definido de acordo com a Equação 2.16, em que t_{IR} é o imposto de renda em forma percentual, C_{cat} é o custo com catalisadores e f_{con} é o percentual de C_{CDT} gasto a cada ano necessário para a construção da planta (SEIDER *et al.*, 2003).

$$FC = (1 - t_{IR})(S_V - C - C_{cat} - D) + D - f_{con}C_{CDT} - C_{CG} - C_T - C_{SU} \quad (2.16)$$

Até agora, todas as variáveis presentes na Equação 2.16 foram definidas, exceto a depreciação (D). A depreciação é a diminuição no valor de um bem devido a sua utilização ao longo dos anos e é considerada um custo de produção, de modo que seu valor pode ser utilizado para diminuir a cobrança de impostos referente a renda da planta. A depreciação total de um bem é contabilizada realizando a subtração do C_{CDT} do valor remanescente, se algum, ao fim do tempo de depreciação estipulado. Para indústrias químicas, o valor remanescente é, na maioria dos casos, nulo, uma vez que muitas plantas químicas são projetadas para operarem por muitos anos após o tempo de depreciação (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012).

Na literatura são encontrados diversos métodos para calcular D , sendo o mais simples deles, o método da depreciação linear. No método da depreciação linear, D

para o ano i é calculada de acordo com a Equação 2.17.

$$D_i = \frac{C_{CDT}}{t_{dep}} \quad (2.17)$$

em que t_{dep} é o tempo de depreciação da planta (TOWLER e SINNOTT, 2012).

2.4.4 Valor Presente Líquido e Taxa de Retorno do Investidor

O Valor Presente Líquido (VPL) é definido como a soma dos valores presentes dos FCs futuros, ou seja:

$$VPL = \sum_{j=1}^{t_p} \frac{FC_j}{(1+i)^j} \quad (2.18)$$

em que t_p é o tempo de vida do projeto e i é o custo de capital (TOWLER e SINNOTT, 2012).

O custo de capital (i) pode ser a taxa de juros, caso todo o C_{CIT} seja proveniente de financiamento, pode ser a taxa de retorno esperada, caso o C_{CIT} seja proveniente de capital próprio, ou, como na maioria dos casos, C_{CIT} é proveniente parte de financiamento e parte de capital próprio, o custo de capital (i) pode ser calculado de acordo com a Equação 2.19.

$$i = (FF \times i_f) + (1 - FF) i_{cp} \quad (2.19)$$

em que FF é a fração de capital financiado, i_f é a taxa de juros do capital financiado e i_{cp} é a taxa de retorno esperada pelo investimento de capital próprio (TOWLER e SINNOTT, 2012).

A taxa de retorno do investidor (TRI) é calculada igualando a Equação 2.18 a zero e resolvendo em função de i . O valor de i que faz o VPL ser nulo é a TRI, também conhecida como taxa de retorno do fluxo de caixa descontado ou taxa interna de retorno (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012).

2.4.5 Análise econômica de plantas de gaseificação e de amônia baseadas em fontes não fósseis

SPATH *et al.* (2005) realizaram o estudo econômico de uma planta de gaseificação de madeira utilizando vapor como agente gaseificante. A planta foi projetada para produzir H_2 a partir de uma admissão de biomassa seca de 2.000 ton/dia. Foram considerados dois cenários, o caso base que foi projetado utilizando as tecnologias disponíveis na atualidade do trabalho, e o caso objetivo que foi projetado conside-

rando que alguns objetivos de pesquisa e desenvolvimento já tivessem sido atingidos. A principal diferença entre os projetos é que no projeto do cenário objetivo é adicionado um reformador para remoção de alcatrão e esse reformador também é capaz de reformar grande parte do CH_4 produzido, eliminando assim o reformador a vapor do projeto. Para calcular o preço de venda do H_2 , foi considerada uma TRI de 10% a um VPL nulo. O período de recuperação total da planta foi considerado ser 7 anos, exceto para a parte de geração de vapor, que foi de 20 anos. Após o computo do C_{CIT} que foi de US\$ 153,8 milhões para o cenário base e de US\$ 144,4 milhões para o cenário objetivo, o preço de venda do H_2 calculado foi de US\$ 1,38 por kg e US\$ 1,24 por kg para o cenário base e o cenário objetivo, respectivamente. A diferença de preços é atribuída a uma maior obtenção de H_2 no cenário objetivo. Para ambos os cenários, o custo da matéria-prima foi o parâmetro que mais contribuiu para o preço do H_2 (cerca de 30% para ambos) e por consequência, foi o parâmetro que mais causou variação no preço do H_2 na análise de sensibilidade. Outros parâmetros que mostraram ter grande efeito no preço foram, a existência ou não do secador antes do gaseificador e a razão vapor/madeira no gaseificador. A influência desses parâmetros ocorre devido à variação que eles provocam no balanço de energia, variando a quantidade de utilidade requerida para manter a temperatura do gaseificador adequada.

SWANSON *et al.* (2010) realizaram um estudo econômico de uma planta de produção de combustível líquido através da síntese de Fischer-Tropsch baseada na gaseificação da palha de milho. Os autores propuseram dois cenários, um de alta temperatura e outro de baixa temperatura, onde a principal diferença entre os dois está no tipo de gaseificador utilizado. Para o cenário de alta temperatura, os autores selecionaram um gaseificador de fluxo arrastado devido a sua comprovada aplicação comercial na gaseificação de carvão e para o cenário de baixa temperatura foi selecionado um gaseificador de leito fluidizado devido à disponibilidade de dados e experiência com esse tipo de gaseificador. Ambos os cenários são projetados para uma capacidade de processamento de 2.000 ton/dia de palha de milho seca. O preço de venda do combustível foi calculado considerando uma TRI de 10% com um VPL nulo. O C_{CIT} foi de US\$ 605,9 milhões e de US\$ 498,3 milhões para o cenário de alta e baixa temperatura, respectivamente. Para um fluxo de caixa calculado para 20 anos e depreciação geral da planta de 7 anos (exceto para a parte de geração de vapor que foi considerada uma depreciação em 20 anos) foi calculado o preço de venda do combustível gerado no cenário de alta e de baixa temperatura, sendo esses iguais a US\$ 4,3 e US\$ 4,8 por galão de gasolina equivalente, respectivamente. Ainda foi feita uma análise de sensibilidade considerando um caso ruim e um caso excelente em comparação com o caso base de cada cenário. Nessa análise de sensibilidade, foram identificados como parâmetros que mais influenciam o preço do combustível,

o custo da matéria-prima e o fator de instalação dos compressores, para ambos os cenários de alta e baixa temperatura. A variável com menor influência nessa análise de sensibilidade foi o tempo de vida dos catalisadores.

MORGAN (2013) fez um estudo de viabilidade econômica de uma planta *offshore* com capacidade de produção de 300 ton de NH_3 por dia. O H_2 provém da eletrólise alcalina da água do mar e o N_2 de uma unidade de destilação criogênica que o separa do ar. A eletricidade necessária provém de turbinas eólicas. O custo capital da planta foi de US\$ 1,39 bilhões estipulados para o ano de 2010. Desse valor, os custos mais expressivos são de 35,7% devido às turbinas eólicas, 19,1% devido às fundações e estruturas e 12,1% devido aos eletrolisadores. O circuito de NH_3 representa apenas 4% do custo capital. O preço de venda de NH_3 calculado, considerado um tempo de vida da planta de 20 anos, foi de US\$ 1.224 por tonelada. Segundo o autor, esse preço é 3,5 vezes maior que o preço de venda para plantas baseadas na reforma a vapor do gás natural.

A possibilidade de montar uma planta de produção NH_3 integrada com uma indústria de produção de celulose e papel foi averiguada por ANDERSSON e LUNDGREN (2014). Para produzir H_2 é realizada a gaseificação da madeira como matéria-prima principal e para complementar, a casca da madeira, que é um rejeito da indústria de celulose é também aproveitada no gaseificador. Para a produção de 228.000 ton/ano de NH_3 o C_{CIT} da planta de NH_3 foi de US\$ 496 milhões, considerando que é realizada integração energética com a planta de celulose. Se a planta de NH_3 fosse baseada apenas na gaseificação da madeira e sem integração com a planta de celulose, o valor de C_{CIT} calculado seria igual a US\$ 565 milhões. Para uma TRI variando entre 10% e 20%, com um tempo de vida do projeto de 20 anos, o valor de venda da tonelada de NH_3 calculado para o caso onde há integração entre as plantas variou de US\$ 676 a US\$ 1.028. Para o caso onde não há integração entre as plantas, o valor de venda da tonelada de NH_3 calculado variou de US\$ 772 a US\$ 1172.

TIFFANY *et al.* (2015) realizaram uma análise econômica para a planta piloto montada em Minnesota (EUA). A planta com capacidade de produção de apenas 26,28 ton de NH_3 por ano tem um capital depreciável total (C_{CDT}) de aproximadamente US\$ 2,6 milhões, o que resulta em um custo por tonelada de NH_3 produzida de aproximadamente US\$ 98 mil. O autor mostra que escalonando essa planta para uma capacidade de 1.000.000 ton de NH_3 por ano, o C_{CDT} é de aproximadamente US\$ 3 bilhões. Apesar desse C_{CDT} quase impraticável, o custo por tonelada de NH_3 produzida nessa situação cairia para apenas US\$ 3 mil. O autor ainda mostra que, para um preço de venda de NH_3 de US\$ 727 por tonelada, a taxa de retorno do investimento é nula, considerando que o projeto foi realizado com 60% de capital próprio e 40% proveniente de empréstimo com uma taxa de juros de 6%.

ARORA *et al.* (2016) realizaram o estudo de viabilidade econômica da produção de NH_3 a partir da gaseificação de 120 ton/dia de madeira de eucalipto. Os autores avaliaram duas diferentes configurações de planta, onde a diferença está na utilização de um reformador de metano auto-térmico utilizando ar e vapor como agentes oxidantes (configuração ATR) e de um reformador onde apenas vapor é utilizado como agente gaseificante e o calor necessário para promover a reação provem da queima de gás natural (configuração SMR). O custo capital para as configurações ATR e SMR foram de US\$ 62,9 milhões e US\$ 74,4 milhões, respectivamente. Compressores, unidade PSA e trocadores de calor tiveram a maior representação no custo instalado (C_I) em ambas configurações. A produção de NH_3 para a configuração ATR é de 65 ton/dia e para a configuração SMR é de 74 ton/dia. Isso ocorre devido à diferença entre as configurações. Através de uma análise de sensibilidade, os autores concluíram que o custo da biomassa e a taxa de desconto foram as variáveis que mais afetaram o preço de venda de NH_3 . Para uma taxa de desconto de 15% e preço da biomassa de US\$ 100 por tonelada, o preço de venda de NH_3 para a configuração ATR foi de US\$ 1.153 por tonelada e para a configuração SMR foi de US\$ 1.172 por tonelada.

Em suma, o que pode ser percebido é que independentemente do que é produzido, em plantas de gaseificação o custo com matéria prima e a taxa de retorno do investidor são as variáveis que mais afetam a rentabilidade da planta. Para as plantas que produzem NH_3 a partir de fontes diferentes das usuais, o preço de venda mínimo da tonelada de NH_3 decresce com o aumento da capacidade da planta, entretanto, todos os valores reportados ainda são superiores aos preços praticados na atualidade (aproximadamente US\$ 320 por ton de NH_3 (POTASHCORP, 2017)).

Não foram encontrados na literatura estudos referentes a gaseificação de RSU para produção específica de NH_3 de modo que fica ressaltada a importância deste trabalho principalmente devido à necessidade de tratamento adequado do RSU e à alta demanda de NH_3 para a produção de fertilizantes nitrogenados.

Capítulo 3

Método Proposto

3.1 Considerações gerais

1. Para dimensionar a planta é utilizada a metodologia LCA, onde, o gaseificador substitui o reformador de gás natural, o reator de *shift* isotérmico (RSI) é utilizado para reduzir a concentração de CO, a unidade de PSA é utilizada para purificação da corrente gasosa e o circuito Haber-Bosch opera à pressão abaixo da praticada atualmente na indústria. Assim, aplicando os conceitos principais da metodologia LCA, conhecendo a configuração usual de plantas de NH₃ (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006) e os equipamentos necessários para purificação do gás gerado no gaseificador (HAMELINCK *et al.*, 2004), os equipamentos necessários para a operação da planta podem ser identificados, sendo estes: gaseificador, compressores, bombas, trocadores de calor, soprador, filtro de tecido, separador gás-líquido, RSI, unidade PSA, leito de carvão ativo, leito de ZnO, reator de NH₃ e tanque de armazenamento de NH₃.
2. A planta está dimensionada para receber RSU de uma cidade com uma população de 100.000 habitantes. No Brasil existem 283 municípios com tamanho populacional maior que este. Esses municípios representam cerca de 50% da população nacional, considerando que a população brasileira é de aproximadamente 208 milhões de habitantes (LUZ *et al.*, 2015);
3. O processo de produção de NH₃ é iniciado com o recebimento do RSU na etapa de separação (Figura 3.1) com 30% de umidade. Todo o papel e papelão recebido é considerado contaminado e segue para o gaseificador. Plástico, metal e vidro são separados e vendidos como subprodutos para reciclagem e não carregam umidade consigo. Resíduos da construção civil são considerados inertes à gaseificação e, portanto, são também separados e destinados para um aterro sanitário (LUZ *et al.*, 2015). Deste modo, considerando a Figura 2.1, cerca de 77,4% do RSU gerado (RSU úmido) é passível de gasificação. Além disso, pode

haver perdas devido à impossibilidade de separação, de modo que é considerado que dos 77,4% do RSU passível de gaseificação, 20% são perdidos. Esse mesmo percentual de perda é considerado para os materiais que são separados e vendidos para reciclagem. O RSU perdido durante a etapa de separação, segue para ser queimado, de modo que o calor gerado durante sua queima é utilizado na planta para a geração de vapor. É considerado que 30% do calor gerado durante a combustão é perdido. Após a queima, as cinzas são enviadas para um aterro sanitário;

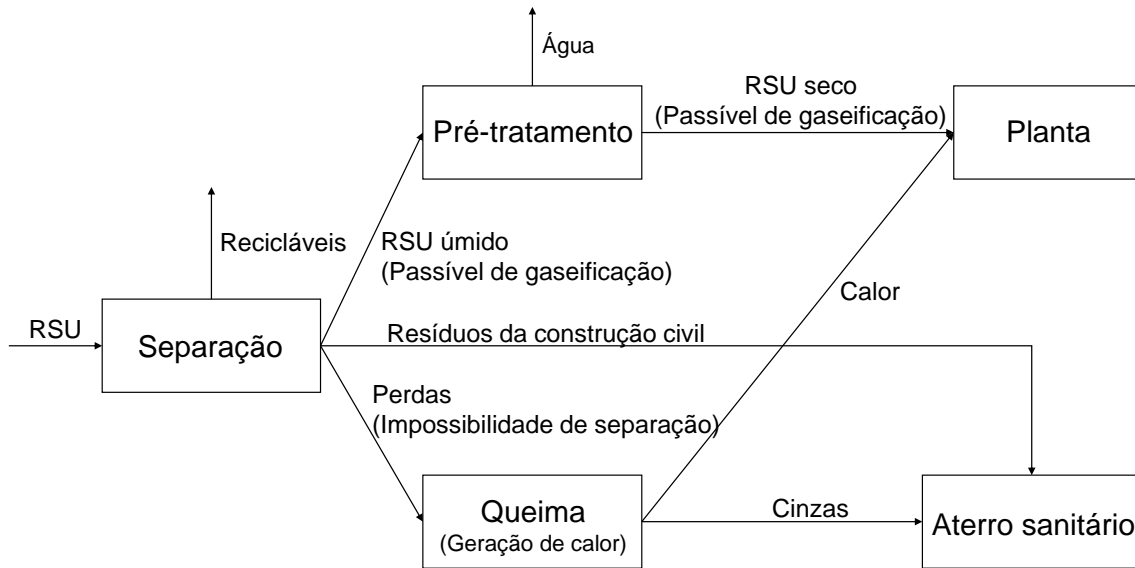


Figura 3.1: Fluxograma da etapa de separação e pré-tratamento do RSU.

4. O *software* EMSO é utilizado para simular a planta e realizar as análises, devido a sua característica de resolução simultânea de equações. Para resolução dos sistema de equações algébricas lineares e não lineares é utilizado o pacote SUNDIALS com tolerância relativa de 10^{-6} e absoluta de 10^{-3} . Os cálculos das propriedades termodinâmicas são realizados através do *plugin* VRTherm;
5. Queda de pressão é considerada igual a 3% da pressão de entrada de cada equipamento;
6. A planta opera em estado estacionário;
7. Escoamento por toda planta é unidimensional e plenamente advectivo, de modo que efeitos difusivos são considerados desprezíveis;
8. Perda de calor para o ambiente é desconsiderada. Os equipamentos e as tubulações são considerados bem isoladas;

9. A equação de estado de Soave-Redlich-Kwong é válida para realizar as simulações da planta;
10. US\$ 1,00 corresponde a R\$ 3,48. Este valor é a média das cotações do ano de 2016 (FINANCEONE, 2016).

3.2 Modelo de equilíbrio termodinâmico em gaseificadores

A modelagem de equilíbrio de gaseificadores para predição da composição dos gases gerados é facilmente encontrada na literatura, tanto para RSU, quanto para outros tipos de matéria-prima, tais como, couro, madeira e papel (ARAFAT e JIJAKLI, 2013; DE SOUZA, 2013; RODRIGUES, 2008; ZAINAL *et al.*, 2001).

Os modelos de equilíbrio não necessitam de dados cinéticos das reações, apenas de propriedades termodinâmicas dos compostos considerados no sistema. Desta maneira, é possível prever a composição dos gases gerados no gaseificador (RODRIGUES, 2008). As desvantagens deste tipo de modo é a sua incapacidade de predição de não-idealidades e a forte dependência das propriedades termodinâmicas das substâncias envolvidas.

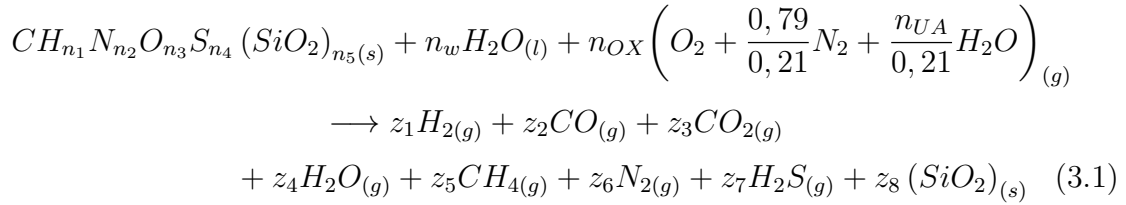
De acordo com a literatura, para uma maior produção de H_2 , o melhor agente gaseificante é o vapor de H_2O , porém, além desse tipo de operação requerer calor de fonte externa, como mencionado anteriormente, o Brasil sofreu com fortes crises hídricas recentemente e uma vez que a ideia é implementar este tipo de planta próximo às cidades, é necessário reduzir o consumo de H_2O . Desta maneira, ar é utilizado como agente gaseificante.

No desenvolvimento do modelo de equilíbrio são feitas as seguintes considerações:

1. RSU é composto pelos elementos mencionados na Tabela 2.1;
2. Os reagentes permanecem tempo suficiente dentro do gaseificador para que ocorra equilíbrio;
3. Geração e utilização de trabalho é desprezível;
4. Cinzas e N_2 são considerados inertes no processo;
5. Propriedades termodinâmica das cinzas são representadas pelas propriedades de seu maior constituinte, o SiO_2 ;
6. Ar contém apenas O_2 , N_2 e H_2O ;
7. Todo O_2 e todo C que entra no gaseificador são consumidos;

8. Uma vez que $\phi < 1$, a geração de SO_2 é desprezível e todo o S é convertido em H_2S ;
9. A pressão do estado padrão é 0,9869 atm (1 bar);
10. As correntes de saída do gaseificador contêm apenas $\text{H}_{2(g)}$, $\text{CO}_{(g)}$, $\text{CO}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{O}_{(g)}$, $\text{CH}_{4(g)}$, $\text{N}_{2(g)}$, $\text{H}_2\text{S}_{(g)}$ e $\text{SiO}_{2(s)}$. Na literatura há relatos de que, dependendo das condições de operação, pode haver a formação de outros compostos, principalmente, alcatrão, porém, neste trabalho é considerado que caso haja essa formação, a concentração é desprezível;
11. Matéria-prima alimentada no gaseificador se encontra a temperatura ambiente (298,15 K);

Fazendo as considerações 1, 4, 5, 6, 7, 8, e 10, a reação global de gaseificação do RSU pode ser escrita da seguinte maneira:



em que, n_i são as respectivas quantidades molares dos elementos H, N, O, S e SiO_2 presentes no RSU, n_w é a quantidade molar de água presente no RSU, n_{OX} é a quantidade molar de O_2 necessários para gaseificar 1 mol de RSU, n_{UA} é razão molar entre a H_2O e o ar seco que entra no sistema (kmol de H_2O /kmol de ar seco), $z_1, z_2, z_3, z_4, z_5, z_6, z_7$ e z_8 são as quantidades molares de $\text{H}_2, \text{CO}, \text{CO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{CH}_4, \text{N}_2, \text{H}_2\text{S}$ e SiO_2 gerados por mol de RSU, respectivamente. A fórmula molar do RSU está normalizada em C e a do ar em O_2 (RODRIGUES, 2008).

Realizando um balanço de massa elementar, considerando que são admitidos F_{RSU} mols de RSU no gaseificador, são obtidas as seguintes equações (ZAINAL *et al.*, 2001):

1. Balanço de massa elementar para o carbono:

$$F_{RSU} = z_2 + z_3 + z_5 \quad (3.2)$$

2. Balanço de massa elementar para o hidrogênio:

$$n_1 F_{RSU} + 2n_w + 2 \frac{n_{UA}}{0,21} n_{OX} = 2z_1 + 2z_4 + 4z_5 + 2z_7 \quad (3.3)$$

3. Balanço de massa elementar para o nitrogênio:

$$n_2 F_{RSU} + 2 \frac{0,79}{0,21} n_{OX} = 2z_6 \quad (3.4)$$

4. Balanço de massa elementar para o oxigênio:

$$n_3 F_{RSU} + n_w + 2n_{OX} + n_{OX} \frac{n_{UA}}{0,21} = z_2 + 2z_3 + z_4 \quad (3.5)$$

5. Balanço de massa elementar para o enxofre:

$$n_4 F_{RSU} = z_7 \quad (3.6)$$

6. Balanço de massa elementar para as cinzas:

$$n_5 F_{RSU} = z_8 \quad (3.7)$$

Fazendo as considerações 2 e 3, o balanço de energia é escrito da seguinte maneira:

$$\begin{aligned} F_{RSU} H_{f,RSU(s)}^0 + n_w H_{f,H_2O(l)}^0 + n_{OX} \frac{n_{UA}}{0,21} (H_{f,H_2O(g)}^0 + \Delta H_{H_2O(g),T}) + n_{OX} \Delta H_{O_2(g),T} \\ + \frac{0,79}{0,21} n_{OX} \Delta H_{N_2(g),T} = z_1 \Delta H_{H_2(g),T} + z_2 (H_{f,CO(g)}^0 + \Delta H_{CO(g),T}) + z_3 (H_{f,CO_2(g)}^0 \\ + \Delta H_{CO_2(g),T}) + z_4 (H_{f,H_2O(g)}^0 + \Delta H_{H_2O(g),T}) + z_5 (H_{f,CH_4(g)}^0 + \Delta H_{CH_4(g),T}) \\ + z_6 \Delta H_{N_2(g),T} + z_7 (H_{f,H_2S(g)}^0 + \Delta H_{H_2S(g),T}) + z_8 (H_{f,SiO_2(s)}^0 + \Delta H_{SiO_2(s),T}) \end{aligned} \quad (3.8)$$

em que, $H_{f,i}^0$ é a entalpia padrão de formação do componente i na temperatura de referência (T_0 (298,15 K)) (kJ/kmol), $\Delta H_{i,T}$ é a variação de entalpia do componente i devido à variação da temperatura em relação à T_0 (kJ/kmol). O valor de $\Delta H_{i,T}$ para o RSU e sua respectiva umidade são nulas, uma vez que a temperatura de referência é idêntica à temperatura de alimentação do gaseificador (Consideração 11). As entalpias de formação do O_2 , N_2 e H_2 também são nulas.

Tanto $\Delta H_{i,T}$, quanto $H_{f,i}^0$ são facilmente encontrados na literatura. A exceção é $H_{f,RSU}^0$. Para realização do cálculo de $H_{f,RSU}^0$ é adotada a metodologia proposta por DE SOUZA-SANTOS (2010) descrita no Apêndice A.

Após o desenvolvimento matemático, o sistema conta com 6 equações do balanço de massa (Equações 3.2 - 3.7) e uma do balanço de energia (Equação 3.8), porém, o total de variáveis é igual a 9 (de z_1 até z_8 e n_{OX}). Para que o sistema seja determinado, há a necessidade da introdução de mais 2 equações. Estas equações

são provenientes das reações de equilíbrio que ocorrem dentro do sistema, sendo elas, a de formação do metano (Equação 3.9) e a de deslocamento gás-água (Equação 2.4) (ARAFAT e JIJAKLI, 2013).



Ambas as reações de formação do metano e a de deslocamento gás-água são reações de equilíbrio, de modo que, as constantes de equilíbrio podem ser calculadas a partir da seguinte equação (SMITH *et al.*, 2007):

$$K = \prod \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} \quad (3.10)$$

em que K é a constante de equilíbrio, \hat{f}_i é a fugacidade do componente i , f_i^0 é a fugacidade do componente i na condição padrão e ν_i é o coeficiente estequiométrico do componente i . Fazendo a consideração 9, a Equação 3.10 é reescrita como:

$$K = \left(\frac{P}{P^0} \right)^{\Delta\nu} \prod (y_i \Phi_i)^{\nu_i} \quad (3.11)$$

em que y_i é a fração molar do componente i na fase gasosa, Φ_i é o coeficiente de fugacidade do componente i , P^0 é a pressão do estado padrão (1 bar) e $\Delta\nu$ é a diferença entre ν dos produtos e dos reagentes (SMITH *et al.*, 2007).

As constantes de equilíbrio da reação de formação do metano (K_1) e da reação de deslocamento gás-água (K_2) são determinadas tanto pela Equação 3.11, quanto em função da temperatura do gaseificador (T_g) como segue (DE SOUZA, 2013; ZAINAL *et al.*, 2001):

$$\ln(K_1) = \frac{7082,848}{T_g} - 6,567 \ln(T_g) + 3,733 \times 10^{-3} T_g - \frac{2,164 \times 10^{-6}}{6} T_g^2 + \frac{35050}{T_g^2} + 32,541 \quad (3.12)$$

$$\ln(K_2) = \frac{5872,461}{T_g} + 1,86 \ln(T_g) - 2,69 \times 10^{-4} T_g - \frac{58200}{T_g^2} - 18,014 \quad (3.13)$$

Após a adição das Equações 3.11 - 3.13, o sistema se torna determinado.

3.3 Dimensionamento de equipamentos

3.3.1 Trocadores de calor

Os trocadores de calor presentes na planta são considerados do tipo casco e tubos com cabeçote flutuante e operam em contracorrente. Para o cálculo da área dos trocadores é utilizada a média logarítmica das temperaturas (Equação 3.14). As Equações 3.15 e 3.16 são provenientes do balanço de energia do fluido quente e frio, respectivamente (INCROPERA *et al.*, 2014).

$$\dot{Q} = UA\Delta T_{lm} \quad (3.14)$$

$$\dot{Q} = (h_{q,e} - h_{q,s}) F_q \quad (3.15)$$

$$\dot{Q} = (h_{f,s} - h_{f,e}) F_f \quad (3.16)$$

em que \dot{Q} é a quantidade de calor trocado por unidade de tempo (kW), U é o coeficiente global de troca térmica (kW/m²/K) (Tabela 3.1), A é a área de troca térmica (m²), ΔT_{lm} é a média logarítmica das temperaturas (K), $h_{q,e}$, $h_{f,e}$, $h_{q,s}$ e $h_{f,s}$ são as entalpias molares (kJ/kmol) das correntes quente e fria de entrada e de saída, respectivamente e F_q e F_f são as vazões molares das correntes quente e fria, respectivamente (kmol/s).

Tabela 3.1: Valores do coeficiente global de troca térmica.

Fluido	U (W/m ² /K)	Referência
H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , H ₂ S, H ₂ O _{vapor} e H ₂ O _{evaporando}	60	PERRY e GREEN (1999)
H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , H ₂ S, H ₂ O _{vapor} e H ₂ O _{líquido}	170	PERRY e GREEN (1999)
H ₂ , CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , H ₂ O _{condensando} e H ₂ O _{líquido}	500	PERRY e GREEN (1999)
H ₂ , N ₂ , NH ₃ e H ₂ O _{evaporando}	56	MORGAN (2013)
H ₂ , N ₂ , NH ₃ _{condensando} e H ₂ O _{líquido}	500	MORGAN (2013)
H ₂ , N ₂ e NH ₃	865	MORGAN (2013)

3.3.2 Compressores e Acionadores

Os compressores são considerados como do tipo centrífugo pela facilidade de controle, por requerer fundações menores e menos manutenção que os outros tipos de compressores e por ser capaz de trabalhar com uma ampla faixa de vazões e pressões (SEIDER *et al.*, 2003).

Para calcular a potência do compressor (CP_{ot}) (kW), a Equação 3.17 é utilizada. Esta equação é resultado das deduções descritas por PERRY e GREEN (1999), MORGAN (2013) e RASE e HOLMES (1977), que estão no Apêndice B.3.

$$CP_{ot} = \left(\frac{z_{c,1} + z_{c,2}}{2} \right) FR \left(\frac{c_p}{\left(\frac{c_p}{c_v} \right) - 1} \right) T_1 NS \left(\left(\left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{NS}} \right)^{\frac{c_p}{c_v} \eta_p} \right) - 1 \right) \quad (3.17)$$

em que η_p é a eficiência politrópica, considerada como sendo de 78%, $z_{c,1}$ e $z_{c,2}$ são os fatores de compressibilidade para as condições de entrada e de saída, respectivamente, c_p e c_v são as capacidades caloríficas (kJ/kmol/K) do fluido a pressão e a volume constante, respectivamente, R é a constante do gás ideal (8,314 kJ/kmol/K), NS é o número de estágios de compressão, P é a pressão (atm) e F é a vazão molar (kmol/s) (MORGAN, 2013; PERRY e GREEN, 1999; RASE e HOLMES, 1977).

A temperatura de saída de cada estágio de compressão (T_2) é dada pela Equação 3.18. O termo $\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{NS}}$ é a razão de compressão, que para compressores centrífugos não deve ser maior que 4. Caso a razão de compressão seja maior que 4, a adição de um outro estágio de compressão deve ser considerada. Para minimizar o trabalho de compressão, ao final de cada estágio de compressão o fluido será resfriado em um trocador de calor novamente até a temperatura de entrada do primeiro estágio de compressão (T_1) (MORGAN, 2013; PERRY e GREEN, 1999; RASE e HOLMES, 1977; WOODS, 2007).

$$T_2 = T_1 \left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{NS}} \right)^{\frac{c_p}{c_v} \eta_p} \quad (3.18)$$

Para gerar potência para os compressores, diferentes acionadores são analisados de acordo com o arranjo energético discutido na Seção 3.4. São eles: turbina a vapor, motor de combustão interna e motor elétrico. A potência do acionador (DP_{ot}) (kW) é calculada utilizando a Equação 3.19, em que η_{dr} é a eficiência do acionador (MORGAN, 2013).

$$DP_{ot} = \frac{CP_{ot}}{\eta_{dr}} \quad (3.19)$$

A eficiência do acionador varia de acordo com a potência do compressor (Equação 3.17) e é calculada, para a turbina a vapor, de acordo com a Equação 3.20, para o motor de combustão interna, de acordo com a Equação 3.21 e, para o motor elétrico, de acordo com a Equação 3.22 (TURTON *et al.*, 2012).

$$\eta_{dr}(\%) = -18 + 36\log(CP_{ot}) - 3(\log(CP_{ot}))^2 \quad (3.20)$$

$$\eta_{dr}(\%) = 10 + 11\log(CP_{ot}) - (\log(CP_{ot}))^2 \quad (3.21)$$

$$\eta_{dr}(\%) = 75 + 11,5\log(CP_{ot}) - 1,5(\log(CP_{ot}))^2 \quad (3.22)$$

3.3.3 Leito de carvão ativado

Devido à geração de H₂S no gaseificador, há a necessidade de instalar equipamentos para remoção deste veneno para os catalisadores utilizados no processo. Admitindo que o leito de carvão ativado é capaz de reduzir a concentração de H₂S para 3 ppm, segundo o que é relatado por SAUCIUC *et al.* (2011), e considerando uma capacidade aproximada de absorção de 300 kg de H₂S por m³ de carvão ativado dada por NORIT (2017), o volume de carvão ativado necessário para a operação de 720 h/mês (30 dias) é encontrado resolvendo a Equação 3.23, referente ao balanço de massa para o componente H₂S, a Equação 3.24, referente ao balanço de massa global para o leito com uma entrada e uma saída, e a Equação 3.25, que calcula o volume do leito de acordo com o número de horas de operação e a capacidade de absorção de H₂S. A partir do volume de carvão ativado, L e d do leito podem ser calculados considerando que, de acordo com WOODS (2007), para pressões de operação inferiores a 400 kPa, L/d está entre 2 e 3 e para pressões de operação superiores a 400 kPa, L/d está entre 4 e 5, sendo que neste trabalho, os valores médios destas faixas foram selecionados.

$$\dot{m}_{H_2S,r} = \dot{m}_{H_2S,e} - 3 \times 10^{-6} \dot{m}_s \quad (3.23)$$

$$\dot{m}_s = \dot{m}_e + \frac{MW_{H_2O}}{MW_{H_2S}} \dot{m}_{H_2S,r} - \dot{m}_{H_2S,r} \quad (3.24)$$

$$V = \frac{\dot{m}_{H_2S,r}}{300} 720 \quad (3.25)$$

em que \dot{m}_{H_2S} é a vazão mássica de H₂S removida no leito e de entrada do leito (kg/h) denotadas pelos subscritos r e e , respectivamente, MW_i é a massa molar do componente i (kg/kmol), \dot{m} é a vazão mássica total de entrada e de saída do leito (kg/h) denotadas pelos subscritos e e s , respectivamente, e V é o volume do leito (m³).

Para evitar paradas na produção devido à troca mensal do carvão ativado, é considerada a instalação de dois leitos idênticos de carvão ativado.

3.3.4 Leito de ZnO

Para reduzir a concentração de H₂S para 0,0099 ppm (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006), é utilizado um leito de ZnO. O leito de ZnO é dimensionado

para operar por 4 anos, o que resulta em um total de 31.680 h de operação (330 dias/ano). Resolvendo as Equações 3.26, 3.27 e 3.28, obtidas de maneira análoga ao leito de carvão ativado, e utilizando a reação 2.1, V , L e d do leito podem ser determinados.

$$\dot{m}_{H_2S,r} = \dot{m}_{H_2S,e} - 9,9 \times 10^{-9} \dot{m}_s \quad (3.26)$$

$$\dot{m}_s = \dot{m}_e + \frac{MW_{H_2O}}{MW_{H_2S}} \dot{m}_{H_2S,r} - \dot{m}_{H_2S,r} \quad (3.27)$$

$$V = \frac{MW_{ZnO}}{MW_{H_2S}} \dot{m}_{H_2S,r} \frac{31680}{(1 - \epsilon) \rho_{ZnO}} \quad (3.28)$$

em que ϵ é a porosidade do leito, considerada igual a 0,5 e ρ_{ZnO} é a densidade (kg/m³) do ZnO que, de acordo com IOLITEC (2009), é igual a 5.606 kg/m³.

3.3.5 Reator de *shift* isotérmico (RSI)

Para remover o CO produzido no gaseificador é utilizado o RSI, onde ocorre a reação 2.4. É considerado neste trabalho que o RSI é um trocador de calor de casco e tubos, cujos tubos são preenchidos por um catalizador de CuO-ZnO/Al₂O₃ por onde a corrente gasosa contendo os reagentes flui e, do lado do casco, escoo água de resfriamento.

Por ser um trocador de calor, a área de troca térmica do RSI deve ser determinada. Primeiramente, de acordo com BARTHOLOMEW e FARRAUTO (2006), sabe-se que reatores onde ocorre a reação 2.4 são capazes de reduzir a fração molar de CO, em base seca, para 0,002 e que a temperatura de entrada para reatores com catalizadores de CuO-ZnO/Al₂O₃ é usualmente 200 °C. A vazão molar e a composição de entrada do RSI são conhecidas, de modo que tendo em mãos a quantidade de CO que precisa ser removida, é possível calcular a quantidade de calor liberado por unidade de tempo (\dot{Q}) pela reação através do calor de reação (ΔH)(Equação 3.29)(kJ/mol) (APPL, 1999). Conhecendo a temperatura de entrada e de saída da água de refrigeração e utilizando U , disponível na Tabela 3.1 juntamente com as Equações 3.14 e 3.16, é possível determinar a área de troca térmica.

$$\Delta H = -47,617 + 1,302 \times 10^{-2}T - 0,126 \times 10^{-5}T^2 + 0,791 \times 10^3T^{-1} \quad (3.29)$$

Além da área de troca térmica, para se calcular o custo total do RSI, é necessário determinar a massa de catalisador necessária para promover a reação. Para realizar esta tarefa é feito um balanço de massa em torno de uma variação infinitesimal de volume do reator considerando um escoamento pistonado onde a difusividade

mássica é desprezível. Assim, a Equação 3.30 é obtida.

$$\frac{dF_i}{dV} = \nu_i (-\hat{r}_{CO}) \quad (3.30)$$

A equação de taxa de reação ($-\hat{r}_{CO}$) é dada em função do volume do reator (V) em $\text{kmol}_{\text{CO}}/(\text{m}^3\text{h})$. O volume de catalisador V_{cat} pode ser expresso em função do volume do reator e da porosidade do leito (ϵ) através da Equação 3.31, bem como a taxa de reação ($-\hat{r}_{CO}$) pode ser representada em função taxa de reação por volume de catalisador ($-\dot{r}_{CO}$) ($\text{kmol}_{\text{CO}}/(\text{m}^3_{cat}\text{h})$) através da Equação 3.32.

$$V_{cat} = V(1 - \epsilon) \quad (3.31)$$

$$V(-\hat{r}_{CO}) = V_{cat}(-\dot{r}_{CO}) \quad (3.32)$$

Inserindo as Equações 3.31 e 3.32 na Equação 3.30, a Equação 3.33 é obtida.

$$\frac{dF_i}{dV_{cat}} = \nu_i (-\dot{r}_{CO}) \quad (3.33)$$

Utilizando a relação entre massa, volume e densidade, sabendo que a taxa de consumo de CO em função da massa de catalisador (r_{CO}) ($\text{kmol}_{\text{CO}}/(\text{kg}_{cat}\text{h})$) é obtida através da divisão de ($-\dot{r}_{CO}$) pela densidade do catalisador (ρ_{cat}) e que a vazão molar total é constante de acordo com a reação 2.4, a fração molar do componente i (y_i) pode ser escrita em função da massa de catalisador (m_{cat}) de acordo com a Equação 3.34.

$$\frac{dy_i}{dm_{cat}} = \frac{\nu_i (-r_{CO})}{F} \quad (3.34)$$

A taxa de consumo de CO em função da massa de catalisador (r_{CO}) ($\text{kmol}_{\text{CO}}/(\text{kg}_{cat}\text{h})$) é calculada através da Equação 3.36 na qual, ρ_{cat} é a densidade do catalisador ($2482,86 \text{ kg/m}^3$) e ψ é o fator de atividade do catalisador, sendo $\psi = 0,86 + 0,14P$ para $P \leq 24,8 \text{ atm}$ e $\psi = 4,33$ para $P > 24,8 \text{ atm}$. k é a constante de taxa dada pela Equação 3.35 com T em Kelvin. K é a constante de equilíbrio que para $422 \leq T < 589 \text{ K}$ é $K = \exp(-4,72 + \frac{4800}{T})$ e para para $589 \leq T \leq 755 \text{ K}$ é $K = \exp(-4,33 + \frac{4577,78}{T})$ (RASE e HOLMES, 1977).

$$k = \exp(12,88 - \frac{1855,56}{T}) \quad (3.35)$$

$$(-r_{CO}) = \frac{\psi k}{379\rho_{cat}} \left(y_{CO}y_{H_2O} - \frac{y_{CO_2}y_{H_2}}{K} \right) \quad (3.36)$$

A massa (m_{cat}) de catalisador é obtida quando a fração molar de CO, em base seca, atinge 0,002.

3.3.6 Separador gás-líquido

O separador gás-líquido é utilizado no processo para remover água proveniente do RSI e separar NH_3 dentro do circuito Haber-Bosch. Para dimensionar o separador, é utilizada a metodologia de TOWLER e SINNOTT (2012), descrita no Apêndice B.1.

3.3.7 Unidade PSA

A unidade de PSA é composta por seis leitos adsorvedores (ARORA *et al.*, 2016) onde, em cada leito, estão contidas uma camada de sílica gel, carbono ativado e uma de zeólita 5A. Esta unidade é responsável por realizar a purificação final da corrente gasosa, removendo CO_2 , CO e CH_4 e ajustando a razão molar H_2/N_2 para 3. A recuperação de H_2 é admitida como sendo de 75% (ARORA *et al.*, 2016).

Para dimensionar um leito da unidade de PSA é importante definir o tempo de adsorção (t_{ads}), ou seja, o tempo em que o leito estará adsorvendo as impurezas. De acordo com TOWLER e SINNOTT (2012), o tempo total de um ciclo para uma unidade de PSA está entre 300 s e 3600 s e que t_{ads} é encontrado dividindo o tempo total de um ciclo pelo número de leitos adsorvedores. Deste modo, para este trabalho, t_{ads} está entre 50 s e 600 s. Assim, para esse caso base, um t_{ads} intermediário de 325 s é selecionado.

Outro parâmetro a ser definido é o uso efetivo do leito (ω), definido com a fração do leito que atinge completa saturação ao final da etapa de adsorção. De acordo com TOWLER e SINNOTT (2012), o valor de ω para unidades de PSA com dois leitos é geralmente menor que 0,7 e para unidades com mais leitos pode chegar até a 1, caso só um componente da mistura esteja sendo efetivamente adsorvido. Para este trabalho, como existem seis leitos, porém a adsorção é multicomponente, um valor base para ω de 0,75 foi selecionado.

Para dimensionamento do leito ainda é necessário conhecer a sua capacidade de trabalho (Δq_i), obtida a partir da Equação 3.37, na qual $q_{i,a}$ é a capacidade de adsorção nas condições P , T e y_i de adsorção (mol de i /kg de adsorvente) e $q_{i,d}$ é a capacidade de adsorção nas condições P , T e y_i de dessorção (mol de i /kg de adsorvente) (RIBEIRO *et al.*, 2010). $q_{i,a}$ e $q_{i,d}$ são determinados a partir das isotermas de adsorção. Para realizar a dessorção e regenerar o leito, é considerado que parte do produto é utilizado e que a dessorção ocorre à pressão atmosférica. Também é considerado que a variação de temperatura do leito é desprezível durante o ciclo.

$$\Delta q_i = q_{i,a} - q_{i,d} \quad (3.37)$$

A camada de sílica gel, responsável por adsorver H_2O remanescente na corrente gasosa após a passagem pelo separador gás-líquido, e a camada de carbono ativo,

responsável por remover principalmente CO₂ e CH₄, são dimensionadas de acordo com a metodologia proposta por RIBEIRO *et al.* (2010) que está disponível no Apêndice B.2.

Para dimensionar a camada de zeólita 5A, a metodologia é diferente, pois, por esse adsorvedor ter mais afinidade com N₂, ele será responsável por ajustar a razão H₂/N₂ para 3.

O número de mols remanescente do componente i (n_i) para o t_{ads} mencionado anteriormente após a passagem pela camada de sílica gel e de carbono ativado, é conhecido, uma vez que estas camadas já estão dimensionadas. Δq_i é obtido a partir da Equação 3.37. $q_{i,a}$ e $q_{i,d}$, para zeólita 5A, são determinados a partir da isoterma de Langmuir-Freundlich (Equação 3.38), cujos parâmetros (κ) foram determinados por JEE *et al.* (2001) e estão disponíveis na Tabela 3.2. Assim, considerando o uso efetivo do leito (ω) igual a 75%, a massa de zeólita 5A (m_{5A}) necessária para ajustar a razão molar H₂/N₂ para 3 é determinada através da Equação 3.39 na qual, $n_{i,0}$ é o número de mols no início da adsorção.

$$q_i = \frac{(\kappa_{1,i} + \kappa_{2,i}T) \kappa_{3,i} \exp\left(\frac{\kappa_{4,i}}{T}\right) (Py_i)^{\left(\kappa_{5,i} + \frac{\kappa_{6,i}}{T}\right)}}{1 + \sum_{j=1}^{NC} \kappa_{3,j} \exp\left(\frac{\kappa_{4,j}}{T}\right) (Py_j)^{\left(\kappa_{5,j} + \frac{\kappa_{6,j}}{T}\right)}} \quad (3.38)$$

$$n_i = n_{i,0} - \Delta q_i m_{5A} \omega \quad (3.39)$$

Tabela 3.2: Parâmetros da isoterma de Langmuir-Freundlich (Adaptado de JEE *et al.* (2001)).

Componente	H ₂	CH ₄	CO	N ₂	CO ₂
κ_1 (mmol/g)	4,314	5,833	11,845	4,813	10,03
$\kappa_2 \times 10^2$ (mmol/g/K)	-1,06	-1,192	-3,13	-0,668	-1,858
$\kappa_3 \times 10^4$ (1/atm)	25,15	6,507	202	5,695	15780
κ_4 (K)	458	1731	763	1531	207
κ_5 (-)	0,986	0,82	3,823	0,842	-5,648
κ_6 (K)	43,03	53,15	-931,3	-7,467	2098

Após a determinação de m_{5A} , L da camada de zeólita 5A é calculada através da Equação 3.40, sendo que a densidade da camada de zeólita 5A é igual a 746 kg/m³ (JEE *et al.*, 2001). L total do leito de PSA é a soma de L das camadas de sílica gel, carbono ativado e de zeólita 5A.

$$L_{5A} = \frac{4m_{5A}}{\rho_{5A}\pi d^2} \quad (3.40)$$

3.3.8 Reator de amônia

O reator de amônia é considerado como tendo apenas um leito catalítico e está localizado no circuito Haber-Bosch (Figura 3.2). A alimentação do circuito Haber-Bosch, proveniente da unidade de PSA, é considerada como contendo apenas N_2 e H_2 a uma razão molar H_2/N_2 de 3:1. NH_3 produzida no reator (AMR) é liquefeita no condensador (CND) e retirada do circuito no separador gás-líquido (SGL).

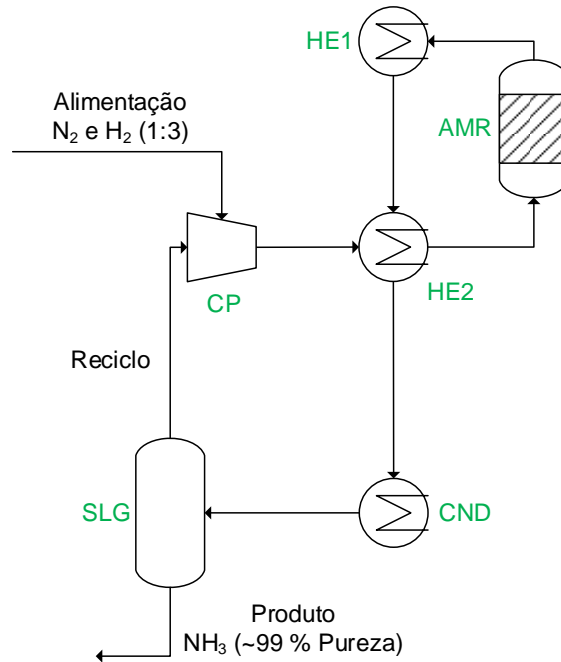


Figura 3.2: Circuito Haber-Bosch (Adaptado de REESE *et al.* (2016)).

Para dimensionar o reator de NH_3 é realizado um balanço de massa de forma análoga ao que foi feito na Subseção 3.3.5, de modo que a Equação 3.41 é obtida. Não é possível resolver a Equação 3.41 sozinha devido ao fato de que o reator não é isotérmico e a taxa (r_{NH_3}) e o calor de reação (ΔH) variam com a temperatura. Para calcular a variação de temperatura é feito um balanço de energia para uma variação infinitesimal de volume de reator, considerando um reator adiabático de fluxo pistonado onde o efeito difusivo térmico é desprezível. Com estas simplificações, o balanço de energia resulta na Equação 3.42 na qual, \hat{r}_{NH_3} está em $kmol_{NH_3}/(m^3h)$, ΔH está em $kJ/kmol_{NH_3}$, a capacidade calorífica do fluido a pressão constante (c_p) está em $kJ/(kmol K)$ e F está em $kmol/h$.

$$\frac{dF_i}{dm_{cat}} = \nu_i r_{NH_3} \quad (3.41)$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{\hat{r}_{NH_3} (-\Delta H)}{F c_p} \quad (3.42)$$

Utilizando as Equações 3.31 e 3.32 e fazendo substituições análogas às que foram

feitas na Subseção 3.3.5, a temperatura pode ser descrita em função da massa de catalisador de acordo com a Equação 3.43.

$$\frac{dT}{dm_{cat}} = \frac{r_{NH_3}(-\Delta H)}{F c_p} \quad (3.43)$$

A taxa de reação (r_{NH_3}) está em $\text{kmol}_{NH_3}/(\text{kg}_{cat}\text{h})$ e é determinada a partir da Equação 3.44 (RASE e HOLMES, 1977). ΔH é determinado pela Equação 3.45 (CARVALHO, 2016).

$$r_{NH_3} = \frac{2\psi k}{\rho_{cat}} \left(K^2 \left(\frac{a_{N_2} a_{H_2}^{1,5}}{a_{NH_3}} \right) - \left(\frac{a_{NH_3}}{a_{H_2}^{1,5}} \right) \right) \quad (3.44)$$

$$\Delta H = -4,184 \left(0,54526 + \frac{840,609}{T} + \frac{459,734 \times 10^6}{T^3} \right) P - 22,3712T - 1,0565 \times 10^{-3}T^2 + 7,0779 \times 10^{-6}T^3 - 38313,2646 \quad (3.45)$$

Na Equação 3.44, ψ é o fator de atividade do catalisador igual a 0,87, a_i é a atividade do componente i , determinada pelas Equações 3.46, 3.47 e 3.48, K é a constante de equilíbrio, determinada pela Equação 3.49, k é a constante de taxa ($\text{kmol}_{NH_3}/(\text{kg}_{cat}\text{h})$), determinada pela Equação 3.50 e ρ_{cat} é a densidade do catalisador igual $4900 \text{ kg}/\text{m}^3$ (RASE e HOLMES, 1977).

$$a_{NH_3} = y_{NH_3} P (0,1438996 + 0,2028538 \times 10^{-2}T - 0,4487672 \times 10^{-3}P - 0,1142945 \times 10^{-5}T^2 + 0,2761216 \times 10^{-6}P^2) \quad (3.46)$$

$$a_{N_2} = y_{N_2} P (0,93431737 + 0,3101804 \times 10^{-3}T + 0,295896 \times 10^{-3}P - 0,2707279 \times 10^{-6}T^2 + 0,4775207 \times 10^{-6}P^2) \quad (3.47)$$

$$a_{H_2} = y_{H_2} P \exp \left[e^{(-3,8402T^{0,125} + 0,541)P} - e^{(-0,1263T^{0,5} - 15980)P} + 300e^{(-0,011901T - 5,941)} \left(e^{\left(\frac{-P}{300}\right)} - 1 \right) \right] \quad (3.48)$$

$$\log_{10}K = -2,691122 \log_{10}T - 5,519265 \times 10^{-5}T + 1,848863 \times 10^{-7}T^2 + \frac{2001,6}{T} + 2,6899 \quad (3.49)$$

$$k = 8,849 \times 10^{14} \exp \left(\frac{-40765}{RT} \right) \quad (3.50)$$

Nas Equações mencionadas acima T deve estar em K e P em atm.

Diferente do dimensionamento do RSI onde a concentração final de CO era conhecida, para o reator de NH_3 , a concentração final de NH_3 é desconhecida. Deste modo, existe um grau de liberdade no sistema de equações, sendo que sem a massa de catalisador não é possível determinar a concentração final de NH_3 e vice-versa.

A reação de formação de NH_3 é uma reação de equilíbrio e exotérmica de modo que quanto mais amônia for formada, mais quente o reator fica e mais próximo do equilíbrio a reação se aproxima, deste modo, para solucionar o problema mencionado acima propõe-se:

1. Discretizar as equações 3.41 e 3.43 utilizando Euler explícito para uma variação de massa de catalisador de 0,05 kg;
2. Integrar as Equações 3.41 e 3.43 discretizadas;
3. Checar, a cada passo de integração, o valor da diferença entre a vazão molar de NH_3 do passo de integração atual e o valor da vazão molar de NH_3 do passo de integração anterior. Caso esta diferença seja menor que 0,00001 e a fração molar de NH_3 seja maior que 0,07 (Ver item 4), a integração é interrompida, pois é considerado que a reação está em equilíbrio e o uso de mais catalisador não surtirá efeito na formação de NH_3 . A massa de catalisador é avaliada no ponto de parada da integração.
4. A fração molar de NH_3 maior que 0,07 é utilizada como critério de parada para evitar que o integrador pare prematuramente, pois, nos passos iniciais de integração a diferença entre a vazão molar de NH_3 do passo de integração atual e o valor da vazão molar de NH_3 do passo de integração anterior pode ser menor que 0,00001. Como é sabido da literatura (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006; RASE e HOLMES, 1977) que a alimentação do reator possui uma fração molar de NH_3 menor que 0,05 e na saída, uma fração molar de NH_3 de até 0,15 para reatores com apenas um leito, o valor de 0,07 garante que a reação já esteja em pleno desenvolvimento e não é uma fração molar de equilíbrio.

Modelo empírico para o reator de amônia

O *software* EMSO possui uma característica especial que é a resolução simultânea de equações. Esta característica impossibilita a aplicação da metodologia de resolução das equações do modelo do reator de NH_3 através da discretização por Euler explícito, pois, o EMSO não faz interação de modo que fica impossível checar a obtenção do critério de parada mencionada no Item 3 anteriormente.

Para superar este problema, propõe-se a utilização de 3 modelos empíricos capazes de fornecer a massa de catalisador (m_{cat}), a temperatura (T_{s,NH_3}) e a vazão molar de H_2 (F_{H_2}) na saída do reator, tendo como entrada apenas a vazão molar total (F), a temperatura (T_{e,NH_3}) e a fração molar de NH_3 (y_{NH_3}) na alimentação do reator e a pressão de operação (P_{NH_3}) do reator. A partir de F_{H_2} é possível determinar a vazão molar de N_2 e NH_3 na saída do reator com auxílio da Equação 2.2.

O modelo empírico proposto é o mesmo para as 3 variáveis e está representado na Equação 3.51, onde *Variável* representa a massa de catalisador (m_{cat}) ou a temperatura de saída do reator (T_{s,NH_3}) ou a vazão molar de H_2 (F_{H_2}) na saída do reator e a_{ijk} são parâmetros do modelo.

$$\begin{aligned}
Variável = & a_0 + a_1 F + \sum_{i=1}^3 a_{i00} P_{NH_3}^i + \sum_{j=1}^2 a_{0j0} T_{e,NH_3}^j \\
& + \sum_{k=1}^2 a_{00k} y_{NH_3}^k + \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^2 \sum_{k=1}^2 a_{ijk} P_{NH_3}^i T_{e,NH_3}^j y_{NH_3}^k F
\end{aligned} \tag{3.51}$$

Para gerar os dados necessários para estimação dos parâmetros da Equação 3.51, o modelo discretizado é implementado no *software* Matlab e simulado para diversas condições diferentes de entrada do reator de NH_3 identificadas na Tabela 3.3.

Tabela 3.3: Intervalo das variáveis utilizadas para simulação do modelo discretizado.

F (kmol/h)	P_{NH_3} (atm)	T_{e,NH_3} (K)	y_{NH_3} (Adimensional)
250 a 900 ao passo de 50	60 a 150 ao passo de 5	540 a 620 ao passo de 5	0,01 a 0,05 ao passo de 0,005

A faixa de vazão molar mostrada na Tabela 3.3 foi escolhida com base em uma simulação prévia da planta até a unidade de PSA. Através desta simulação, foi possível perceber que a vazão molar enviada para o circuito Haber-Bosch era de aproximadamente 125 kmol/h e de acordo com BARTHOLOMEW e FARRAUTO (2006), a vazão molar de reciclo (Figura 3.2) está entre 4 e 5 vezes o valor da alimentação fresca que entra no circuito, ou seja, aproximadamente entre 500 e 650 kmol/h, por isso, uma faixa de vazão ampliada, para permitir desvios, foi escolhida. A faixa de pressão foi escolhida com base no que foi encontrado na literatura para plantas de pequena escala (ARORA *et al.*, 2016; REESE *et al.*, 2016) e seguindo a metodologia LCA, a qual diz que a pressão do circuito Haber-Bosch é menor que a usual (entre 150 e 300 atm) (ARORA *et al.*, 2016; EGGEMAN, 2010). A faixa de temperatura foi determinada levando em consideração que uma temperatura inferior a 540 K torna a cinética reacional lenta para a faixa de pressão escolhida e uma temperatura superior a 620 K faz com que o equilíbrio seja atingido rapidamente. Com relação à fração molar de NH_3 , de acordo com BARTHOLOMEW e FARRAUTO (2006), a fração molar de NH_3 na corrente de reciclo (Figura 3.2) é menor que 0,05. O limite inferior foi escolhido, pois, para reduzir a concentração de NH_3 para abaixo de 0,01, seria requerida uma grande redução na temperatura devido ao equilíbrio de fases no SGL (Figura 3.2) na faixa de pressão utilizada.

A estimação dos parâmetros foi feita no *software* STATISTICA, utilizando o algoritmo de Levenberg-Marquardt com tolerância absoluta de 10^{-6} e um nível de confiança para a estimação de 95%, utilizando o método dos mínimos quadrados. Os parâmetros não relevantes para o modelo juntamente com seu respectivo agrupamento de variáveis de entrada são removidos do modelo ou substituídos por outro agrupamento diferente até que o coeficiente de correlação entre os dados simulados e os preditos seja maior ou igual a 0,999. Os parâmetros são considerados relevantes ou não para o modelo baseando-se nos limites de confiança superior e inferior, calculados através dos respectivos desvios padrão e do valor da distribuição de *t de Student* para o nível de confiança adotado.

Após a obtenção do modelo empírico, este é implementado no *software* EMSO e a planta é simulada. Com a simulação da planta, a massa de catalisador (m_{cat}) é obtida. Com m_{cat} , ρ_{cat} , e a porosidade do leito (ϵ), que, de acordo com RASE e HOLMES (1977), é igual a 0,46, o volume do reator é encontrado utilizando a Equação 3.31. Utilizando a razão L/d descrita na Subseção 3.3.3 as dimensões do reator são encontradas.

3.3.9 Tanque de armazenamento de amônia

Devido a problemas que possam vir a ocorrer com a distribuição de NH_3 , é necessário ter uma certa quantidade deste produto armazenada. Neste trabalho é considerado que o armazenamento de NH_3 resultante de 20 dias de produção é suficiente. NH_3 é armazenada em um tanque refrigerado posicionado horizontalmente. O dimensionamento do tanque de armazenamento é feito de acordo com a metodologia proposta por MORGAN (2013) e está disponível no Apêndice B.5.

3.4 Arranjos de integração energética e acionador de compressores

Para escolher qual tipo de acionador deve ser usado, é necessário o conhecimento prévio do quanto de energia e do tipo de energia (térmica ou elétrica) que se pode produzir na planta, caso haja excesso de algum subproduto, tal como, gás descartado na unidade de PSA, ou energia que deve ser comprada para garantir o funcionamento apropriado da planta. Deste modo, a escolha do acionador depende do arranjo energético da planta, por isso, são propostos três diferentes arranjos energéticos a seguir. Para acompanhar e melhor compreender a descrição abaixo de cada arranjo energético é aconselhável recorrer ao *Layout* da planta (Figura 4.1 na Seção 4.1) apresentado e explicado durante a discussão dos resultados.

1. Utilização de apenas turbinas a vapor. O vapor é gerado através da combustão do RSU rejeitado durante o processo de separação (Consideração geral 3, Seção 3.1) e, caso necessário, combustão do gás rejeitado na unidade de PSA e, caso ainda necessário, combustão de gás natural. Caso nenhum ou apenas parte do gás rejeitado na unidade de PSA (Corrente S19 na Figura 4.1) seja necessário na produção de vapor, o excedente é utilizado na geração de eletricidade. Para a geração de eletricidade é considerado o sistema proposto por LUZ *et al.* (2015), composto por um motor de combustão interna que através da queima dos gases aciona um gerador. A eficiência deste sistema é considerada igual a 33%. Caso a eletricidade produzida seja maior que a eletricidade requisitada dentro do processo, o excedente é vendido.

A caldeira para geração de vapor é considerada operando a 41 bar e 700 K. Esses são valores típicos de operação encontrados na literatura (TOWLER e SINNOTT, 2012; TURTON *et al.*, 2012) (Figura 3.3). Parte do vapor descarregado pelas turbinas é utilizado no reator RSI e portanto, a temperatura e pressão de descarga são determinadas pelas condições de entrada de tal reator, bem como a vazão de vapor. O vapor em excesso é condensado e retorna para caldeira. A potência que deve ser desenvolvida pelas turbinas para acionar os compressores também estão determinadas de acordo com a Equação 3.19. A água de reposição é referente a água consumida no RSI.

2. Utilização de apenas motores de combustão interna. Os compressores são acionados por motores de combustão interna, os quais utilizam o gás rejeitado na unidade de PSA (Corrente S19 na Figura 4.1) para gerar potência e caso necessário, gás natural é adicionado. Caso o gás rejeitado na unidade de PSA exceda o requerido pelos acionadores, o excesso é utilizado na produção de eletricidade como descrito no Item 1. O vapor é produzido da mesma maneira que relatado no Item 1, entretanto, o vapor produzido na caldeira segue diretamente para o RSI não havendo portanto, a existência de turbinas a vapor e do condensador.
3. Utilização de apenas motores elétricos. Os compressores são acionados por motores elétricos. O gás rejeitado na unidade de PSA (Corrente S19 na Figura 4.1) é utilizado na produção de eletricidade através do sistema descrito no Item 1 para alimentar os motores elétricos. Caso a eletricidade gerada não seja suficiente, parte é comprada da rede de distribuição. Caso a eletricidade gerada exceda a necessidade da planta, o excesso é vendido. O vapor é produzido da mesma maneira que relatado no item 2.

Todos os três arranjos acima mencionados são implementados gerando três plantas parcialmente diferentes. Cada planta é otimizada (Seção 3.6) e aquela que apre-

sentar o melhor valor de ótimo é selecionada. A eficiência da caldeira é considerada igual a 70% para todos as três configurações propostas.

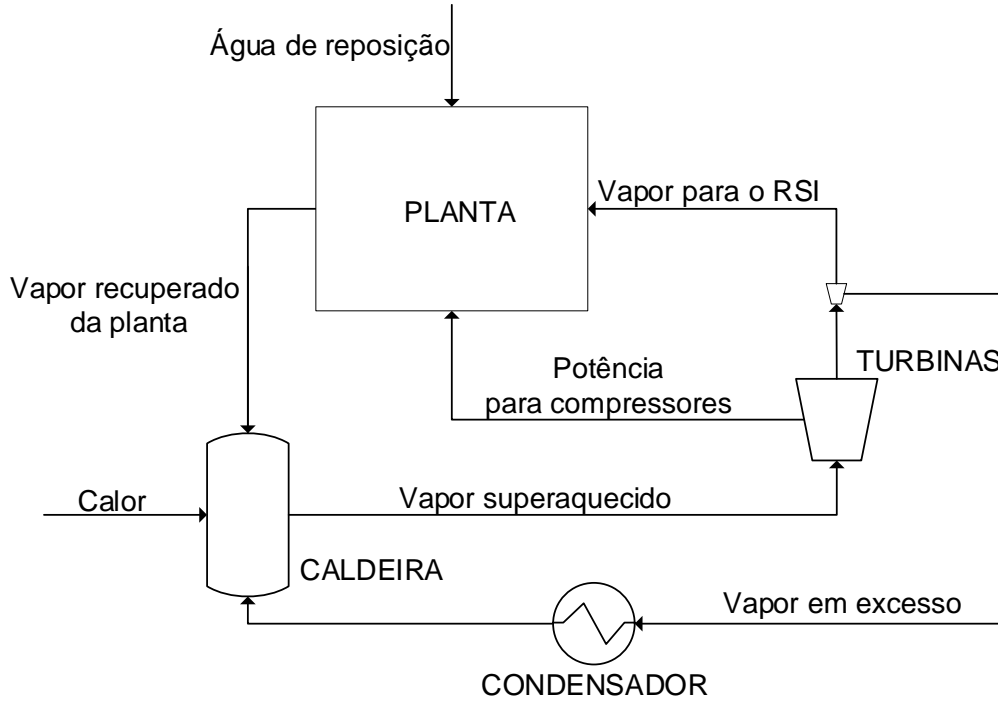


Figura 3.3: Circuito água/vapor da planta.

3.5 Equações econômicas

3.5.1 Custo instalado (C_I)

Para contabilizar o custo referente à inflação é necessário o uso de um índice, como mencionado na Subseção 2.4.1. O índice CEPCI igual a 541,7, correspondente ao ano de 2016 é utilizado neste trabalho JENKINS (2017).

Para calcular o C_I de múltiplas unidades de operação idênticas como, por exemplo, a unidade de PSA que é composta por seis leitos idênticos, é utilizada a Equação 3.52, em que nu é o número de unidades idênticas. Assim, o C_I total é reduzido, pois é considerado que estas unidades utilizam, por exemplo, tubulações e instalações em comum (SWANSON *et al.*, 2010).

$$C_{I,total} = C_{I,unidade} nu^{0,9} \quad (3.52)$$

O custo instalado (C_I) juntamente com a respectiva potência elétrica requerida para a etapa de separação e pré-tratamento do RSU (Figura 3.1), que inclui separação manual, secagem, triturador e briquetagem são fornecidos por LUZ *et al.* (2015). O custo capital do gaseificador é fornecido por HAMELINCK *et al.* (2004).

Para ajustar a capacidade da planta deste trabalho aos valores fornecidos é utilizada a Equação 3.53:

$$C_{I,Atual} = C_{I,Base} \left(\frac{Cap_{Atual}}{Cap_{Base}} \right)^{fe} \quad (3.53)$$

em que $C_{I,Atual}$ é o custo instalado na capacidade desejada, $C_{I,Base}$ é o custo instalado na capacidade de referência, Cap_{Atual} e Cap_{Base} são as capacidades desejada e de referência, respectivamente, e fe é o fator de escala que para a etapa de separação é igual a 0,76, para a etapa de pré-tratamento é igual a 0,52 e para o gaseificador é igual a 0,7 (HAMELINCK *et al.*, 2004; LUZ *et al.*, 2015; SEIDER *et al.*, 2003). O cálculo dos custos dos demais equipamentos são apresentados nas Subseções seguintes.

Soprador e filtro de tecido

O soprador é necessário para enviar ar para o gaseificador e o filtro de tecido é necessário para remover particulados do ar e do gás gerado no gaseificador. Ambos equipamentos operam a pressão atmosférica e são construídos com aço carbono. Os parâmetros e equações usados para obter o custo instalado (C_I) destes equipamentos estão representados na Tabela C.1.

Para calcular o consumo elétrico do soprador é necessário calcular a sua potência. Esta é determinada pela Equação B.17, disponível no Apêndice B.3.

Trocadores de calor e bombas

São utilizadas bombas centrífugas dentro do processo para prover H_2O como fluido refrigerante para os trocadores de calor. O material de construção da bomba é considerado como sendo aço carbono e, devido ao elevado número de paradas deste equipamento para a realização de manutenção, a cada bomba instalada, é considerado que outra bomba é instalada como reserva para evitar paradas na produção. Deste modo, é considerado que para cada trocador de calor instalado, são também instaladas duas bombas (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012).

Similarmente ao soprador, é necessário calcular a potência da bomba para se obter a quantidade de energia elétrica gasta. O cálculo da potência da bomba é feito de acordo com MORGAN (2013) e está disponível no Apêndice B.4.

Os parâmetros e equações usados para obter o custo instalado (C_I) dos trocadores de calor e das bombas estão disponíveis na Tabela C.2.

Compressores e Acionadores

O custo instalado (C_I) dos compressores e acionadores é calculado a partir da Tabela C.3. Para o compressor, S é a potência de fluido, calculada a partir

da Equação B.16 e para os acionadores, S é a potência de eixo, calculada pela Equação 3.17 (MORGAN, 2013).

Vasos de pressão

Vasos de pressão englobam todos os vasos utilizados no processo, neste caso, separador gás-líquido, RSI, unidade PSA, leito de carvão ativo, leito de ZnO, reator de NH_3 e tanque de armazenamento de NH_3 . Os vasos de pressão deste trabalho são considerados ter um formato cilíndrico com cabeças elípticas 2:1 e posicionamento vertical, exceto o tanque de armazenamento de NH_3 , que é posicionado horizontalmente.

O custo instalado (C_I) dos vasos de pressão é calculado a partir da Tabela C.4. O fator tamanho (S) é a massa do casco (m_{cas})(lb), determinada de acordo com a metodologia de SEIDER *et al.* (2003), disponível no Apêndice C.2. Para os vasos que operem em presença de H_2 e H_2S , o material de construção é uma liga de aço contendo molibdênio e cromo cujo f_M é igual a 1,2 e para os vasos que operem em presença de NH_3 o material de construção é aço inox 316 cujo f_M é igual a 1,3. f_P é igual a 1, uma vez que a massa dos equipamentos é calculada levando em conta P_{op} (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012; TURTON *et al.*, 2012).

3.5.2 Capital depreciável total (C_{CDT})

O C_{CDT} é calculado de acordo com a Tabela 2.3, onde C_O é considerado como sendo 40% de C_I , pois este tipo de planta lida com sólidos e é considerada como uma *grass-root plant*. C_E é considerado como 15% de C_{IPD} , C_{SU} é considerado 5% de C_{CDT} e C_C é considerado como 15% de C_{IPD} , pois, a tecnologia utilizada na planta é considerada plenamente estabelecida. O fator localidade (f_l) é igual 1,29 considerando que os custos são referentes à construção da planta nos Estados Unidos. Deste modo é necessário usar f_l para deduzir os custos no Brasil (TOWLER e SINNOTT, 2012).

3.5.3 Custo total de produção (C)

Custo fixo de produção (C_{CFP})

O C_{CFP} é calculado somando todos os custos presentes na Tabela 2.4. O custo com mão de obra (C_{MDO}) é determinado a partir da Equação 2.15. O custo com manutenção (C_M) é considerado igual a 4% de C_I e o custo com benefícios e treinamento (C_{BT}) é considerado igual a 50% da soma entre C_{MDO} e C_{SG} .

O custo anual com salário (C_{SA}) é obtido através da Equação 2.14. O custo anual para pagamento de salário de cada operador (C_{SM}) é considerado como o

salário mínimo vigente, dado por US\$ 3.231 por ano.

O custo com encargo salariais (C_{ES}) inclui o valor do 13° salário, o valor referente ao Fundo de Garantia por Tempo de Serviço (FGTS) e os custos referentes às taxas do Instituto Nacional do Seguro Social (INSS). Ao todo, C_{ES} corresponde a 71,5% de C_{SM} (LUZ *et al.*, 2015).

Custo variável de produção (C_{CVP})

O C_{CVP} é constituído pelo somatório dos custos com utilidades, tratamento e disposição de resíduos e com compra de matéria-prima.

O custo com matéria-prima, no caso o RSU é negativo, pois, a gestão pública é responsável pela coleta, tratamento e disposição final do RSU. Quando a disposição do RSU é feita por uma empresa privada, esta recebe um taxa paga pela gestão pública com valores entre US\$ 17,80 e US\$ 35,60 por tonelada de resíduo (LUZ *et al.*, 2015). Neste trabalho é considerado que, para a realização do tratamento do RSU, é cobrado um valor base de US\$ 10,00 por tonelada.

O custo de compra da eletricidade é reportado por GANDRA (2017), sendo este igual a US\$ 144,83 por MW.h. Caso haja produção de eletricidade em excesso devido ao arranjo energético, esta será vendida, sendo o preço base de venda considerado igual a US\$ 100 por MW.h.

Demais custos com utilidades são calculados baseados na metodologia proposta por ULRICH e VASUDEVAN (2006) e estão disponíveis no Apêndice D.

3.5.4 Valor arrecadado com vendas (S_V)

O S_V é a soma dos valores arrecadados com a venda de NH_3 e recicláveis, neste caso, plástico, vidro e metal.

O valor de NH_3 é considerado igual a 0,50 US\$/kg, sendo este valor o preço médio aproximado dos últimos 10 anos (POTASHCORP, 2017). Os valores dos recicláveis foram considerados iguais a 0,023 US\$/kg, 0,04 US\$/kg e 0,086 US\$/kg para vidro, metal e plástico, respectivamente. Para calcular estes preços, foi considerado o preço mais baixo disponibilizado para cada tipo de material (vidro incolor, latas de aço e plástico rígido) (CEMPRE, 2017).

3.5.5 Métrica econômica

Para realizar a ARTE do projeto, a métrica econômica utilizada é o Valor Presente Líquido (VPL) fixado em zero com uma taxa de retorno do investidor (TRI) de 15% (Equação 2.18). Para obtenção desses critérios a variável calculada é o preço mínimo de venda de NH_3 . O tempo de projeto é de 20 anos, sendo considerado que

a planta irá operar 330 dias por ano, e a depreciação da planta é de 7 anos (SPATH *et al.*, 2005; SWANSON *et al.*, 2010). A depreciação anual é calculada de acordo com a Equação 2.17.

O VPL acumulado depende do fluxo de caixa (FC) anual ao longo do tempo de projeto. Para calcular o FC é utilizada a Equação 2.16, considerando um imposto de renda (t_{IR}) de 37%. Além disso, o cálculo do FC anual respeita o cronograma de gastos expostos na Tabela 3.4, pois, leva mais de 1 ano para construir a planta e iniciar a produção com a capacidade total (TOWLER e SINNOTT, 2012).

Tabela 3.4: Cronograma do fluxo de caixa (Adaptado de TOWLER e SINNOTT (2012)).

Ano	Gasto	Renda	Estágio
1	$0,3 C_{CDT} + C_T$	0	Construção
2	$0,6 C_{CDT}$	0	Construção
3	$0,1 C_{CDT} + C_{SU} + 0,5 C_{cat} + C_{CG} + C_{CFP} + 0,5 C_{CVP}$	$0,5 S_V$	Construção e <i>startup</i>
4	$C_{CFP} + 0,9 C_{CVP} + 0,9 C_{cat}$	$0,9 S_V$	Estabilização da produção
5 - 19	$C + C_{cat}$	S_V	Operação normal
20	$C + C_{cat}$	$S_V + C_{CG}$	Operação normal e fim do projeto

O custo com os catalisadores, absorventes e adsorventes (C_{cat}) utilizados no processo, juntamente com o tempo de vida de cada um, estão expostos na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Preço de catalisadores, absorventes e adsorventes.

Material	Preço	Vida útil	Referência
Carvão ativado	1,00 US\$/kg	1 mês	ANTELI (2017)
ZnO	19,56 US\$/kg	4 anos	SPATH <i>et al.</i> (2005)
CuO-ZnO/Al ₂ O ₃	9,69 US\$/kg	3 anos	RASE e HOLMES (1977)
Carbono ativado	2,98 US\$/kg	5 anos ¹	SEIDER <i>et al.</i> (2003)
Zeólita 5A	5,04 US\$/kg	5 anos ¹	SEIDER <i>et al.</i> (2003)
Sílica gel	14,64 US\$/kg	5 anos ¹	SEIDER <i>et al.</i> (2003)
Fe ₂ O ₃ - FeO	3,74 US\$/kg	8 anos	BARTHOLOMEW e FARRAUTO (2006); RASE e HOLMES (1977)

¹Valor assumido

Para converter os preços dos materiais para a atualidade foi utilizado o CEPCI (TURTON *et al.*, 2012; VATAVUK, 2002) e f_i foi utilizado para converter os preços baseados nos EUA para o Brasil.

3.6 Otimização da planta

Antes de realizar a análise econômica da planta, esta deve estar otimizada. O *software* EMSO possui um ambiente próprio para otimização que é usado neste trabalho. O algoritmo *complex* (BOX, 1965) e posteriormente o *direct* (JONES *et al.*, 1993), ambos com tolerância relativa de 10^{-6} e absoluta de 10^{-5} , são utilizados para encontrar o ótimo.

Primeiramente, são feitas 10 otimizações partindo de condições iniciais diferentes (Tabela 3.6) escolhidas aleatoriamente com o algoritmo *complex*. Os valores das variáveis de decisão que gerarem os melhores valores para a função objetivo são utilizados para gerar um domínio reduzido das variáveis de decisão. Posteriormente, o algoritmo *direct* é utilizado para encontrar o ótimo global dentro do domínio reduzido.

As variáveis a serem otimizadas são:

1. A temperatura de gaseificação (T_g), pois, afeta a composição do gás de síntese gerado no GA e conseqüente a capacidade de produção de NH_3 ;
2. A temperatura (T_{RSI}) do RSI, pois, afeta a cinética reacional no RSI;
3. A pressão do RSI, do separador gás-líquido e da unidade de PSA (P_{RSI}), pois, afeta a cinética reacional do RSI, o equilíbrio de fases no SGL1 e a capacidade de adsorção da unidade de PSA;
4. A temperatura do separador gás-líquido e da unidade de PSA (T_{con}), pois, afeta o equilíbrio de fases no SGL1 e a capacidade de adsorção da unidade de PSA;
5. A pressão (P_{NH_3}) e a temperatura de entrada (T_{e,NH_3}) do reator de NH_3 e a fração molar de NH_3 no reciclo (y_{r,NH_3}) (Figura 3.2), pois, afetam a cinética reacional no AMR;
6. O tempo de adsorção da unidade de PSA, pois, afeta seu tamanho e custo capital.

Todas estas variáveis são normalizadas entre 0 e 1 antes de iniciar a otimização. Os limites impostos sobre essas variáveis estão disponíveis na Tabela 3.7.

A função objetivo a ser maximizada é definida como a soma entre o VPL (Equação 2.18) e o valor arrecado com a venda de NH_3 (S_{NH_3}). S_{NH_3} foi inserido na função objetivo para evitar que haja uma preferência à produção de eletricidade ao invés de NH_3 . Ambas variáveis estão na mesma ordem de grandeza para evitar discrepâncias durante a otimização.

Assim, o problema de otimização é posto da seguinte maneira:

$$\begin{aligned}
 &\text{maximizar} && (VPL + S_{NH_3}) \\
 &\text{sujeito a:} && \text{Modelo Matemático da Planta} \\
 &&& 700 \text{ K} \leq T_g \leq 1200 \text{ K} \\
 &&& T_{RSI} \leq 536 \text{ K} \\
 &&& T_{vapor} \geq (-0,0259P_{RSI}^2 + 3,5244P_{RSI} + 450,04) \text{ K} \\
 &&& T_{con} \leq 315 \text{ K} \\
 &&& 2,5 \text{ atm} \leq P_{RSI} \leq 30 \text{ atm} \\
 &&& 60 \text{ atm} \leq P_{NH_3} \leq 150 \text{ atm} \\
 &&& 540 \text{ K} \leq T_{e,NH_3} \leq 620 \text{ K} \\
 &&& 0,01 \leq y_{r,NH_3} \leq 0,05 \\
 &&& 50 \text{ s} \leq t_{ads} \leq 600 \text{ s}
 \end{aligned}$$

A temperatura mínima do vapor requerido pelo RSI (T_{vapor}) não é uma variável de decisão, e sim, apenas uma restrição para evitar que o vapor se condense.

Tabela 3.6: Estimativas iniciais aleatórias para otimização da planta.

Estimativa inicial	T_g (K)	T_{RSI} (K)	T_{con} (K)	P_{RSI} (atm)	P_{NH_3} (atm)	T_{e,NH_3} (K)	y_{r,NH_3} (-)	t_{ads} (s)
1	705	520	314	14	149	541	0,04	316
2	1050	460	305	27	75	570	0,03	149
3	823	532	275	19	122	605	0,045	598
4	890	510	295	11	65	619	0,011	225
5	1120	530	290	25	132	547	0,033	429
6	1190	488	265	29	110	576	0,031	392
7	860	513	270	22	143	593	0,025	501
8	980	500	300	17	82	556	0,039	545
9	768	472	285	8	90	586	0,027	109
10	920	524	280	3	99	562	0,021	270

Tabela 3.7: Faixa de variação permitida para as variáveis de decisão.

Variável	Limite Inferior	Limite Superior	Motivo
Temperatura de gaseificação (T_g)	700 K	1200 K	Faixa usual de temperatura para gaseificação (Vide Seção 2.2).
Temperatura do RSI (T_{RSI})		536 K	25 K abaixo da temperatura máxima suportada pelo catalisador (RASE e HOLMES, 1977).
Temperatura do separador gás-líquido e do PSA (T_{con})		315 K	H ₂ O deve ser separada da corrente gasosa por condensação. Só um condensador é especificado nesta etapa, por isso, a especificação de temperatura é a mesma para os dois equipamentos.
Pressão do RSI, PSA e separador gás-líquido (P_{RSI})	2,5 atm	30 atm	Há apenas um compressor nesta etapa, de modo que a pressão especificada para um equipamento fica automaticamente especificada para os outros equipamentos. O limite superior é referente à pressão máxima encontrada na literatura para o RSI (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006) e o inferior foi estabelecido devido à perda de carga nos equipamentos subsequentes.
Pressão do reator de NH ₃ (P_{NH_3})	60 atm	150 atm	Vide Subseção 3.3.8
Temperatura de entrada do reator NH ₃ (T_{e,NH_3})	540 K	620 K	Vide Subseção 3.3.8
Fração molar de NH ₃ no reciclo (y_{r,NH_3})	0,01	0,05	Vide Subseção 3.3.8
t_{ads}	50 s	600 s	Vide Subseção 3.3.7

3.7 Variáveis sujeitas à análise de sensibilidade

A identificação da sensibilidade da métrica econômica em relação às variáveis é feita através de um estudo de caso, sujeitando as variáveis a uma variação de $\pm 30\%$ em relação ao caso base ao passo de $\pm 1\%$. De acordo com TOWLER e SINNOTT (2012), $\pm 30\%$ é a precisão deste tipo de análise econômica. O *software* EMSO possui um ambiente específico para a realização deste tipo de análise.

A capacidade de uma planta afeta diretamente a rentabilidade da mesma, por isso, neste trabalho, como a quantidade de NH_3 produzida depende da quantidade de RSU admitida no gaseificador, o número de habitantes e o percentual de RSU passível de gaseificação são analisados na análise de sensibilidade. Outras variáveis selecionadas para a análise são: a capacidade de absorção de H_2S pelo carvão ativado, o preço de recebimento do RSU, a energia de ativação promovida pelo catalisador do RSI, o uso efetivo do leito de PSA, pois, afeta diretamente o tamanho do leito e, conseqüentemente, o seu custo capital, o percentual de H_2 recuperado na unidade de PSA, a taxa de retorno do investidor, o preço de venda de NH_3 e a conversão de H_2 no AMR (Figura 3.2).

A composição do RSU afeta a composição do gás gerado no gaseificador, porém, variar a composição total em 30% não é cabível, por isso, na Tabela 3.8 estão indicadas as composições que são utilizadas neste trabalho a fim de se averiguar a sua influência na rentabilidade da planta. Estas composições são provenientes das análises de diferentes amostras de RSU. As fórmulas moleculares estão normalizadas no elemento carbono.

Tabela 3.8: Diferentes composições do RSU.

Fórmula molecular	<i>MW</i> (kg/kmol)	PCI (kJ/kg)	Referência
$\text{CH}_{1,502}\text{O}_{0,5189}\text{N}_{0,0216}\text{S}_{0,0024}(\text{SiO}_2)_{0,0504}$	25,23	15.931,67	(ZAINAL <i>et al.</i> , 2001)
$\text{CH}_{1,3238}\text{O}_{0,4378}\text{N}_{0,004}\text{S}_{0,0026}(\text{SiO}_2)_{0,0218}$	21,8	21.570,44	(GUAN <i>et al.</i> , 2009)
$\text{CH}_{1,558}\text{O}_{0,4768}\text{N}_{0,019}\text{S}_{0,001}(\text{SiO}_2)_{0,0055}$	21,84	19.697,7	(XIAO <i>et al.</i> , 2009)

Capítulo 4

Resultados e Discussão

4.1 *Layout* da planta

A planta foi configurada de acordo com as necessidades de produção e purificação de H_2 e N_2 para a produção de NH_3 seguindo a metodologia LCA e configurações indicadas na literatura (Figura 4.1).

Na Figura 4.1, o RSU, após o pré-tratamento, entra no gaseificador através da corrente S1, juntamente com uma corrente de ar (S4) proveniente do soprador (BL). A corrente S6 de saída do gaseificador contém apenas cinzas (SiO_2) e a corrente S5 é composta pelos gases gerados (H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4 , N_2 e H_2S). A corrente S5 é resfriada (HE1) produzindo vapor que é posteriormente superaquecido na caldeira. Resfriados, os gases seguem para o filtro de tecido (FT1), onde particulados são removidos. Posteriormente, os gases são misturados (MX1) com uma corrente de ar que fornece O_2 para que haja a remoção de H_2S no leito de carvão ativado (CB). Para reduzir a concentração de H_2S até níveis toleráveis, os gases são comprimidos (CP1) e passam pelo leito de ZnO (ZB). Após a remoção de H_2S , os gases são misturados com vapor proveniente da corrente S14 e seguem para o RSI para remoção de CO . No RSI ocorre uma reação exotérmica (Equação 2.4). A energia gerada por esta reação é aproveitada para gerar vapor que é enviado para superaquecimento na caldeira.

Posteriormente, a corrente S16 contém parte do vapor que não reagiu no RSI. Este vapor é condensado (CND1) e posteriormente separado no separador gás-líquido (SGL1). H_2O recuperada em S19 é utilizada como fluido refrigerante em HE1, HE4 e RSI e segue para caldeira (Figura 3.3).

Os gases remanescentes seguem para a unidade de PSA, onde o CO remanescente, CO_2 e CH_4 são removidos do processo e a razão molar H_2/N_2 é ajustada para 3. A corrente (S23) contendo H_2 e N_2 segue para o circuito de NH_3 .

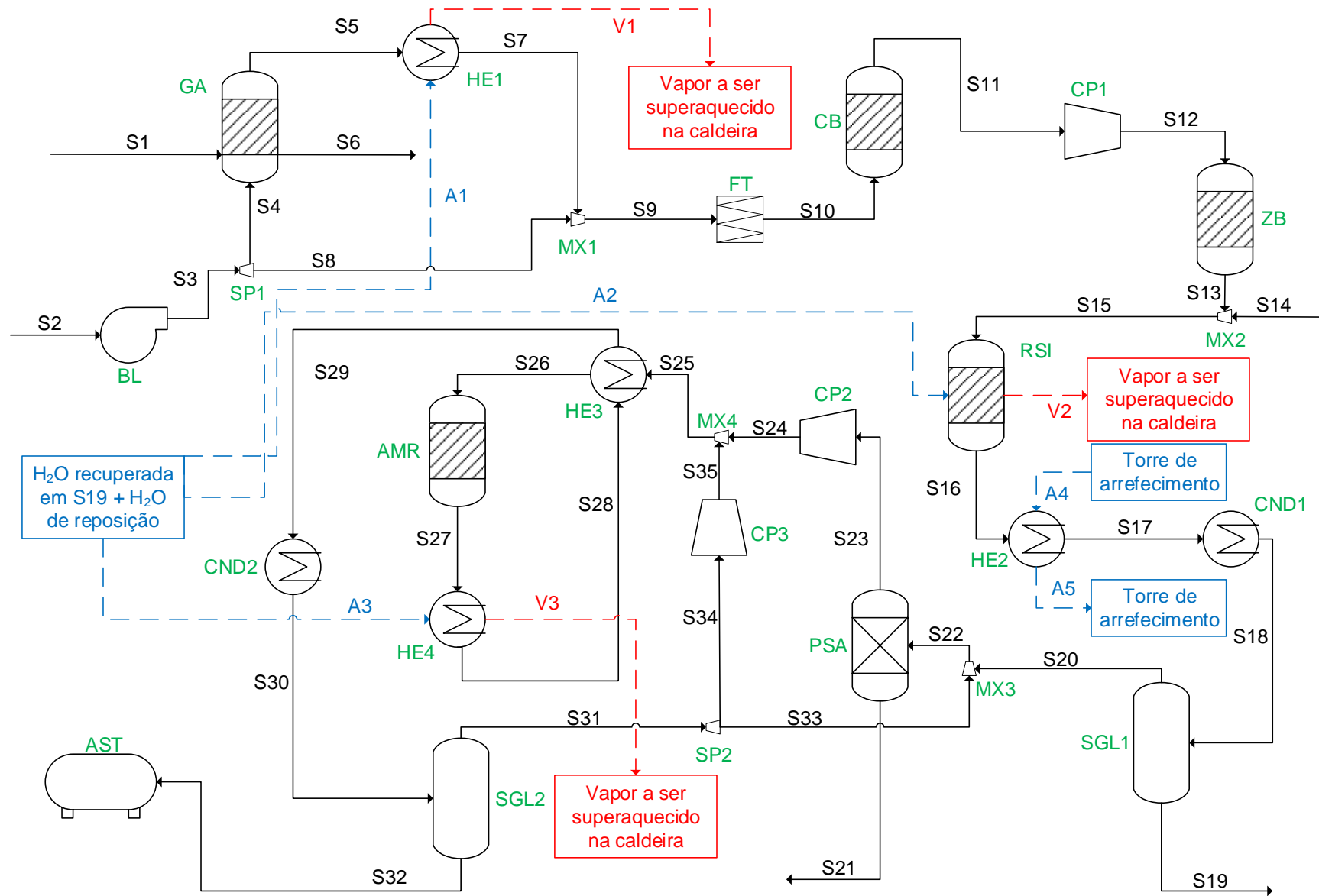


Figura 4.1: *Layout* da Planta.

O circuito de NH_3 deste trabalho tem a configuração típica de um processo Haber-Bosch, o qual consiste em seis equipamentos principais, a saber, compressor (CP2 e CP3), trocador de calor (HE3 e HE4), reator de amônia (AMR), condensador (CND2) e separador gás-líquido (SGL2).

A alimentação proveniente da unidade de PSA entra no circuito, é comprimida, misturada com a corrente de reciclo proveniente de SGL2 e aquecida em HE3. Posteriormente, a mistura segue para AMR, onde NH_3 e calor, devido à característica exotérmica da reação, são produzidos. O calor produzido em AMR é utilizado para produzir vapor em HE4 e para aquecer a corrente de entrada de AMR em HE3. A mistura é parcialmente condensada em CND2 e NH_3 líquida é separada em SGL2 e enviada para o tanque de armazenamento (AST). A corrente S31 é dividida onde parte é recirculada (S34) e parte é enviada para o PSA para evitar acúmulo de inertes.

4.2 Validação do modelo do gaseificador

Os dados experimentais reportados por JAYAH *et al.* (2003) foram utilizados para comparar a capacidade de predição do modelo do gaseificador desenvolvido neste trabalho. Nos experimentos de JAYAH *et al.* (2003), ar é utilizado como agente gaseificante na proporção Ar/Combustível de 1,86, onde madeira com 14,7% de umidade é o combustível. A comparação entre os resultados experimentais de JAYAH *et al.* (2003) com os dados preditos pelo modelo é apresentada na Tabela 4.1.

Na Tabela 4.1 podem ser observadas diferenças entre os dados preditos pelo modelo e os dados experimentais, principalmente em relação a T_g e a fração molar de H_2 . O modelo desenvolvido neste trabalho tem uma forte dependência com propriedades termodinâmicas, que por sua vez, dependem fortemente da temperatura. Uma vez que a temperatura atingida no gaseificador está cerca de 250 K abaixo da temperatura observada experimentalmente, as diferenças nas composições molares são esperadas. Esta diferença entre temperatura predita pelo modelo e observada experimentalmente pode estar ocorrendo principalmente pelo fato de que a obtenção da entalpia de formação do RSU de maneira exata é uma tarefa complexa e a precisão da metodologia utilizada (Apêndice A) para a determinação desta propriedade não é explicitada. Outra possível causa para o desvio é a simplificação feita na metodologia de que as propriedades termodinâmicas das cinzas são representadas pelas propriedades termodinâmicas de SiO_2 . Como a cinza remove calor dentro do gaseificador, a diferença entre suas propriedades termodinâmicas e as propriedades termodinâmicas do SiO_2 pode afetar a temperatura de equilíbrio do sistema. Porém, o efeito desta aproximação têm menor importância frente à entalpia de formação do RSU, pois, o teor de cinzas na matéria-prima é baixo.

Tabela 4.1: Comparação entre dados experimentais de JAYAH *et al.* (2003) com dados preditos pelo modelo do gaseificador quando a razão Ar/Combustível é especificada.

Fração molar (base seca)	Dados experimentais (JAYAH <i>et al.</i> , 2003)	Predição do modelo (Este trabalho)
H ₂	0,155	0,217
CO	0,191	0,185
CO ₂	0,114	0,125
CH ₄	0,011	0,007
N ₂	0,529	0,466
Temperatura de gaseificação (T_g)	≈ 1200 K	955,45 K

Na Tabela 4.2 a simulação foi refeita, porém, agora T_g foi especificada e a razão Ar/Combustível foi calculada.

Tabela 4.2: Comparação entre dados experimentais de JAYAH *et al.* (2003) com dados preditos pelo modelo do gaseificador quando T_g é especificada.

Fração molar (base seca)	Dados experimentais (JAYAH <i>et al.</i> , 2003)	Predição do modelo (Este trabalho)
H ₂	0,155	0,159
CO	0,191	0,181
CO ₂	0,114	0,113
CH ₄	0,011	0,00036
N ₂	0,529	0,546
Ar/Combustível	1,86	2,34

A predição feita pelo modelo especificando T_g ainda apresenta algumas discrepâncias em relação aos dados experimentais, porém se aproxima mais destes em relação à predição feita quando a razão Ar/Combustível é especificada. A razão Ar/Combustível calculada é consideravelmente maior que a experimental, o que indica que mais O₂ é necessário, aproximando a reação de uma combustão. As discrepâncias entre a composição predita e a experimental também são atribuídas à incapacidade de predição de não idealidades pelo modelo.

Apesar das diferenças entre dados experimentais e dados preditos, o modelo consegue com certa acurácia, quando T_g é especificada, prever a composição do gás de síntese gerado no gaseificador e, por isso, é considerado válido durante as simulações da planta.

4.3 Simulação do modelo do gaseificador

O modelo de equilíbrio do gaseificador mencionado na Seção 3.2 foi implementado no programa EMSO e simulado para diversas temperaturas de gaseificação. A vazão mássica de RSU após etapa de separação e pré-tratamento é de 2457,4 kg/h e possui umidade de 6,52%.

Para a composição do RSU dada por ZAINAL *et al.* (2001), descrita na Tabela 3.8, o resultado observado quando T_g é variada pode ser observado na Figura 4.2.

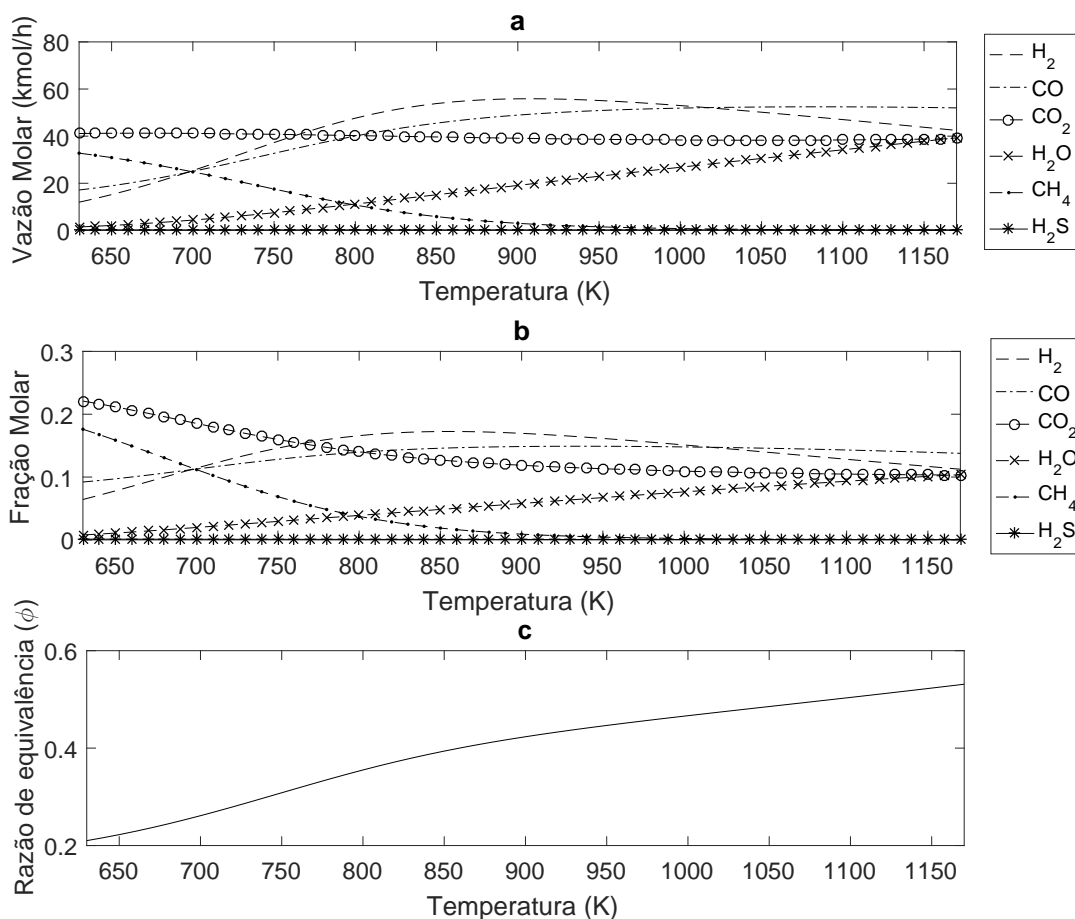


Figura 4.2: Composição molar da corrente gasosa (exceto N_2 , o qual é contabilizado, porém, não demonstrado) gerada no gaseificador para diferentes temperaturas utilizando a composição do RSU dada por ZAINAL *et al.* (2001).

Como o modelo é adiabático, o calor para atingir a temperatura de gaseificação é

proveniente das reações que ocorrem dentro do sistema, que dependem da quantidade de O_2 fornecida, de modo que a razão de equivalência aumenta continuamente de acordo com que a temperatura aumenta (Figura 4.2-c).

A partir da Figura 4.2-b, pode-se observar que nenhum componente possui fração molar acima de 0,2 a partir de 700 K. Isso ocorre, pois, com o aumento da razão de equivalência, maior é a quantidade de ar que entra no sistema e assim, maior é a quantidade de N_2 , que causa a diluição da corrente gasosa.

Tanto na Figura 4.2-a quanto na Figura 4.2-b, a quantidade de CH_4 decai com o aumento da temperatura até que a geração deste componente seja praticamente nula. Já a quantidade de H_2 e de CO aumentam com o aumento da temperatura até atingirem um máximo em aproximadamente 900 K e 1000 K, respectivamente. Este comportamento é semelhante ao que é reportado nos dados experimentais de COUTO *et al.* (2015).

A partir de 1000 K as vazões molares de CO e CO_2 permanecem praticamente constantes enquanto a vazão de H_2 diminui e a de H_2O cresce. Isso indica que para manter o aumento da temperatura há uma preferência pela combustão de H_2 em relação ao CO .

As composições do RSU reportadas por GUAN *et al.* (2009) e XIAO *et al.* (2009) (Tabela 3.8) também foram utilizadas na simulação. Os resultados observados são semelhantes, de forma qualitativa, ao que é observado na Figura 4.2. Estes resultados estão disponíveis no Apêndice E.1.

4.4 Reator de NH_3

O modelo discretizado descrito na Subseção 3.3.8 foi implementado em Matlab. Para demonstrar que o critério de parada funciona perfeitamente, dois casos com condições de entrada escolhidas aleatoriamente são simulados e os resultados obtidos estão disponíveis nas Figuras 4.3 e 4.4. Comparando estas duas figuras é fácil perceber que a massa de catalisador necessária varia consideravelmente de acordo com a condição inicial dada. A massa de catalisador calculada para as condições expostas na Figura 4.3 foi de 11.565 kg enquanto que para a Figura 4.4 foi de 12.725 kg. Uma vez que o critério de parada se mostrou apto a interromper a integração assim que a reação atinja o equilíbrio, o modelo discretizado é usado para gerar os dados necessários para estimação dos parâmetros do modelo empírico como descrito na Subseção 3.3.8.

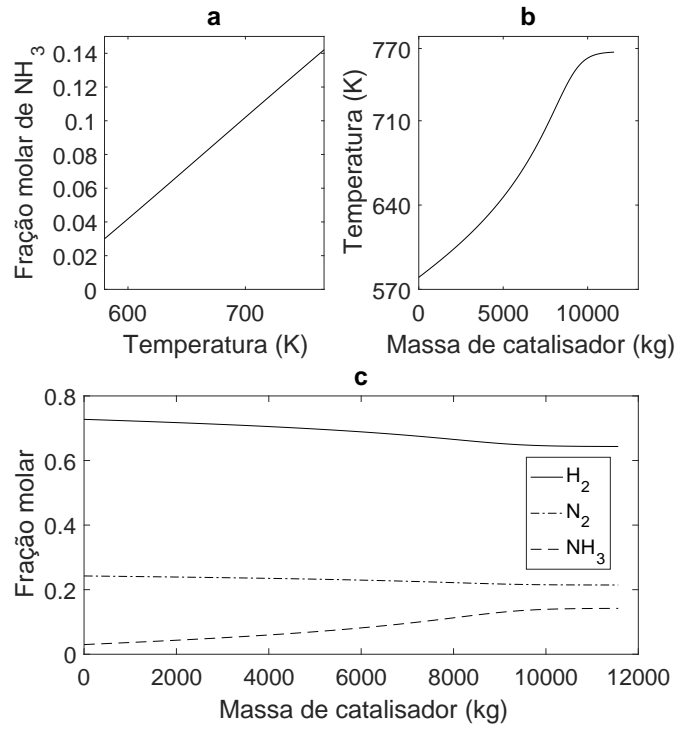


Figura 4.3: Simulação do reator de NH_3 . Condição inicial: $F=700$ kmol/h, $y_{\text{NH}_3}=0,03$, $T=580$ K e $P=150$ atm.

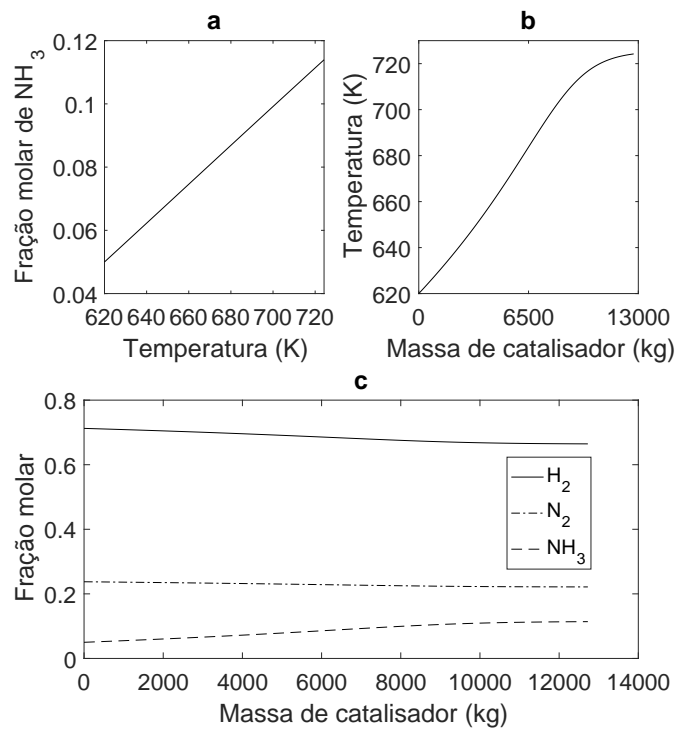


Figura 4.4: Simulação do reator de NH_3 . Condição inicial: $F=400$ kmol/h, $y_{\text{NH}_3}=0,05$, $T=620$ K e $P=70$ atm.

4.4.1 Modelo empírico do reator de NH₃

A partir do modelo discretizado do reator de NH₃ vários dados foram gerados para estimar os parâmetros do modelo empírico do reator de NH₃ (Equação 3.51). Após diversas modificações no modelo inicialmente proposto, o modelo para descrever a vazão molar de H₂ de saída do reator (F_{H_2} (kmol/h)), a temperatura de saída do reator (T_{s,NH_3} (K)) e a massa de catalisador (m_{cat} (kg)) foram obtidos e estão representados nas Equações 4.1, 4.2 e 4.3, respectivamente. O desvio padrão bem como os limites de confiança superior e inferior dos parâmetros estão disponíveis no Apêndice E.2.

$$\begin{aligned}
 F_{H_2} = & 0,33439F + 5,4364 \times 10^{-4}FT_{e,NH_3} - 8,4109 \times 10^{-4}FP_{NH_3} \\
 & + 2,0758 \times 10^{-6}FP_{NH_3}^2 + 3,0527 \times 10^{-4}\frac{F}{y_{NH_3}} + 5,491 \times 10^{-7}\frac{P_{NH_3}^2}{y_{NH_3}} \\
 & - 1,068 \times 10^{-7}\frac{T_{e,NH_3}^2}{y_{NH_3}}
 \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\begin{aligned}
 T_{s,NH_3} = & 4,807031 \times 10^2 + 1,715229 \times 10^{-5}P_{NH_3}^3 - 7,91641 \times 10^{-3}P_{NH_3}^2 \\
 & + 1,663656P_{NH_3} + 1,3944 \times 10^{-4}T_{e,NH_3}^2 + 0,220815T_{e,NH_3} \\
 & - 6,1616 \times 10^2y_{NH_3} + \frac{1,7925 \times 10^{-2}}{y_{NH_3}}
 \end{aligned} \quad (4.2)$$

$$\begin{aligned}
 m_{cat} = & 3,3943 \times 10^{12}\frac{Fy_{NH_3}}{P_{NH_3}^2T_{e,NH_3}^2} + 2,251457 \times 10^{12}\frac{Fy_{NH_3}}{P_{NH_3}T_{e,NH_3}^2} \\
 & - 7,35189 \times 10^9\frac{Fy_{NH_3}}{P_{NH_3}T_{e,NH_3}} + 5,8072 \times 10^6\frac{Fy_{NH_3}}{P_{NH_3}} \\
 & + 4,9148 \times 10^8\frac{F}{T_{e,NH_3}^2P_{NH_3}^2} - 2,493 \times 10^7\frac{F}{P_{NH_3}^3} \\
 & + 8,3572 \times 10^6\frac{F}{T_{e,NH_3}^2} - 7,053 \times 10^3\frac{F}{P_{NH_3}} \\
 & + 1,63 \times 10^{-6}FP_{NH_3}^3T_{e,NH_3}y_{NH_3} - 7,16 \times 10^{-4}FP_{NH_3}^2T_{e,NH_3}y_{NH_3} \\
 & + 6,75 \times 10^{-2}FP_{NH_3}T_{e,NH_3}y_{NH_3} + 1,7 \times 10^{-7}FP_{NH_3}^2T_{e,NH_3}^2y_{NH_3}
 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Os valores preditos pelos modelos empíricos em relação aos valores gerados pelo modelo fenomenológico discretizado podem ser visto nas Figuras 4.5, 4.6 e 4.7. O coeficiente de determinação entre os dados gerados pelo modelo discretizado e os estimados para a Equação 4.1, para a Equação 4.2 e para a Equação 4.3 foi de 0,9999, 0,9998 e 0,9994, respectivamente.

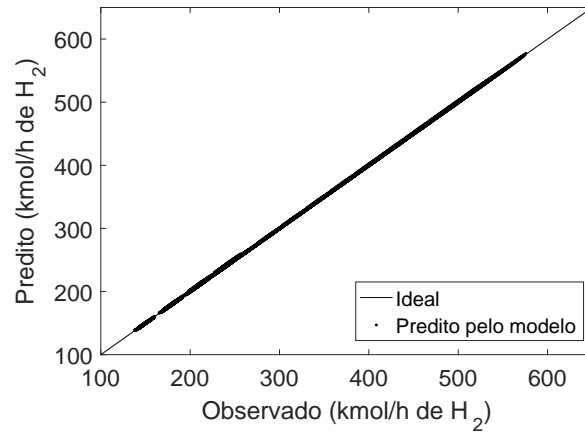


Figura 4.5: Vazão molar de H_2 (F_{H_2}) predita versus observada.

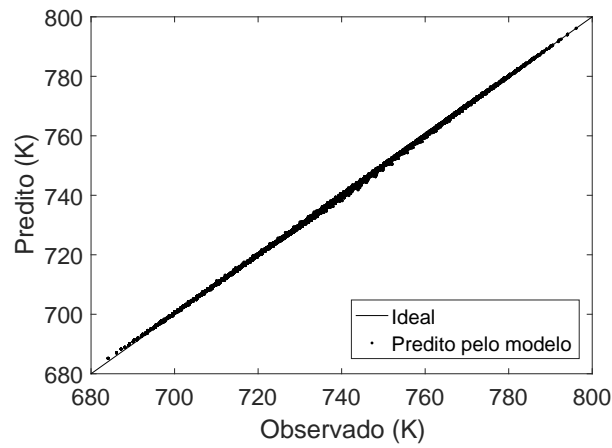


Figura 4.6: Temperatura de saída do reator de NH_3 (T_{s,NH_3}) predita versus observada.

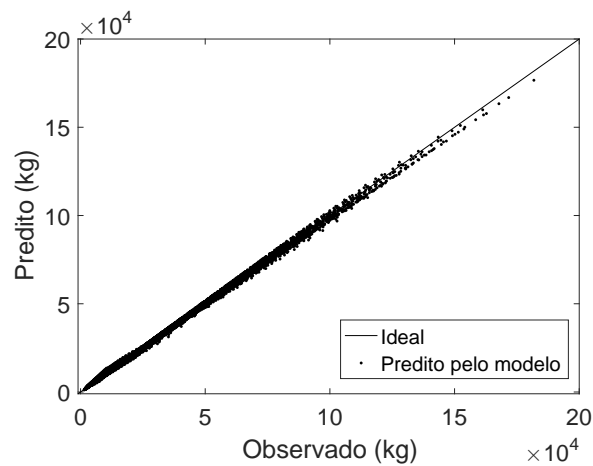


Figura 4.7: Massa de catalisador do reator de NH_3 (m_{cat}) predita versus observada.

A partir destes resultados os modelos empíricos são considerados aptos e são usados durante a etapa de otimização da planta.

4.5 Arranjos de integração energética, acionador de compressores e otimização da planta

Na Subseção 3.4, três arranjos energéticos diferentes foram propostos gerando três plantas parcialmente diferentes. A primeira delas, contendo apenas turbinas a vapor para acionar os compressores, é chamada aqui de Planta 1, a segunda, contendo apenas motores de combustão interna para acionar os compressores, é chamada de Planta 2 e, por último, a que contém apenas motores elétricos como acionadores, é chamada de Planta 3. Estas plantas foram otimizadas de acordo com o que está descrito na Subseção 3.6. Os resultados obtidos na primeira parte da otimização utilizando o algoritmo *complex* para a Planta 1, Planta 2 e Planta 3 estão expostos nas Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 respectivamente .

Tabela 4.3: Resultado da otimização com o algoritmo *complex* para a Planta 1.

Estimativa Inicial	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T_g (K)	914	916	919	915	920	918	930	925	933	941
T_{RSI} (K)	462	461	472	461	481	463	461	463	462	461
T_{con} (K)	251	266	278	256	267	274	256	253	261	257
P_{RSI} (atm)	2,7	2,5	14,6	2,5	18,1	11,8	2,5	2,6	2,5	2,5
P_{NH_3} (atm)	150	113,7	122,3	60,2	149,1	149,7	81	120,1	85,2	60
T_{e,NH_3} (K)	560	590	595	543	583	591	619	618	581	581
y_{r,NH_3} (%)	5	4,8	4,4	1,1	4,4	3,2	1,9	4,4	2,6	2
t_{ads} (s)	315	141	595	51	313	570	565	591	61	50
VPL (US\$ $\times 10^{-7}$)	-3,88	-3,76	-4,67	-3,59	-4,73	-4,54	-3,85	-3,94	-3,66	-3,62
S_{NH_3} (US\$ $\times 10^{-6}$)	3,50	3,49	3,49	3,49	3,50	3,50	3,49	3,49	3,50	3,49
Função Objetivo	-0,38	-0,28	-1,18	-0,11	-1,23	-1,04	-0,36	-0,45	-0,15	-0,13

Tabela 4.4: Resultado da otimização com o algoritmo *complex* para a Planta 2.

Estimativa Inicial	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T_g (K)	930	916	915	926	934	906	904	915	922	914
T_{RSI} (K)	512	522	531	518	528	512	526	530	525	516
T_{con} (K)	315	291	271	263	284	264	262	272	274	269
P_{RSI} (atm)	11,7	24,8	17,3	2,6	11,7	25,7	18,7	9,7	2,5	2,5
P_{NH_3} (atm)	137,4	87,4	121,2	85,1	64,2	106,2	139,1	82,9	92,8	108,9
T_{e,NH_3} (K)	578	584	584	593	570	589	577	590	579	579
y_{r,NH_3} (%)	4,1	3,1	4,5	2,0	1,7	3,4	2,8	4,1	3,1	3,5
t_{ads} (s)	277	52	586	53	51	440	489	79	50	51
VPL (US\$ $\times 10^{-7}$)	-3,41	-3,32	-3,48	-3,02	-3,19	-3,50	-3,45	-3,21	-3,02	-3,02
S_{NH_3} (US\$ $\times 10^{-6}$)	3,52	3,49	3,49	3,50	3,51	3,48	3,49	3,48	3,50	3,50
Função Objetivo	0,11	0,17	0,02	0,48	0,32	-0,02	0,04	0,27	0,49	0,47

A partir do resultados expostos nas Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5 foram gerados novos domínios reduzidos para as variáveis de decisão. Para gerar estes domínios reduzidos foram levados em consideração os melhores resultados para a função objetivo obtido em cada uma das plantas. Para as Plantas 1 e 2 foram utilizados os resultados obtidos nas estimativas iniciais 4, 9 e 10 e para a Planta 3, os resultados obtidos nas estimativas iniciais 9 e 10. Os novos domínios para as variáveis de decisão de cada planta estão expostos nas Tabelas 4.6, 4.7 e 4.8.

A partir da redução de domínio, as plantas foram otimizadas utilizando o algoritmo *direct*. O resultado final da etapa de otimização das plantas pode ser encontrado na Tabela 4.9.

A Planta 1 teve o pior desempenho após a otimização. Isto se dá ao fato de que a escolha de turbinas a vapor como acionadoras dos compressores elevam significativamente o custo de operação da planta. A combustão do gás purgado na unidade de PSA e do RSU rejeitado na etapa de pré-tratamento não são suficientes para gerar a quantidade necessária de vapor de modo que gás natural tem que ser comprado resultando em um custo anual de US\$ 1.325.761,00, enquanto que para a Planta 2 este valor foi de US\$ 112.447,00 e para a Planta 3 este valor foi nulo. A Planta 3

entretanto teve um gasto com eletricidade para os compressores no valor de US\$ 617.296,00 enquanto as outras plantas não o tiveram devido às diferenças entre os acionadores de cada planta.

Outro fator que favorece o aumento do gasto com gás natural na Planta 1 é que devido ao reciclo de parte do vapor, há perda de energia no condensador (Figura 3.3).

Tabela 4.5: Resultado da otimização com o algoritmo *complex* para a Planta 3.

Estimativa Inicial	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
T_g (K)	933	907	915	937	921	897	905	900	924	925
T_{RSI} (K)	524	526	532	531	497	489	516	516	524	528
T_{con} (K)	314	291	271	271	299	282	270	281	278	278
P_{RSI} (atm)	11,8	11,7	17,3	2,50	12,2	24,8	19,1	14,1	2,50	2,50
P_{NH_3} (atm)	120,2	112,7	115,7	83	148,5	114,6	150	106,8	106,5	89,5
T_{e,NH_3} (K)	582	565	584	593	587	579	579	588	572	576
y_{r,NH_3} (%)	2,0	3,3	4,4	1,7	3,4	3,5	3,0	4,8	1,8	2,4
t_{ads} (s)	219	50	598	240	80	365	390	97	50	50
VPL (US\$ $\times 10^{-7}$)	-3,37	-3,25	-3,52	-3,15	-3,31	-3,51	-3,48	-3,29	-3,05	-3,04
S_{NH_3} (US\$ $\times 10^{-6}$)	3,52	3,49	3,48	3,51	3,51	3,47	3,48	3,47	3,51	3,51
Função Objetivo	0,14	0,25	-0,03	0,36	0,20	-0,04	0,01	0,18	0,46	0,46

Tabela 4.6: Domínio reduzido das variáveis de decisão da Planta 1.

Variável	T_g (K)	T_{RSI} (K)	T_{con} (K)	P_{RSI} (atm)	P_{NH_3} (atm)	T_{e,NH_3} (K)	y_{r,NH_3} (%)	t_{ads} (s)
Limite Inferior	888	460	248	2,5	60	540	1	50
Limite Superior	960	483	264	3,36	90	595	2,5	72

Tabela 4.7: Domínio reduzido das variáveis de decisão da Planta 2.

Variável	T_g (K)	T_{RSI} (K)	T_{con} (K)	P_{RSI} (atm)	P_{NH_3} (atm)	T_{e,NH_3} (K)	y_{r,NH_3} (%)	t_{ads} (s)
Limite Inferior	888	503	258	2,5	80	545	1	50
Limite Superior	960	530	277	4,28	112,5	595	3,75	72

Tabela 4.8: Domínio reduzido das variáveis de decisão da Planta 3.

Variável	T_g (K)	T_{RSI} (K)	T_{con} (K)	P_{RSI} (atm)	P_{NH_3} (atm)	T_{e,NH_3} (K)	y_{r,NH_3} (%)	t_{ads} (s)
Limite Inferior	888	503	264	2,5	76	558	1	50
Limite Superior	960	530	283	3,65	113	583	3	72

Tabela 4.9: Resultado final da otimização com o algoritmo *direct*.

Variável	Planta 1	Planta 2	Planta 3
T_g (K)	924	924	924
T_{RSI} (K)	463,47	517,24	517,24
T_{con} (K)	256,73	267,75	274,05
P_{RSI} (atm)	3,32	2,5	2,5
P_{NH_3} (atm)	60,19	94,5	94,5
T_{e,NH_3} (K)	540,47	570,4	570,4
y_{r,NH_3} (%)	1,77	1,12	1,26
t_{ads} (s)	50	50	50
VPL (US\$ $\times 10^{-7}$)	-3,53535	-3,00704	-3,03274
S_{NH_3} (US\$ $\times 10^{-6}$)	3,50103	3,50552	3,50813
Função Objetivo	-0,03432	0,49848	0,47539

Ainda levando em consideração a Tabela 4.9, a temperatura do gaseificador (T_g) e o tempo de adsorção (t_{ads}) na unidade de PSA foram idênticos para todas as

plantas. Com relação à primeira variável, essa igualdade ocorre devido à presença do valor arrecadado com a venda de NH_3 (S_{NH_3}) na função objetivo. Na temperatura obtida, a soma entre as vazões molares de H_2 e CO atingem o máximo (Figura 4.2) resultando em uma maior produção de NH_3 , o que conseqüentemente aumenta o valor de S_{NH_3} . Com relação à segunda variável, quanto menor o t_{ads} , menor é o tamanho da unidade de PSA e conseqüentemente, menor o seu custo capital, por isso, a otimização parou na fronteira da restrição inferior.

A temperatura (T_{RSI}) e a pressão (P_{RSI}) do RSI da Planta 2 e 3 são idênticos e distantes dos valores ótimos obtidos para a Planta 1. É possível notar que P_{RSI} de todas as três plantas se distancia consideravelmente do valor praticado em plantas de NH_3 baseadas na reforma a vapor do gás natural que estão entre 10 atm e 30 atm (BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006). Avaliando as plantas usuais de NH_3 é possível perceber que a alta pressão do reator de *shift* não é devido à reação que ocorre neste reator, mas sim, à reação que ocorre nos reatores anteriores a ele, neste caso, nos reformadores. Nos reformadores, ocorre primariamente a reação de reforma do CH_4 (Equação 2.3) a qual faz com que o número de mols dobre e, de acordo com a Equação 3.17, a potência gasta com a compressão de um gás aumenta à medida que o número de mols aumenta, portanto, é preferível comprimir o máximo possível a corrente gasosa antes dos reformadores, o que faz com que os equipamentos posteriores aos reformadores também operem a pressões mais elevadas, incluindo os reatores *shift* (EGGEMAN, 2010). Como na planta proposta neste trabalho não há reformadores, a tendência é que P_{RSI} seja a mais baixa possível. Outro fator que influencia para que P_{RSI} seja baixa é a grande quantidade de N_2 presente na corrente gasosa ($> 50\%$ molar) resultando em aumento nos custos com compressão. Em relação à T_{RSI} , uma vez que P_{RSI} decai, a atividade catalítica também decai e para compensar este efeito, a T_{RSI} tende a ser maior que a usual (473 K)(BARTHOLOMEW e FARRAUTO, 2006). Por outro lado, na Planta 1, para aumentar a temperatura do RSI é necessário comprar mais gás natural e ter um maior fluxo de vapor nas turbinas para compensar a descarga com maior energia e isto está prejudicando consideravelmente o desempenho econômico desta planta como mencionado anteriormente.

Em relação à pressão de operação do reator de NH_3 (P_{NH_3}), o conceito LCA é reforçado, uma vez que, para plantas de pequeno porte, há uma preferência por pressões de operação no circuito Haber-Bosch abaixo da usual. Com a queda de P_{NH_3} , a temperatura de entrada do reator de NH_3 (T_{e,NH_3}) também decresce. Isso ocorre, pois, o equilíbrio da reação é deslocado com a queda de P_{NH_3} e para manter a conversão dentro do melhor nível econômico, T_{e,NH_3} também decresce. Para a Planta 1 este comportamento também é notado, entretanto, P_{NH_3} decresce até praticamente ao seu limite inferior. Isto ocorre novamente devido ao fato de que com menor

pressão, há um menor gasto de vapor nas turbinas, diminuindo o gasto com gás natural.

A partir da Tabela 4.9 é possível notar que a planta com melhor desempenho de acordo com o valor da função objetivo é a Planta 2. Deste modo, as futuras avaliações econômicas feitas nas próximas subseções deste capítulo são baseadas nesta planta. Um sumário do desempenho econômico desta planta está disponível nas Tabelas 4.10, 4.11, 4.12 e 4.13.

A temperatura, a pressão e a vazão mássica de cada corrente representada na Figura 4.1 estão disponíveis no Apêndice E.3 nas Tabelas E.4 e E.7 para a Planta 1, Tabelas E.5 e E.8 para a Planta 2 e Tabelas E.6 e E.9 para a Planta 3. Neste mesmo apêndice também estão disponíveis os tamanhos dos equipamentos mais relevantes nas Tabelas E.10, E.11 e E.12 para as Plantas 1,2 e 3, respectivamente.

Tabela 4.10: Custo instalado da planta.

	C_I (US\$)	%
Trocadores de calor e bombas	1.057.822,00	6,65
Separadores gás-líquido	76.979,20	0,48
Compressores e acionadores	2.625.613,00	16,51
Removedores de H ₂ S	230.044,30	1,45
Pré-tratamento e separação do RSU	879.538,00	5,53
Gaseificador	8.746.980,00	55,00
Soprador	185.358,00	1,17
Filtro de tecido	134.348,00	0,84
Reator de <i>shift</i> isotérmico	217.245,00	1,37
Unidade de PSA	416.174,00	2,62
Reator de NH ₃	290.459,00	1,82
Tanque de armazenamento de NH ₃	1.044.460,00	6,57

O gaseificador é o equipamento mais caro da planta representando 55% do custo instalado total (Tabela 4.10), seguido pelos compressores, trocadores de calor e tanque de armazenamento de NH₃. Os compressores e trocadores de calor também são os equipamentos com custo mais expressivo no estudo feito por ARORA *et al.* (2016) juntamente com a unidade de PSA. Neste trabalho, reatores e a unidade de PSA tiveram um custo menos expressivo, uma vez que, o custo com os catalisadores e adsorventes foram contabilizados separadamente (Tabela 4.13). Ainda em relação à

unidade de PSA, a diferença entre os valores deste trabalho com os valores reportados por ARORA *et al.* (2016) também se deve ao fato da diferença entre t_{ads} adotado em cada trabalho. O custo do gaseificador utilizado por ARORA *et al.* (2016) não foi explicitado em seu trabalho, entretanto, os autores mostraram através do custo capital anualizado que, assim como neste trabalho, o gaseificador é o equipamento com maior contribuição para o custo capital da planta.

Tabela 4.11: Capital de investimento total.

Custo	US\$
C_O (Custo <i>offsite</i>)	6.362.000,00
C_{IPD} (Investimento permanente direto)	22.267.000,00
C_E (Custo com engenharia)	3.340.050,00
C_C (Custo com contingente)	3.340.050,00
C_{CDT} (Capital depreciável total)	37.341.800,00
C_T (Custo do terreno)	746.836,00
C_{SU} (Custo de <i>startup</i>)	1.867.090,00
C_{IPT} (Investimento permanente total)	39.995.570,00
C_{CG} (Capital de giro)	5.993.360,00
C_{CIT} (Capital de investimento total)	45.949.100,00

Tabela 4.12: Custos mais representativos no custo variável de produção.

Descrição	US\$
Água de arrefecimento	581.951,00
Eletricidade	477.223,00
Refrigeração	173.771,00
Água de reposição (Desmineralizada)	148.072,00
Gás natural	112.447,00
Matéria-Prima (RSU recebido)	-461.632,00

Tabela 4.13: Custo de operação, com catalisadores e receita com vendas anualizados.

Custo	US\$
C_{CFP} (Custo fixo de produção)	2.922.470,00
C_{CVP} (Custo variável de produção)	1.037.630,00
C (Custo total de produção)	3.960.100,00
S_{NH_3} (Valor arrecado com venda de NH_3)	3.505.520,00
S_{rec} (Valor arrecado com venda de recicláveis)	313.147,00
S_V (Valor total arrecadado com vendas)	3.818.670,00
C_{cat} (Custo com catalisadores)	224.562,00

Observando a Tabela 4.13 é possível perceber que os custo de produção somado ao custo dos catalisadores supera o valor arrecado com venda em cerca de US\$ 365 mil. Este prejuízo é refletido no VPL (Tabela 4.9) tornando a planta inviável da maneira como está. Para obter um VPL nulo, mantendo a taxa interna de retorno em 15%, o valor mínimo de venda da tonelada de NH_3 teria que ser igual a US\$ 2.262,30. Este valor é cerca de 8 vezes maior que o valor praticado atualmente no mercado. Quando comparado com outros estudos de plantas de NH_3 baseadas na gaseificação da biomassa, a planta, objeto de estudo deste trabalho, também leva desvantagem. O preço de venda da tonelada de NH_3 obtido por ARORA *et al.* (2016) foi de US\$ 1.153,00 para a mesma taxa interna de retorno deste trabalho e o valor obtido por ANDERSSON e LUNDGREN (2014) foi de US\$ 1.150,00 para uma taxa interna de retorno de 20% e de US\$ 750,00 para uma taxa interna de retorno de 10%. É importante ressaltar aqui que a capacidade de produção das plantas são diferentes e que, com o aumento da capacidade de produção, há uma redução nos preços de venda, como relatado na Subseção 2.4.5. A capacidade da planta deste trabalho é de 21,25 ton de NH_3 /dia, a da planta estudada por ARORA *et al.* (2016) é de 65 ton de NH_3 /dia e a estudada por ANDERSSON e LUNDGREN (2014) de 700 ton de NH_3 /dia. Esta variável é uma das que estão sujeitas à análise de sensibilidade, descrita na próxima seção.

4.6 Análise de sensibilidade

Para averiguar a influência de certas variáveis no desempenho econômico da planta e selecionar as mais influentes para a realização da ARTE, é feita uma análise de sensibilidade de acordo com a Subseção 3.7. Os resultados desta análise estão apresentados na Figura 4.8, onde o VPL foi normalizado dividindo-o pelo módulo

do seu próprio valor quando todas as variáveis estão com 0% de variação.

A redução percentual no custo instalado do gaseificador foi avaliada através da variável GA_{pre} , a qual indica o percentual do custo instalado total do gaseificador que está sendo considerado. Como pode ser visto na Figura 4.8-b, o preço deste equipamento é a variável que mais influencia no VPL, sendo uma das variáveis selecionadas para a realização da ARTE.

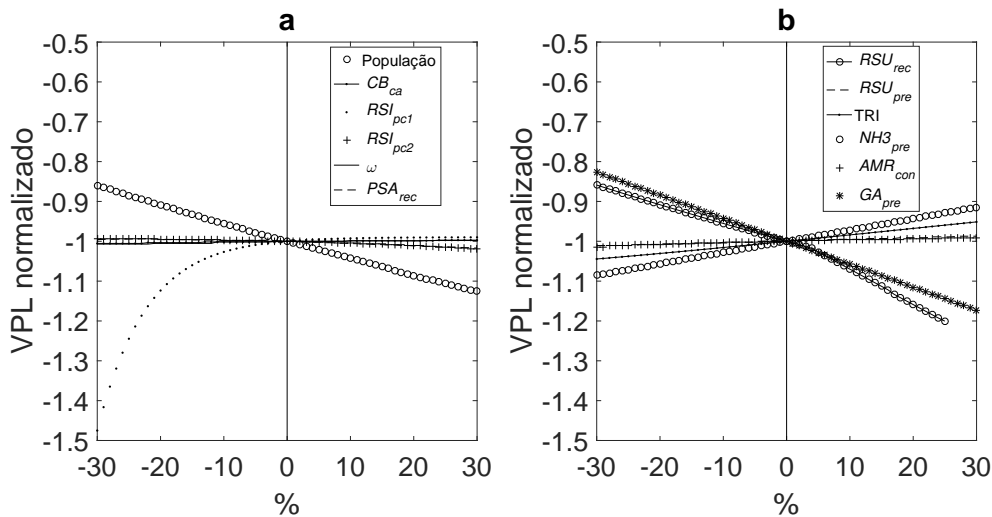


Figura 4.8: Análise de sensibilidade do VPL em relação às variáveis selecionadas.

A população e o percentual de RSU recuperado (RSU_{rec}) na etapa de separação (Figura 3.1) influenciam diretamente na capacidade da planta, pois, afetam a quantidade de RSU que segue para o gaseificador. Na Figura 4.8, era esperado que com o aumento de ambas as variáveis, o valor do VPL aumentasse, pois, a produção aumenta. Porém, o que acontece é exatamente o contrário. Isso ocorre, pois nas condições que a planta está operando, tanto o custo capital, quanto o custo operacional são desfavoráveis para a viabilidade da mesma e o aumento na produção de NH_3 não é suficiente para melhorar o desempenho econômico da planta. Ainda em relação ao RSU_{rec} , é possível notar a mudança do coeficiente angular da reta quando a variação muda de +5% para +6%. Essa mudança ocorre, pois, com o aumento de RSU_{rec} , menor é a quantidade de RSU queimado para produzir vapor para o RSI. Quando RSU_{rec} muda de +5% para +6%, a quantidade de calor gerada se torna insuficiente para produzir vapor e parte do gás purgado na unidade de PSA tem que ser queimado. Com isso, a quantidade de gás purgado na unidade de PSA que é utilizado nos motores de combustão interna acoplados aos compressores diminui, fazendo com que haja um aumento no gasto com gás natural.

Na Figura 4.8-a, RSI_{pc1} é referente ao parâmetro cinético cujo valor é igual a 12,88 na Equação 3.35 e RSI_{pc2} é o parâmetro cinético cujo valor é igual 1.855,56 na

equação em questão. Estes parâmetros foram variados com o intuito de averiguar se futuras melhorias no catalisador do reator RSI poderia afetar significativamente o desempenho econômico da planta. RSI_{pc1} tem um efeito praticamente nulo em VPL bem como um aumento de RSI_{pc2} . Isso ocorre, pois, a reação que ocorre no RSI já está em equilíbrio para as condições do caso base e uma melhoria no catalisador é irrelevante nesta condição. Com a queda no valor de RSI_{pc2} , há uma queda acentuada no valor de VPL. Isso ocorre pois, com a queda deste parâmetro, a massa de catalisador necessária para atingir a condição fixada na Subseção 3.3.5 cresce exponencialmente. Outra alternativa seria avaliar a capacidade de conversão de CO no RSI ao invés dos parâmetros cinéticos do catalisador e posteriormente, com a conversão fixada, estimar os parâmetros cinéticos necessários para atingir tal conversão. Entretanto a conversão de CO no RSI já está elevada (98,5%), de modo que maiores conversões pouco ou nada afetariam VPL.

A capacidade de absorção de H_2S no leito de cavão ativado (CB_{ca}), o percentual de recuperação de H_2 (PSA_{rec}) e o uso efetivo (ω) do leito de PSA, o preço de recebimento do RSU (RSU_{pre}) e a conversão de H_2 no AMR (AMR_{con}) tiveram pouco efeito no VPL comparados com as demais variáveis e por isso, não serão considerados na ARTE.

O efeito da composição do RSU no VPL também foi averiguado (Tabela 3.8). O resultado está disponível na Tabela 4.14. A máxima diferença entre os VPLs é de US\$ 1,7 milhões, valor expressivo, mesmo considerando que o tempo de projeto é de 20 anos e esta diferença é o resultado acumulado, o que resulta em uma diferença média de cerca de US\$ 85,7 mil por ano. A diferença decorre devido à composição do gás gerado no gaseificador. Já existem gaseificadores capazes de lidar com esta variação de composição, inclusive, capazes de trabalhar com diferentes fontes de matéria-prima como detalhado por E4TECH (2009). Uma vez que o gaseificador utilizado seja robusto, a diferença na composição da matéria-prima pouco afetará o desempenho econômico da planta.

Tabela 4.14: Diferentes composições do RSU.

Fórmula molecular	MW (kg/kmol)	PCI (kJ/kg)	VPL ($\times 10^{-7}$ US\$)
$CH_{1,502}O_{0,5189}N_{0,0216}S_{0,0024}(SiO_2)_{0,0504}$	25,23	15.931,67	-3,00704
$CH_{1,3238}O_{0,4378}N_{0,004}S_{0,0026}(SiO_2)_{0,0218}$	21,8	21.570,44	-3,15976
$CH_{1,558}O_{0,4768}N_{0,019}S_{0,001}(SiO_2)_{0,0055}$	21,84	19.697,7	-2,98833

4.7 Análise Retro-Tecno-Econômica (ARTE)

A partir da análise de sensibilidade, além de GA_{pre} , foram identificadas como variáveis mais influentes no VPL, a população da cidade, o percentual de recuperação do RSU (RSU_{rec}), a TRI e o preço de venda de NH_3 (NH_3_{pre}). Estas variáveis foram separadas em seis grupos:

1. População, RSU_{rec} e NH_3_{pre} ;
2. População, GA_{pre} e NH_3_{pre} ;
3. População, TRI e NH_3_{pre} ;
4. RSU_{rec} , GA_{pre} e NH_3_{pre} ;
5. RSU_{rec} , TRI e NH_3_{pre} ;
6. GA_{pre} , TRI e NH_3_{pre} ;

NH_3_{pre} é sempre a variável calculada, de modo que o VPL seja nulo. A escolha de NH_3_{pre} como a variável calculada é feita pois esta é a variável com o intervalo mais amplo e é a única, que calculada, sempre garante que o VPL seja igual a zero. O resultado das ARTEs podem ser vistos nas Figuras 4.9 - 4.14.

Nas Figuras 4.9 - 4.11, com o aumento da população e conseqüentemente, da capacidade da planta, o preço de venda de NH_3 diminui. Este efeito é relatado na literatura, como destacado na Subseção 2.4.5 e enfatizado durante a análise de sensibilidade.

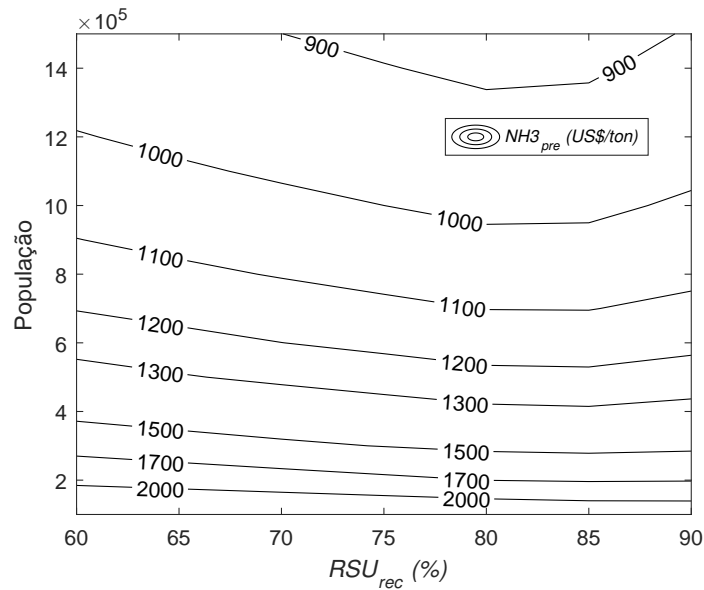


Figura 4.9: ARTE 1. Curvas isoeconômicas para o grupo 1. Demais variáveis foram mantidas constantes.

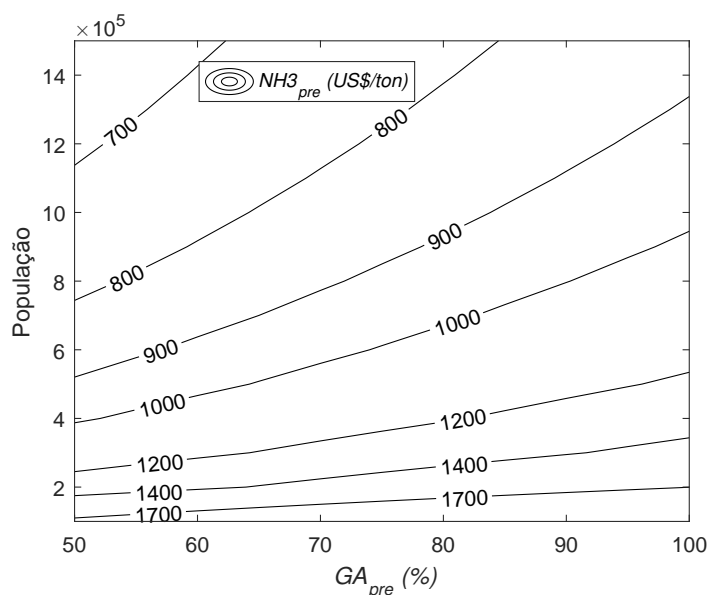


Figura 4.10: ARTE 2. Curvas isoeconômicas para o grupo 2. Demais variáveis foram mantidas constantes.

Na Figura 4.9, o efeito de RSU_{rec} em NH_3_{pre} fica mais acentuado à medida que a população aumenta, pois, é com este aumento que a produção de NH_3 começa a ficar atrativa.

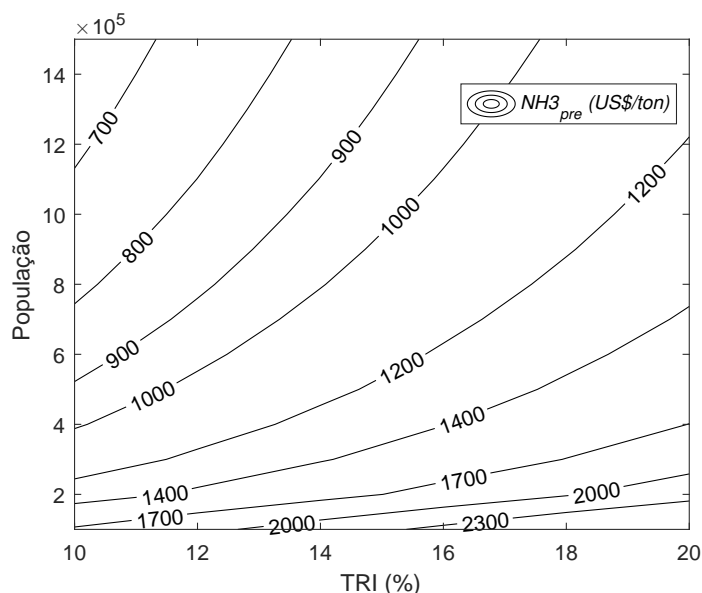


Figura 4.11: ARTE 4. Curvas isoeconômicas para o grupo 4. Demais variáveis foram mantidas constantes.

Nas Figuras 4.9, 4.12 e 4.13, o valor de NH_3_{pre} passa por um mínimo quando RSU_{rec} está em aproximadamente 85%. Com o aumento de RSU_{rec} , há um aumento na produção de NH_3 porém, a partir de 85%, o calor produzido através do RSU

rejeitado não é suficiente para produzir vapor para o RSI, como discutido durante a análise de sensibilidade.

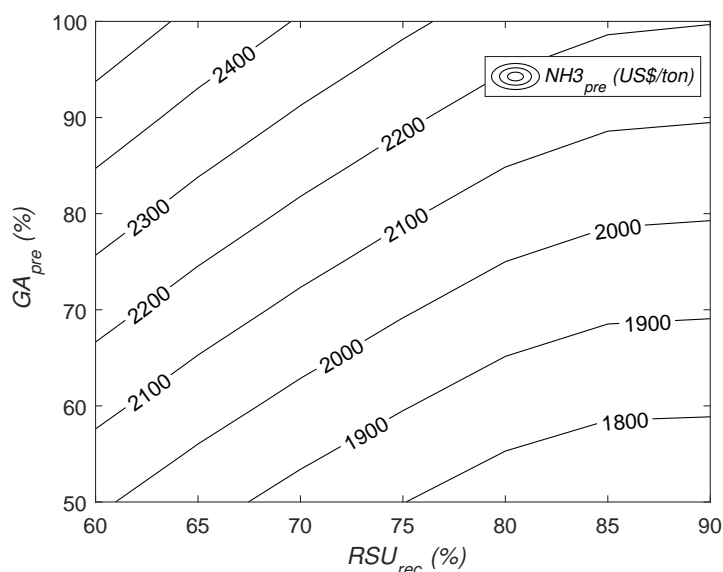


Figura 4.12: ARTE 4. Curvas isoeconômicas para o grupo 4. Demais variáveis foram mantidas constantes.

De acordo com a Figura 4.14, a redução simultânea de TRI e de GA_{pre} causam a redução de $NH3_{pre}$, entretanto, com a população fixa em 100.000 habitantes, este preço ainda está muito além do que é praticado no mercado (cerca de US\$ 320,00 por tonelada (POTASHCORP, 2017)). Os melhores resultados são obtidos quando há um aumento da população e uma redução de GA_{pre} e de TRI, como pode ser visto nas Figuras 4.10 e 4.11. Ainda sim, os valores atingidos são aproximadamente US\$ 200,00 por tonelada de NH_3 mais caros do que a média de preços da última década (cerca de US\$ 500,00 por tonelada (POTASHCORP, 2017)).

Para investimentos privados este tipo de planta não é viável, entretanto, a realização do tratamento do RSU é obrigatório para o governo, o qual tem uma grande gasto com a execução de tal tarefa. Deste modo, para averiguar a instalação deste tipo de planta, é feito uma ARTE, considerando o preço do recebimento do RSU nulo, uma vez que a própria iniciativa pública já é responsável pela coleta. Esta análise é feita variando a população e TRI, mantendo as demais variáveis constantes. O resultado está exposto na Figura 4.15.

A partir da Figura 4.15 é possível notar que apenas para uma TRI abaixo de 4% e uma população superior a aproximadamente 550.000 habitantes é que a planta é capaz de operar com um preço competitivo com a média praticada na última década.

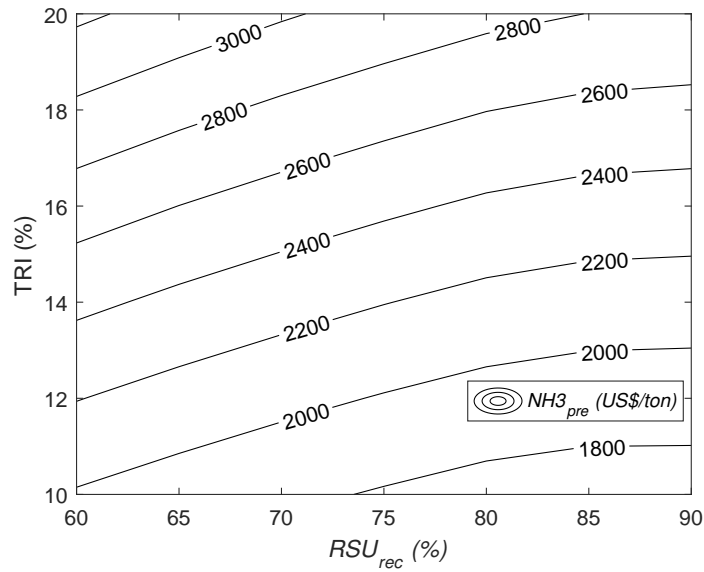


Figura 4.13: ARTE 5. Curvas isoeconômicas para o grupo 5. Demais variáveis foram mantidas constantes.

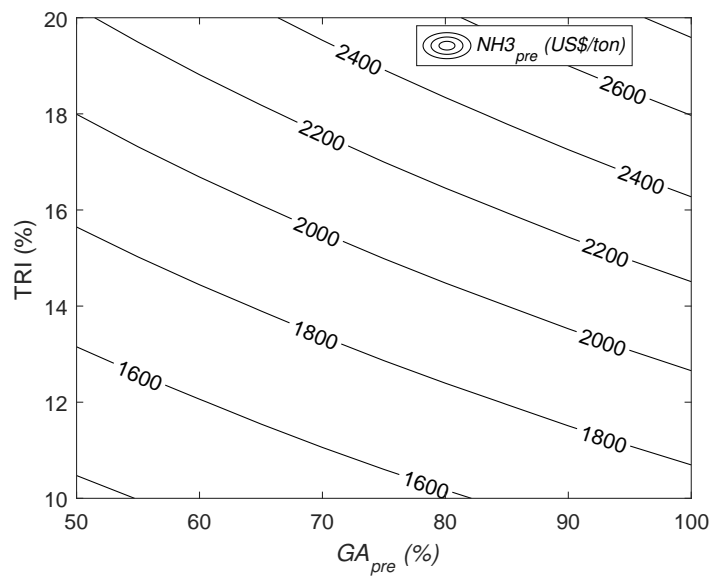


Figura 4.14: ARTE 6. Curvas isoeconômicas para o grupo 6. Demais variáveis foram mantidas constantes.

Apesar de um baixo retorno, inviável para investimento privado, a aplicação deste tipo de planta pode ser utilizada pela iniciativa pública. Isto, não porque a iniciativa pública pode operar com baixos ganhos, mas porque a iniciativa pública, de qualquer maneira tem que tratar o RSU e sofre constantes prejuízos com isso.

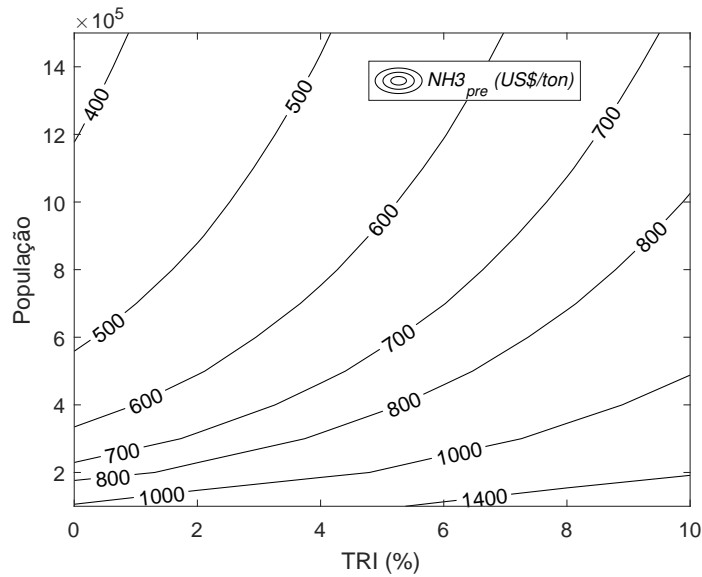


Figura 4.15: ARTE 7. Curvas isoeconômicas obtidas para uma baixa TRI. Demais variáveis forma mantidas constantes.

Além disso, de acordo com LUZ *et al.* (2015), 38 municípios no país têm população maior que 550.000 habitantes e levando em conta que esta planta emprega diretamente mais de 100 pessoas, pelo menos 3.800 postos de trabalhos seriam gerados. Municípios com menor tamanho populacional poderiam formar consórcios para atingir a capacidade da planta como sugerido por LUZ *et al.* (2015), aumentando ainda mais o número de postos de trabalho. Outro benefício é que produzindo NH_3 a partir do RSU, menos NH_3 a partir do gás natural seria necessária e, uma vez que o RSU está sendo gaseificado, não haveria emissão de CH_4 na atmosfera devido à sua decomposição.

Considerando uma futura redução de GA_{pre} para 75% e 50%, a planta se tornará viável para populações acima de 420,000 com uma TRI entre 0% e 6% (Figura 4.16) e para uma população maior que 350,000 com uma TRI entre 0% e 8% (Figura 4.17), respectivamente.

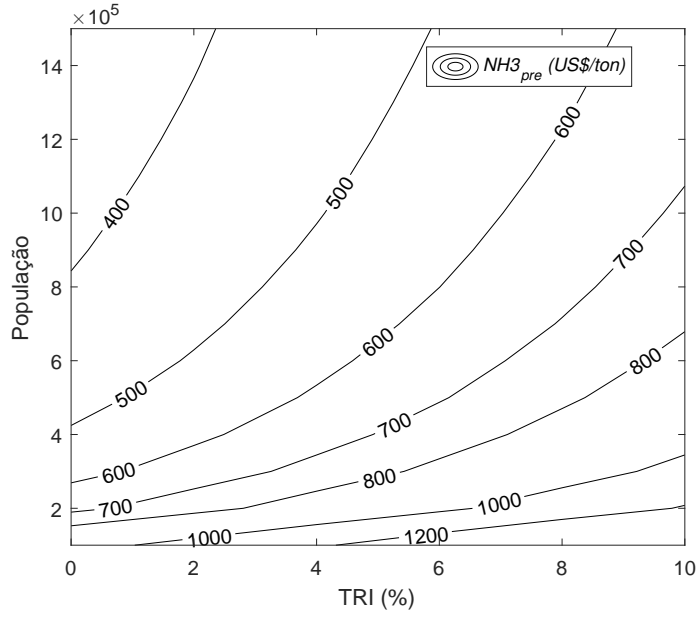


Figura 4.16: ARTE 8. Curvas isoeconômicas obtidas para uma baixa TRI. Demais variáveis forma mantidas constantes, exceto GA_{pre} cujo valor é igual a 75%.

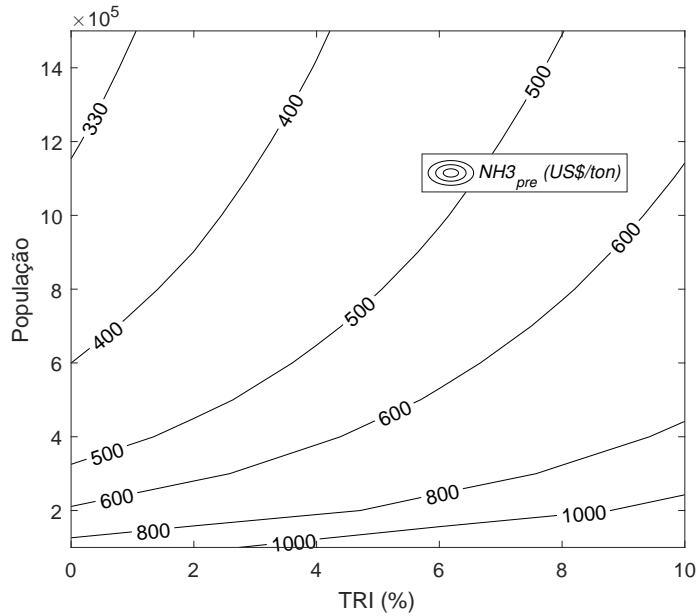


Figura 4.17: ARTE 9. Curvas isoeconômicas obtidas para uma baixa TRI. Demais variáveis forma mantidas constantes, exceto GA_{pre} cujo valor é igual a 50%.

Capítulo 5

Conclusões

Neste trabalho foi feita uma ARTE de uma planta capaz de tratar o RSU através de sua gaseificação e simultaneamente produzir NH_3 a partir do gás de síntese gerado.

A planta foi dimensionada para uma cidade com tamanho populacional de 100.000 habitantes e possui uma capacidade de produção de 21,25 ton de NH_3 por dia, sendo classificada como uma planta de pequeno porte. Para realizar a definição dos equipamentos principais necessários, foi utilizada a metodologia LCA.

Foi desenvolvido um modelo de equilíbrio termocinético capaz de prever a composição do gás gerado a partir da gaseificação do RSU. Para este modelo houve uma divergência entre a composição molar predita e experimental, caso a razão ar/combustível fosse especificada, devido à diferença da temperatura predita. Esta divergência de temperatura foi atribuída principalmente ao cálculo da entalpia de formação do RSU. Como o cálculo da temperatura de equilíbrio do sistema depende fortemente do valor das propriedades termodinâmicas, com a utilização de um valor aproximado da entalpia de formação do RSU, a temperatura predita ficava mais de 250 graus abaixo da experimental. Entretanto, o modelo foi capaz de prever as composições de saída de modo satisfatório quando a temperatura desejada foi fornecida e a razão ar/combustível se tornou variável calculada. Como, neste trabalho, a temperatura do gaseificador é a variável fornecida, o modelo foi considerado válido.

Para realizar o dimensionamento do AMR, foi proposto um modelo empírico parametrizado. Este modelo possui equações para determinar a vazão molar de H_2 e a temperatura de saída do reator e a massa de catalisador necessária. Para estimação dos parâmetros foram utilizados dados simulados a partir de um modelo fenomenológico. Após a estimação dos parâmetros, os modelos empíricos foram considerados ótimos por possuírem coeficientes de correlação com os dados simulados maiores que 0,999.

Foram propostos diferentes arranjos energéticos para a planta baseando-se nos diferentes tipos de acionadores utilizados nos compressores, a saber, turbinas a vapor, motor de combustão interna e motor elétrico. Para selecionar o melhor ar-

ranjo energético a planta foi otimizada. Primeiramente, para reduzir o domínio das variáveis de decisão, foi utilizado o algoritmo *complex*, onde os melhores resultados foram selecionados. Com o domínio reduzido, foi utilizado o algoritmo *direct* para encontrar o ótimo global dentro desse novo domínio. A função objetivo utilizada é uma soma normalizada entre o VPL e o S_{NH_3} . As variáveis de otimização foram normalizadas entre 0 e 1. A planta com melhor desempenho econômico foi a que tem motores de combustão interna como acionadores para os compressores. Entretanto, seu VPL foi de US\$ -30.007.040,00 para um tempo de projeto de 20 anos e uma TRI de 15%, caracterizando a inviabilidade desta planta para a capacidade que ela foi projetada. Nestas condições, para se obter um VPL nulo, o valor mínimo de venda da tonelada de NH_3 teria que ser de US\$ 2.262,30. Este valor é cerca de 8 vezes maior do que o valor praticado no mercado atualmente. O C_{CIT} da planta foi de US\$ 45.949.100,00, sendo que o maior contribuidor foi o gaseificador com um C_I de US\$ 8.746.980,00.

Foi feita uma análise de sensibilidade para identificar as variáveis que mais afetam o VPL. As variáveis que se destacaram foram o custo instalado do gaseificador, o percentual de recuperação do RSU, o tamanho populacional, S_{NH_3} e a TRI. Com estas variáveis, a ARTE foi realizada. Os melhores resultados obtidos na ARTE foi com o aumento do tamanho populacional e a diminuição da TRI e do preço de venda do gaseificador. Entretanto, mesmo com a redução de 50% do preço do gaseificador ou da TRI para 10%, o preço de venda da tonelada de NH_3 obtido ainda foi cerca de US\$ 200,00 mais alto que a média da última década, tornando a planta inviável para investimentos privados.

Com intuito de averiguar se já existe a possibilidade da utilização deste tipo de planta pela iniciativa pública, uma última ARTE foi realizada variando o tamanho populacional e a TRI para valores abaixo de 10%. Com a TRI nula, para tamanhos populacionais superiores a 550.000 habitantes, a planta consegue ter um preço de venda da tonelada de NH_3 competitivo com a média de preço praticada na última década. Com o aumento do tamanho populacional, a TRI aumenta, chegando a cerca de 4% para um tamanho populacional de 1.500.000 de habitantes. Além disso, com uma futura redução no custo instalado do gaseificador, o desempenho da planta irá melhorar consideravelmente, podendo atingir uma TRI de até 8% para um tamanho populacional de 1.500.000 de habitantes. Essa TRI ainda é baixa, porém, levando em conta que a iniciativa pública é obrigada por lei a acondicionar o RSU de maneira apropriada e tem gastos acentuados com esta tarefa, até mesmo uma TRI nula não é um cenário ruim. Além disso, a planta geraria mais de 100 empregos diretos, promoveria a reciclagem, geraria NH_3 a partir de uma fonte não fóssil e evitaria a emissão de CH_4 na atmosfera devido à decomposição do RSU.

5.1 Sugestões para trabalhos futuros

Para trabalhos futuros são feitas as seguintes sugestões:

1. Investigar a possibilidade de utilizar O_2 para gaseificar ao invés de ar. Isso evitaria a diluição em N_2 da corrente gasosa produzida no gaseificador. O_2 e N_2 poderiam ser produzidos simultaneamente em uma unidade de PSA. Isso poderia reduzir os custos com compressão nas etapas posteriores ao gaseificador e reduzir o tamanho da unidade de PSA utilizada na purificação do gás de síntese;
2. Fazer um estudo de uma planta onde parte do RSU é destinado para produção de NH_3 e parte para a produção de eletricidade, uma vez, que para a produção de eletricidade, LUZ *et al.* (2015) demonstrou que é viável utilizar a gaseificação para diversos tamanhos populacionais e com TRI superiores a 10%;
3. Ao invés de aproveitar o vapor gerado em HE1, RSI e HE4 na caldeira, apenas superaquecer este vapor e verificar a possibilidade de aproveitá-lo diretamente na etapa de conversão de CO em H_2 através da reação de *shift*. Isso para o *layout* onde turbinas a vapor são utilizadas (Planta 1) uma vez que é nesta planta onde uma grande quantidade de vapor têm que ser gerada e as condições de temperatura e pressão de descarga das turbinas ficam restritas pelas condições de temperatura e pressão requeridas na corrente de alimentação do RSI. Essa modificação pode melhorar o desempenho da Planta 1. Para as Plantas 2 e 3, a caldeira existente tem a função apenas de superaquecedor para geração de vapor diretamente para o RSI;
4. Integrar o cálculo da área do RSI, da massa de catalisador nele usado e do volume de seus tubos;
5. O critério de parada nas simulações do modelo discretizado do AMR é o alcance do equilíbrio da reação que ocorre neste reator. Para trabalhos futuros é sugerido que a conversão deste reator - que da maneira como posta neste trabalho está predestinada a aumentar até que o equilíbrio seja alcançado, aumentando gradualmente também o tamanho do reator - seja colocada na etapa de otimização, pois, deixar que a reação atinja o equilíbrio pode não ser a opção mais vantajosa do ponto de vista econômico;
6. Na etapa de otimização da planta é sugerido otimizar separadamente o valor arrecadado com a venda de NH_3 e o VPL da planta ao invés do somatório normalizado destas duas variáveis. O resultado de uma otimização biobjetivo pode ser melhor avaliado observando a fronteira de Pareto.

Referências Bibliográficas

- AIKA, K.-I., CHRISTIANSEN, L., DYBKJAER, I., et al., 1995, *Ammonia: catalysis and manufacture*. 1 ed. Berlim Heidelberg, Springer.
- ANDERSSON, J., LUNDGREN, J., 2014, “Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification”, *Applied Energy*, v. 130, pp. 484–490. doi: 10.1016/j.apenergy.2014.02.029.
- ANP, 2017. “Agência Nacional do Petróleo (ANP). Preço de combustíveis.” http://www.anp.gov.br/preco/prc/Resumo_Ultimos_Meses_Index.asp. Acessado em 3 de junho de 2017.
- ANTELI, N., 2017. “Activated Carbon”. https://www.alibaba.com/product-detail/Food-grade-activated-charcoal-powder-for_60539852104.html. Acessado em 24 de março de 2017.
- APPL, M., 1999, *Ammonia: principles and industrial practice*. Weinheim, Alemanha, Wiley-VCH.
- ARAFAT, H. A., JIJAKLI, K., 2013, “Modeling and comparative assessment of municipal solid waste gasification for energy production”, *Waste management*, v. 33, n. 8, pp. 1704–1713. doi: 10.1016/j.wasman.2013.04.008.
- ARORA, P., HOADLEY, A. F., MAHAJANI, S. M., et al., 2016, “Small scale ammonia production from biomass: A techno-enviro-economic perspective”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55 (22), pp. 6422–6434. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04937.
- BARTHOLOMEW, C. H., FARRAUTO, R. J., 2006, *Fundamentals of industrial catalytic processes*. Segunda ed. Nova Jersey, USA, John Wiley & Sons.
- BOPPART, S., 1996, “Impregnated Carbons for the Adsorption of H₂S and Mercaptans”, *Preprints of papers - Division of Fuel Chemistry, American Chemical Society*, v. 41, pp. 389–393.
- BOX, M., 1965, “A new method of constrained optimization and a comparison with other method”, *Computer Journal*, v. 8, n. 1, pp. 42–52.

- CARVALHO, M., 2016, *Análise de Desempenho de um Reator de Síntese de Amônia*. Dissertação de Mestrado, Programa de Engenharia Química, Instituto Alberto Luiz Coimbra de Pós-Graduação e Pesquisa em Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro (PEQ/COPPE/UFRJ).
- CEMPRE, 2017. “Compromisso Empresarial Para Reciclagem (CEMPRE). Preço de mercado de materiais recicláveis.” <http://cempre.org.br/servico/mercado>. Acessado em 21 de março de 2017.
- COUTO, N., ROUBOA, A., SILVA, V., et al., 2013, “Influence of the biomass gasification processes on the final composition of syngas”, *Energy Procedia*, v. 36, pp. 596–606. doi: 10.1016/j.egypro.2013.07.068.
- COUTO, N., MONTEIRO, E., SILVA, V., et al., 2016a, “Hydrogen-rich gas from gasification of Portuguese municipal solid wastes”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 41, n. 25, pp. 10619–10630. doi: 10.1016/j.ijhydene.2016.04.091.
- COUTO, N., SILVA, V., ROUBOA, A., 2016b, “Municipal solid waste gasification in semi-industrial conditions using air-CO₂ mixtures”, *Energy*, v. 104, pp. 42–52. doi: 10.1016/j.energy.2016.03.088.
- COUTO, N. D., SILVA, V. B., MONTEIRO, E., et al., 2015, “Assessment of municipal solid wastes gasification in a semi-industrial gasifier using syngas quality indices”, *Energy*, v. 93, pp. 864–873. doi: 10.1016/j.energy.2015.09.064.
- DE SOUZA, R. N. C., 2013. “Estudo e Simulação do Processo de Gaseificação”. Trabalho de conclusão de curso. Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro (EQ/UFRJ).
- DE SOUZA-SANTOS, M. L., 2010, *Solid Fuels Combustion and Gasification: Modeling, Simulation*. Nova York, USA, CRC Press.
- E4TECH, 2009, *Review of Technologies for Gasification of Biomass and Wastes*. Relatório técnico, E4Tech.
- EGGEMAN, T., 2010. “Ammonia. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology”. 1–33.
- FINANCEONE, 2016. “Cotações do Dollar”. <http://financeone.com.br/moedas/cotacoes-do-dolar/>. Acessado em 21 de março de 2017.

- FURLAN, F. F., COSTA, C. B., SECCHI, A. R., et al., 2016, “Retro-Techno-Economic Analysis: Using (Bio) Process Systems Engineering Tools To Attain Process Target Values”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 37, pp. 9865–9872. doi: 10.1021/acs.iecr.6b01757.
- GANDRA, A., 2017. “Custo da energia elétrica para a pequena e média indústria caiu 10.7% em 2016”. <http://agenciabrasil.ebc.com.br/economia/noticia/2017-02/custo-da-energia-eletrica-para-pequena-e-media-industria-caiu>. Acessado em 20 de março de 2017.
- GRANDE, C. A., LOPES, F. V., RIBEIRO, A. M., et al., 2008, “Adsorption of Off-Gases from Steam Methane Reforming (H₂, CO₂, CH₄, CO and N₂) on Activated Carbon”, *Separation Science and Technology*, v. 43, n. 6, pp. 1338–1364. doi: 10.1080/01496390801940952.
- GUAN, Y., LUO, S., LIU, S., et al., 2009, “Steam catalytic gasification of municipal solid waste for producing tar-free fuel gas”, *International journal of hydrogen energy*, v. 34, n. 23, pp. 9341–9346. doi: 10.1016/j.ijhydene.2009.09.050.
- HAMELINCK, C. N., FAAIJ, A. P., 2002, “Future prospects for production of methanol and hydrogen from biomass”, *Journal of Power Sources*, v. 111, n. 1, pp. 1–22. doi: 10.1016/S0378-7753(02)00220-3.
- HAMELINCK, C. N., FAAIJ, A. P., DEN UIL, H., et al., 2004, “Production of FT transportation fuels from biomass; technical options, process analysis and optimisation, and development potential”, *Energy*, v. 29, n. 11, pp. 1743–1771. doi: 10.1016/j.energy.2004.01.002.
- HE, M., HU, Z., XIAO, B., et al., 2009, “Hydrogen-rich gas from catalytic steam gasification of municipal solid waste (MSW): Influence of catalyst and temperature on yield and product composition”, *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 34, n. 1, pp. 195–203. doi: 10.1016/j.ijhydene.2008.09.070.
- HIGMAN, C., VAN DER BURGT, M., 2003, *Gasification*. Gulf professional publishing.
- HUBERTY, M. S., WAGNER, A. L., MCCORMICK, A., et al., 2012, “Ammonia absorption at haber process conditions”, *AIChE Journal*, v. 58, n. 11, pp. 3526–3532. doi: 10.1002/aic.13744.

- INCROPERA, F. P., BERGMAN, T. L., LAVINE, A. S., et al., 2014, *Fundamentos de transferência de calor e massa*. 7^a ed. Rio de Janeiro, LTC.
- IOLITEC, 2009. “Technical Data Sheet - Zinc Oxide”. <http://www.nanomaterials.iolitec.de/Download-document/383-TDS-N0-0011-HP-Zn0.pdf.html>. Acessado em 12 de março de 2017.
- JAYAH, T., AYE, L., FULLER, R., et al., 2003, “Computer simulation of a down-draft wood gasifier for tea drying”, *Biomass and Bioenergy*, v. 25, n. 4, pp. 459–469. doi: 10.1016/S0961-9534(03)00037-0.
- JEE, J.-G., KIM, M.-B., LEE, C.-H., 2001, “Adsorption characteristics of hydrogen mixtures in a layered bed: binary, ternary, and five-component mixtures”, *Industrial & engineering chemistry research*, v. 40, n. 3, pp. 868–878. doi: 10.1021/ie0005046.
- JENKINS, S., 2017. “Current economic trends: CEPCI january (prelim.) and december (final)”. <http://www.chemengonline.com/current-economic-trends-cepci-january-prelim-and-december-final/>. Acessado em 4 de abril de 2017.
- JONES, D. R., PERTTUNEN, C. D., STUCKMAN, B. E., 1993, “Lipschitzian optimization without the Lipschitz constant”, *Journal of Optimization Theory and Applications*, v. 79, n. 1, pp. 157–181.
- KABOORD, W., BECHER, D., BEGALE, F., et al., 2004. “Low pressure ammonia synthesis utilizing adsorptive enhancement”. US Patente App. 10/924,050.
- KLINGHOFFER, N., CASTALDI, M., 2013, “Gasification and pyrolysis of municipal solid waste (MSW)”. In: *Waste to Energy Conversion Technology*, Woodhead Publishing Limited, cap. 9, pp. 146–176, Cambridge. doi: 10.1533/9780857096364.2.146.
- LINO, F., ISMAIL, K., 2012, “Analysis of the potential of municipal solid waste in Brazil”, *Environmental Development*, v. 4, pp. 105–113. doi: 10.1016/j.envdev.2012.08.005.
- LUZ, F. C., ROCHA, M. H., LORA, E. E. S., et al., 2015, “Techno-economic analysis of municipal solid waste gasification for electricity generation in Brazil”, *Energy Conversion and Management*, v. 103, pp. 321–337. doi: 10.1016/j.enconman.2015.06.074.

- MALMALI, M., WEI, Y., MCCORMICK, A., et al., 2016, “Ammonia Synthesis at Reduced Pressure via Reactive Separation”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 33, pp. 8922–8932. doi: 10.1021/acs.iecr.6b01880.
- MAXWELL, G., 2004, *Synthetic nitrogen products: a practical guide to the products and processes*. Nova York, USA, Springer Science & Business Media.
- MILLER, B. G., 2004, *Coal energy systems*. San Diego, USA, Elsevier, Academic Press.
- MORGAN, E. R., 2013, *Techno-Economic Feasibility Study of Ammonia Plants Powered by Offshore Wind*. Tese de doutorado, University of Massachusetts - Amherst.
- NG, K., CHUA, H., CHUNG, C., et al., 2001, “Experimental investigation of the silica gel–water adsorption isotherm characteristics”, *Applied Thermal Engineering*, v. 21, n. 16, pp. 1631–1642. doi: 10.1016/S1359-4311(01)00039-4.
- NG, W. P. Q., LAM, H. L., VARBANOV, P. S., et al., 2014, “Waste-to-energy (WTE) network synthesis for municipal solid waste (MSW)”, *Energy Conversion and Management*, v. 85, pp. 866–874. doi: 10.1016/j.enconman.2014.01.004.
- NIU, M., HUANG, Y., JIN, B., et al., 2014, “Oxygen gasification of municipal solid waste in a fixed-bed gasifier”, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, v. 22, n. 9, pp. 1021–1026. doi: 10.1016/j.cjche.2014.06.026.
- NORIT, 2017. “Activated carbon”. http://www.vapor-tech.com/files/comm_id_13/products/darco_h2s_8_ways_brochure.pdf. Acessado em 10 de março de 2017.
- PERRY, R. H., GREEN, D. W., 1999, *Perry's chemical engineers' handbook*. 7 ed. Nova York, McGraw-Hill Professional.
- POTASHCORP, 2017. “Market data”. http://www.potashcorp.com/customers/markets/market_data/prices/. Acessado em 21 de março de 2017.
- RASE, H. F., HOLMES, J. R., 1977, *Chemical reactor design for process plants*, v. 2. Nova York, USA, Wiley New York.

- REESE, M., MARQUART, C., MALMALI, M., et al., 2016, “Performance of a Small-Scale Haber Process”, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 55, n. 13, pp. 3742–3750. doi: 10.1021/acs.iecr.5b04909.
- RIBEIRO, A. M., SANTOS, J. C., RODRIGUES, A. E., 2010, “PSA design for stoichiometric adjustment of bio-syngas for methanol production and co-capture of carbon dioxide”, *Chemical engineering journal*, v. 163, n. 3, pp. 355–363. doi: 10.1016/j.cej.2010.08.015.
- RODRIGUES, R., 2008, *Modelagem e Simulação de um Gaseificador em Leito Fixo para o Tratamento Térmico de Resíduos Sólidos da Indústria Calçadista*. Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS).
- SAUCIUC, A., POTETZ, A., WEBER, G., et al., 2011, “Synthetic diesel from biomass by Fischer-Tropsch synthesis”, *Renewable Energy and Power Quality Journal*, v. 1, n. 9, pp. 328–332. doi: 10.24084/repqj09.328.
- SEIDER, W. D., SEADER, J., LEWIN, D. R., 2003, *Product and Process Design Principles*. John Wiley and Sons, Inc.
- SHACHAM, M., BRAUNER, N., 2015, “A hundred years of chemical equilibrium calculations—The case of ammonia synthesis”, *Education for Chemical Engineers*, v. 13, pp. 17–23. doi: 10.1016/j.ece.2015.09.001.
- SMITH, J. M., VAN NESS, H. C., ABBOTT, M. M., 2007, *Introdução à termodinâmica da engenharia química*. 7ª edição ed. Rio de Janeiro, Brasil, LTC.
- SPATH, P., ADEN, A., EGGEMAN, T., et al., 2005, *Biomass to Hydrogen Production Detailed Design and Economics Utilizing the Battelle Columbus Laboratory Indirectly-Heated Gasifier*. Relatório técnico, National Renewable Energy Laboratory.
- SWANSON, R., SATRIO, J., BROWN, R., et al., 2010, *Techno-Economic Analysis of Biofuels Production Based on Gasification*. Relatório técnico, National Renewable Energy Laboratory.
- TIFFANY, D. G., REESE, M., MARQUART, C., 2015. “Economic Evaluation of Deploying Small to Moderate Scale Ammonia Production Plants in Minnesota Using Wind and Grid-Based Electrical Energy Sources”. <http://tinyurl.com/ammonia-from-wind>. Acessado em 9 de outubro de 2016.

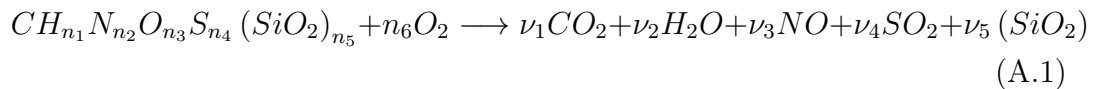
- TOWLER, G., SINNOTT, R. K., 2012, *Chemical engineering design: principles, practice and economics of plant and process design*. Segunda ed. Waltham, USA, Elsevier.
- TURTON, R., BAILIE, R. C., WHITING, W. B., et al., 2012, *Analysis, synthesis and design of chemical processes*. Quarta ed. Michigan, USA, Pearson Education.
- ULRICH, G. D., VASUDEVAN, P. T., 2006, “How to estimate utility costs”, *Chemical Engineering*, v. 113, n. 4, pp. 66.
- VATAVUK, W. M., 2002, “Updating the CE plant cost index”, *Chemical Engineering*, v. 109, n. 1, pp. 62.
- WOODS, D. R., 2007, *Rules of thumb in engineering practice*. Weinheim, Wiley VCH.
- XIAO, G., NI, M.-J., CHI, Y., et al., 2009, “Gasification characteristics of MSW and an ANN prediction model”, *Waste Management*, v. 29, n. 1, pp. 240–244. doi: 10.1016/j.wasman.2008.02.022.
- YANG, R. T., 1987, *Gas separation by adsorption processes*. Butterworth-Heinemann.
- ZAINAL, Z., ALI, R., LEAN, C., et al., 2001, “Prediction of performance of a downdraft gasifier using equilibrium modeling for different biomass materials”, *Energy conversion and management*, v. 42, n. 12, pp. 1499–1515. doi: 10.1016/S0196-8904(00)00078-9.

Apêndice A

Cálculo da entalpia de formação do RSU

Para calcular a entalpia de formação do RSU são realizadas as seguintes etapas, de acordo com a metodologia proposta por DE SOUZA-SANTOS (2010):

1. A reação de combustão completa de 1 mol de RSU é:



2. Se tanto os produtos, quanto os reagentes se encontram a T_0 , o Poder Calorífico Inferior (PCI) (kJ/kg) do RSU pode ser escrito da seguinte maneira:

$$PCI_{RSU} = \frac{1}{MW_{RSU}} \left(H_{f,RSU}^0 - \sum_{i=1}^5 \nu_i H_{f,produto,i}^0 \right) \quad (A.2)$$

em que MW_i é a massa molar do componente i (kg/kmol).

3. Rearranjando a Equação A.2 :

$$H_{f,RSU}^0 = MW_{RSU} PCI_{RSU} + \sum_{i=1}^5 \nu_i H_{f,produto,i}^0 \quad (A.3)$$

4. Tanto PCS, quanto o PCI são obtidos experimentalmente. Além disso, um pode ser calculado em função do outro como segue (RODRIGUES, 2008):

$$PCI = PCS - \frac{MW_{H_2O}}{2MW_H} 2.258H \quad (A.4)$$

em que H é a fração mássica de hidrogênio presente no RSU e o valor 2.258 é referente ao calor de vaporização da H_2O (kJ/kg) à 1 atm. Na Equação A.4, PCS deve estar em kJ/kg.

Apêndice B

Dimensionamento de equipamentos

B.1 Separador gás-líquido

O separador gás-líquido, também conhecido com vaso *knockout*, é utilizado para separar a fase líquida da fase gasosa de misturas parcialmente condensadas. Para aumentar a eficiência de separação e evitar o arraste de gotículas, usualmente é usado um *demister* na saída da corrente gasosa. Para dimensionar um separador gás-líquido com *demister*, primeiramente é calculada a velocidade de sedimentação das gotículas (u_{sed}) através da Equação B.1, na qual o subscrito l referencia a fase líquida e o subscrito v referencia a fase vapor e ρ é a densidade (kg/m^3). Após obtida u_{sed} , o d do vaso pode ser calculado através da Equação B.2, em que F_v está em kmol/s e MW_v está em kg/kmol (TOWLER e SINNOTT, 2012).

$$u_{sed} = 0,07 \sqrt{\frac{\rho_l - \rho_v}{\rho_v}} \quad (\text{B.1})$$

$$d = \sqrt{\frac{4F_v MW_v}{u_{per} \pi \rho_v}} \quad (\text{B.2})$$

L é determinado assumindo um separador vertical, o qual é dimensionado considerando a razão L/d mencionada na Subseção 3.3.3.

B.2 Camada de sílica gel e carbono ativado para unidade de PSA

A camada de carbono ativado é dimensionada para remover CO_2 , sendo este gás a impureza em maior concentração na corrente após a passagem pelo RSI. Já

a camada de sílica gel é dimensionada para adsorver H₂O. Considerando um leito com formato cilíndrico, RIBEIRO *et al.* (2010) propôs a Equação B.3 para calcular a altura (L) de cada camada de adsorvente.

$$L_i = \frac{4F_i t_{ads}}{\pi d^2 \rho_i (1 - \epsilon_i) \omega \Delta q_i} \quad (\text{B.3})$$

em que F_i é a vazão molar do componente i a ser adsorvido, t_{ads} é o tempo de adsorção, d é o diâmetro da coluna, ρ_i é a densidade da partícula de adsorvente, que para o carbono ativado é igual a 874 kg/m³, e para a sílica gel é 770 kg/m³, ϵ_i é a porosidade da camada, que para o carbono ativado é igual a 0,4, e para a sílica gel é considerada como 0,5, ω é o uso efetivo do leito e Δq_i é a capacidade de trabalho do leito em relação ao adsorvido, em mol de adsorvido/kg de adsorvente, obtida a partir da Equação 3.37 (NG *et al.*, 2001; RIBEIRO *et al.*, 2010).

Para o carbono ativado, GRANDE *et al.* (2008) estimou os parâmetros da isoterma do virial (Equação B.4) para os componentes disponíveis na Tabela B.1. A partir da isoterma é possível calcular Δq_{CO_2} .

Tabela B.1: Parâmetros da isoterma do virial (Adaptado (somente ilustração) de GRANDE *et al.* (2008)).

Componente	CO ₂	H ₂	CH ₄	CO	N ₂
K_∞ (mol/kg/bar)	$9,9 \times 10^{-5}$	$8,2 \times 10^{-3}$	$1,04 \times 10^{-3}$	$4,62 \times 10^{-4}$	$2,54 \times 10^{-3}$
$-\Delta H_{ads}$ (J/mol)	27870	3192	17652	19100	11834
$\alpha_0 \times 10^{-5}$ (m ² /mol)	-1,14	0,418	4,616	14,076	5,585
$\alpha_1 \times 10^{-6}$ (m ² K/mol)	79,013	-0,001	-121,43	-422,77	-163,77
$\xi_0 \times 10^{-11}$ (m ⁴ /mol ²)	-0,021	0,454	-0,831	0,264	3,385
$\xi_1 \times 10^{-11}$ (m ⁴ K/mol ²)	-0,416	0	308,53	299,25	-777,67

$$Py_i = \frac{q_i}{K_{H,i}} \exp \left(\frac{2}{A_s} \sum_{j=1}^{NC} \alpha_{ij} q_j + \frac{2}{2A_s^2} \sum_{j=1}^{NC} \sum_{k=1}^{NC} \xi_{ijk} q_j q_k \right) \quad (\text{B.4})$$

$$\alpha = \alpha_0 + \frac{\alpha_1}{T} \quad (\text{B.5})$$

$$\xi = \xi_0 + \frac{\xi_1}{T} \quad (\text{B.6})$$

$$\alpha_{ij} = \frac{(\alpha_i + \alpha_j)}{2} \quad (\text{B.7})$$

$$\xi_{ijk} = \frac{(\xi_i + \xi_j + \xi_k)}{3} \quad (\text{B.8})$$

$$K_{H,i} = K_{\infty,i} \exp\left(\frac{-\Delta H_{ads,i}}{RT}\right) \quad (\text{B.9})$$

Nas Equações B.4 - B.9, α e ξ são parâmetros, K_{∞} é a constante de adsorção a temperatura infinita, $K_{H,i}$ é a constante de Henry para o componente i , $\Delta H_{ads,i}$ é o calor de adsorção, NC é o número de componentes e A_s é a área superficial do adsorvedor igual a $700 \text{ m}^2/\text{g}$ para o carbono ativado (GRANDE *et al.*, 2008; RIBEIRO *et al.*, 2010).

Para sílica gel, é considerado neste trabalho que H_2O é adsorvida de forma seletiva e que $q_{i,a}$ e $q_{i,d}$ são determinados a partir da Equação B.10, cujos parâmetros Υ_1 e Υ_2 foram determinados por NG *et al.* (2001) e são iguais a $5,2 \times 10^{-12} \text{ Pa}^{-1}$ e $2,38 \times 10^3 \text{ kJ/kg}$, respectivamente.

$$q_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\Upsilon_1}{MW_{\text{H}_2\text{O}}} \exp\left(\frac{\Upsilon_2 MW_{\text{H}_2\text{O}}}{RT}\right) P y_{\text{H}_2\text{O}} \quad (\text{B.10})$$

B.3 Compressor e Soprador

O trabalho requerido por um compressor e por um soprador é obtido primeiramente computando a temperatura de descarga (T_2) do equipamento. Considerando a primeira lei da termodinâmica para um processo adiabático, a variação da energia interna (dEI) do gás é igual a variação do trabalho (dW) executado sobre ou pelo gás, de acordo com a Equação B.11 (PERRY e GREEN, 1999).

$$dEI = dW \quad (\text{B.11})$$

Considerando comportamento de gás ideal, $c_p = c_v + R$ e sabendo que $dEI = c_v dT$ e $dW = -PdV$, a Equação B.11 é reescrita resultando na Equação B.12 (PERRY e GREEN, 1999).

$$c_p \frac{dT}{T} = R \frac{dP}{P} \quad (\text{B.12})$$

Após a integração da Equação B.12 entre o estado inicial do gás (Subscrito 1) e o estado final (Subscrito 2), considerando c_p constante e utilizando $c_p = c_v + R$, a Equação B.13 é obtida (PERRY e GREEN, 1999).

$$T_2 = T_1 \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{c_p - 1}{c_p}} \quad (\text{B.13})$$

Agora, considerando a Figura B.1, realizando um balanço de energia entre os pontos 1 e 2 para tal sistema que opera em estado estacionário, desconsiderando perdas por atrito, variação de energia cinética e potencial, para uma operação adiabática, a potência (\dot{W}) que deve ser adicionado ao sistema pode ser encontrada através da Equação B.14

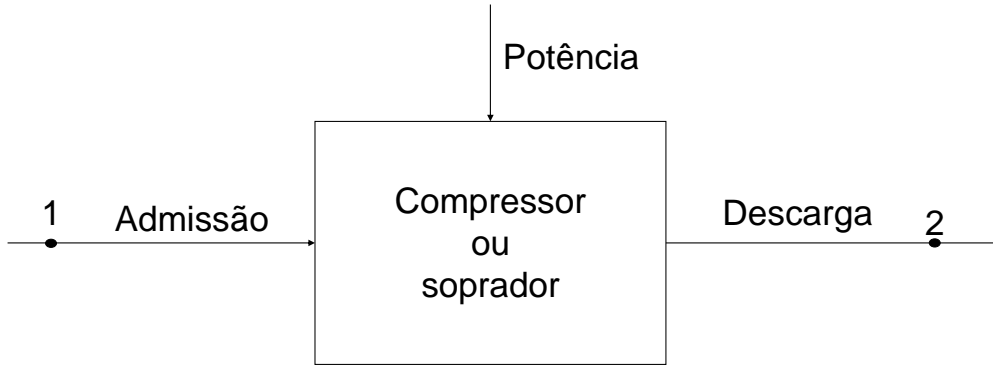


Figura B.1: Linha com compressor ou soprador.

$$\dot{W} = F \Delta H \quad (\text{B.14})$$

Substituindo ΔH por $c_p(T_2 - T_1)$, uma vez que c_p é considerado constante, a Equação B.15 é obtida.

$$\dot{W} = F c_p (T_2 - T_1) \quad (\text{B.15})$$

Utilizando a Equação B.13 e sabendo que $c_p = \left(\frac{c_p}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \right) R$, a Equação B.16 é obtida.

$$\dot{W} = FR \left(\frac{c_p}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \right) T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\left(\frac{c_p - 1}{\frac{c_p}{c_v}} \right)} - 1 \right] \quad (\text{B.16})$$

A Equação B.16 quantifica a potência considerando compressão ideal. Como na realidade há desvios entre a potência calculada de forma ideal e a potência real, é utilizado a eficiência adiabática (η_{ad}) para realizar a correção. Deste modo, a potência real adiabática (\dot{W}_a) é calculada através da Equação B.17 (PERRY e GREEN, 1999).

$$\dot{W}_a = \frac{FR}{\eta_{ad}} \left(\frac{c_p}{\frac{c_p}{c_v} - 1} \right) T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\left(\frac{c_p - 1}{\frac{c_p}{c_v}} \right)} - 1 \right] \quad (\text{B.17})$$

A determinação da potência de um soprador é obtida através da Equação B.17, onde P_1 e P_2 são consideradas como sendo 1 atm e 1,15 atm, respectivamente e η_{ad} é considerada como 75%.

O cálculo da potência para compressores centrífugos apresenta desvios significativos em relação do valor real se a potência real adiabática é considerada, por tanto, é necessário a quantificação da potência real politrópica (\dot{W}_p) (PERRY e GREEN, 1999; RASE e HOLMES, 1977).

A eficiência adiabática (η_{ad}) é definida como (PERRY e GREEN, 1999):

$$\eta_{ad} = \frac{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{c_p}{c_v} - 1} - 1}{\left(\frac{P_2}{P_1}\right)^{\frac{n_p - 1}{n_p}} - 1} \quad (\text{B.18})$$

onde n_p é o coeficiente politrópico.

Substituindo a Equação B.18 na Equação B.17, a Equação B.19 é obtida.

$$\dot{W}_p = FR \left(\frac{c_p}{c_v} \right) T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{n_p - 1}{n_p}} - 1 \right] \quad (\text{B.19})$$

O coeficiente politrópico (n_p) muitas vezes não é conhecido, por tanto, utiliza-se a eficiência politrópica (η_p), definida de acordo com a Equação B.20, para remover n_p da Equação B.19 (PERRY e GREEN, 1999).

$$\eta_p = \frac{\left(\frac{c_p}{c_v} - 1\right)}{\frac{c_p}{c_v}} \frac{n_p}{(n_p - 1)} \quad (\text{B.20})$$

Deste modo, \dot{W}_p é determinado pela Equação B.21.

$$\dot{W}_p = FR \left(\frac{c_p}{c_v} \right) T_1 \left[\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\left(\frac{c_p - 1}{c_v \eta_p} \right)} - 1 \right] \quad (\text{B.21})$$

onde, para compressores centrífugos, a eficiência politrópica (η_p) é considerada como sendo de 78%.

Para contabilizar os desvios gerados pela não idealidade do gás, a média entre os fatores de compressibilidade para as condições de entrada ($z_{c,1}$) e de saída ($z_{c,2}$) é utilizada. Além disso, quando mais de um estágio de compressão é utilizado, considerando que cada estágio de compressão alcança a mesma razão de compressão, o termo $\left(\frac{P_2}{P_1}\right)$ deve ser elevado ao inverso do número de estágios de compressão (NS) (MORGAN, 2013; RASE e HOLMES, 1977). Essas modificações resultam na Equação B.22.

$$\dot{W}_p = \left(\frac{z_{c,1} + z_{c,2}}{2} \right) FR \left(\frac{\frac{c_p}{c_v}}{\left(\frac{c_p}{c_v} \right) - 1} \right) T_1 NS \left(\left(\left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{NS}} \right)^{\frac{\left(\frac{c_p}{c_v} \right) - 1}{\frac{c_p}{c_v} \eta_p}} - 1 \right) \quad (\text{B.22})$$

B.4 Bombas

Para calcular a quantidade de eletricidade consumida pela bomba, a Equação B.23 é utilizada, onde BP_{op} (kW) é a potência de cada bomba. Esta equação foi deduzida considerando que o fluido é incompressível e que perdas viscosas, variação de energia cinética e potencial são desprezíveis (MORGAN, 2013).

$$BP_{ot} = \frac{\dot{V}_{H_2O} \Delta P}{\eta_b} \quad (\text{B.23})$$

Na Equação B.23, ΔP é a variação de pressão (atm), assumida como 6 bar, \dot{V}_{H_2O} é a vazão volumétrica de H₂O (m³/s) e η_b é a eficiência da bomba, considerada como 85% (MORGAN, 2013).

B.5 Tanque de armazenamento de amônia

A NH₃ produzida é armazenada a 273,15 K e 5 bar em um tanque de casco duplo. O casco externo se mantém a uma distância de 1 m do casco interno. O armazenamento é feito desta maneira a evitar vazamento de vapores tóxicos e para melhorar o isolamento térmico do casco interno em relação ao ambiente (MORGAN, 2013).

Com a quantidade de NH₃ produzida determinada e utilizando T e P mencionadas no parágrafo anterior, é possível calcular o volume do casco interno. O tanque de armazenamento tem formato cilíndrico, de modo que, utilizando a razão L/d mencionada na subseção 3.3.3 e sabendo que o casco externo permanece 1 m distante do casco interno, ambos os cascos são dimensionados (MORGAN, 2013).

A quantidade de calor (\dot{Q} , em W) que deve ser removida é calculada através da Equação B.24, onde U é o coeficiente global de troca térmica, igual a 0,32 W/m²/K, A é a área superficial externa do tanque de armazenamento (m²) e ΔT é a diferença entre a temperatura ambiente (298,15 K) e a temperatura da NH₃ (273,15 K) (MORGAN, 2013).

$$\dot{Q} = UA\Delta T \quad (\text{B.24})$$

Apêndice C

Custo instalado de equipamentos

Tabela C.1: Cálculo de C_I para filtro de tecido e soprador (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012; TURTON *et al.*, 2012).

Equipamento	Soprador	Filtro de tecido
Unidade de S	m^3/h	ft^3/min
C_{CE}	Equação 2.6	Equação 2.7
f_{BM}	2,75	-
Ξ_1	4.450	10,02
Ξ_2	57	-0,4381
Ξ_3	0,8	0,05563
C_{CEI}	Equação 2.11	Equação 2.9
CEPCI (I_{base})	532,9	394
C_I	Equação 2.13	Equação 2.13

Tabela C.2: Cálculo de C_I para trocadores de calor e bombas (SEIDER *et al.*, 2003; TOWLER e SINNOTT, 2012; TURTON *et al.*, 2012).

Equipamento	Tocador de calor	Bomba
Unidade de S	ft ²	l/s
C_{CE}	Equação 2.7	Equação 2.6
Ξ_1	11,667	8.000
Ξ_2	-0,8709	240
Ξ_3	0,09005	0,9
f_M	Equação C.1	1,57
f_P	Equação C.2	1
β_1	1,63	1,89
β_2	1,66	1,35
C_{CE_I}	Equação 2.10	Equação 2.10
CEPCI (I_{base})	394	532,9
C_I	Equação 2.13	Equação 2.13

Tabela C.4: Cálculo de C_I para vasos de pressão (SEIDER *et al.*, 2003; TURTON *et al.*, 2012).

Equipamento	Vasos de pressão horizontais	Vasos de pressão verticais
Unidade de S	lb	lb
C_{CE}	Equação 2.7	Equação 2.7
Ξ_1	8,717	6,775
Ξ_2	-0,233	0,18255
Ξ_3	0,04333	0,02297
β_1	1,49	2,25
β_2	1,52	1,82
C_{CE_I}	Equação 2.10	Equação 2.10
CEPCI (I_{base})	394	394
C_I	Equação 2.13	Equação 2.13

Tabela C.3: Cálculo de C_I para compressor e acionadores (TURTON *et al.*, 2012).

Equipamento	Compressor	Turbina a vapor	Motor de combustão interna	Motor elétrico
Unidade de S	kW	kW	kW	kW
C_{CE}	Equação 2.8	Equação 2.8	Equação 2.8	Equação 2.8
$f_{BM}f_M$	5,7	3,5	2	1,5
Ξ_1	2,2897	2,6259	2,7635	2,9508
Ξ_2	1,3604	1,4398	0,8574	1,0688
Ξ_3	-0,1027	-0,1776	-0,0098	-0,1315
C_{CEI}	Equação 2.11	Equação 2.11	Equação 2.11	Equação 2.11
CEPCI (I_{base})	397	397	397	397
f_P	1	1	1	1
C_I	Equação 2.13	Equação 2.13	Equação 2.13	Equação 2.13

C.1 Fator material e fator pressão de trocadores de calor

Para calcular o custo instalado de trocadores de calor é necessário calcular o fator material e o fator pressão. Esses são determinados a partir das Equações C.1 e C.2, respectivamente, na qual A deve estar em (ft²) e P deve estar em psi. Caso $P < 100$ psig (6,8 atm), f_P é considerado igual a 1. A pressão utilizada nos cálculos deve ser a pressão a qual o casco do trocador está sujeito. χ_i são parâmetros que dependem do material de construção do casco e do tubo do trocador de calor. Neste trabalho, uma liga de aço contendo cromo e molibdênio é utilizada como material de construção do tubo devido à presença de H₂ e H₂S. Neste caso, χ_1 e χ_2 equivalem a 1,55 e 0,05, respectivamente. Para trocadores de calor pelos quais NH₃ circule, o material de construção do tubo selecionado é aço inox 316. Neste caso, χ_1 e χ_2 equivalem a 1,75 e 0,13, respectivamente. Para estes dois casos o material de construção do casco é aço carbono, pois é considerado que este material é resistente ao fluido refrigerante (H₂O). Para os casos onde NH₃ circule tanto pelo casco quanto pelos tubos do trocador, o material de construção é somente aço inox 316 cujos parâmetros χ_1 e χ_2 equivalem a 2,7 e 0,07, respectivamente (RASE e HOLMES, 1977; REESE *et al.*, 2016; SEIDER *et al.*, 2003; TURTON *et al.*, 2012).

$$f_M = \chi_1 + \left(\frac{A}{100} \right)^{\chi_2} \quad (C.1)$$

$$f_P = 0,9803 + 0,018 \left(\frac{P}{100} \right) + 0,0017 \left(\frac{P}{100} \right)^2 \quad (\text{C.2})$$

C.2 Massa do casco de vasos de pressão

Para vasos de pressão de formato cilíndrico com cabeças elípticas 2:1 a massa do casco (m_{cas})(lb) é determinada pela Equação C.3. Na Equação C.3, e_{cas} é a espessura do casco (in), calculada a partir da Equação C.4, L é a altura do vaso (ft), d é o diâmetro (ft) do vaso e ρ_{ac} é a densidade do aço carbono (490 lb/ft³)(7849,05 kg/m³). Na Equação C.4, P_p é a pressão de projeto (psig) que, para pressões de operação (P_{op}) entre 0 psig e 5 psig (0,34 atm) é igual a 10 psig (0,68 atm), para P_{op} entre 10 psig (0,68 atm) e 1.000 psig (68,04 atm) é determinada pela Equação C.5 e para P_{op} superior a 1.000 psig (68,04 atm), é igual a $1,1P_{op}$. E_p é o máximo estresse permissível (psi), que para o aço carbono está descrito em RASE e HOLMES (1977) para diversas temperaturas e E_s é a eficiência de soldagem, considerada igual a 1 (SEIDER *et al.* (2003)).

$$m_{cas} = \pi (d + e_{cas}) (L + 0,8d) e_{cas} \rho_{ac} \quad (\text{C.3})$$

$$e_{cas} = \frac{P_p d}{2E_p E_s - 1,2P_p} + \frac{1}{8} \quad (\text{C.4})$$

$$P_p = \exp [0,60608 + 0,91615 \ln (P_{op}) + 0,0015655 (\ln (P_{op}))^2] \quad (\text{C.5})$$

Pode ocorrer casos onde, devido à baixa P_{op} , o valor de e_{cas} seja muito pequeno, de modo que o vaso não consiga suportar o próprio peso. Deste modo, um valor mínimo para e_{cas} é definido de acordo com o diâmetro do vaso (Tabela C.5).

Tabela C.5: Espessura mínima do casco (Adaptado de SEIDER *et al.* (2003)).

Diâmetro (d) (m)	e_{cas} mínimo (cm)
1,22	0,635
1,22 até 1,83	0,79375
1,83 até 2,44	0,9525
2,44 até 3,05	1,11125
3,05 até 3,66	1,27

Apêndice D

Estimação de custos com utilidades

Diferente dos custos de equipamentos, os quais tem seus preços atualizados por um índice inflacionário, os preços das utilidades variam de forma diferente, pois, acompanham não só a inflação, mas também o preço dos combustíveis fósseis.

Tabela D.1: Parâmetros da Equação D.1 (Adaptado (somente ilustração) de UL-RICH e VASUDEVAN (2006)).

Utilidade	a_1	a_2	Limite
Vapor (US\$/kg)	$2,7 \times 10^{-5} \dot{m}^{-0,9}$	$0,0034P^{0,05}$	$1 < P < 46$ barg; $0,06 < \dot{m} < 40$ kg/s
Água desmineralizada (US\$/m ³)	$0,007 + 2,5 \times 10^{-4} q^{-0,6}$	0,04	$0,001 < q < 10$ m ³ /s
Água de refrigeração (US\$/m ³)	$0,0001 + 3 \times 10^{-5} q^{-1}$	0,003	$0,01 < q < 10$ m ³ /s
Refrigeração (US\$/kJ)	$0,6Q^{-0,9}T^{-3}$	$1,1 \times 10^6 T^{-5}$	$1 < Q < 1.000$ kJ/s; $0 < T < 300$ K
Tratamento de emissão de gás (US\$/Nm ³)	$3 \times 10^{-5} PCI^{0,77} q^{-0,23}$	$-6 \times 10^{-4} PCI$	$1 < q \times PCI < 1.000$ MJ/s
Disposição de resíduos sólidos (\$/kg)	4×10^{-4}	0	Não aplicável

Para calcular o preço de utilidades de forma atualizada ULRICH e VASUDEVAN (2006) propuseram uma equação parametrizada (Equação D.1), na qual C_{uti} é o custo da utilidade (US\$), $CEPCI$ é o índice inflacionário atual, a_1 e a_2 são parâmetros utilizados para calcular o preço das utilidades (Tabela D.1) e C_{com} é o custo do combustível (gás natural), que, de acordo com ANP (2017) é igual a US\$ 12,26 por GJ.

$$C_{uti} = a_1(CEPCI) + a_2(C_{com}) \quad (D.1)$$

A água de refrigeração (Tabela D.1) é disponibilizada a uma temperatura de 305 K e retorna para a torre de arrefecimento a uma temperatura de 322 K. Além disso, 2% da água total que circula na torre é perdida por evaporação (SEIDER *et al.*, 2003).

Apêndice E

Resultados

E.1 Simulação do modelo do gaseificador

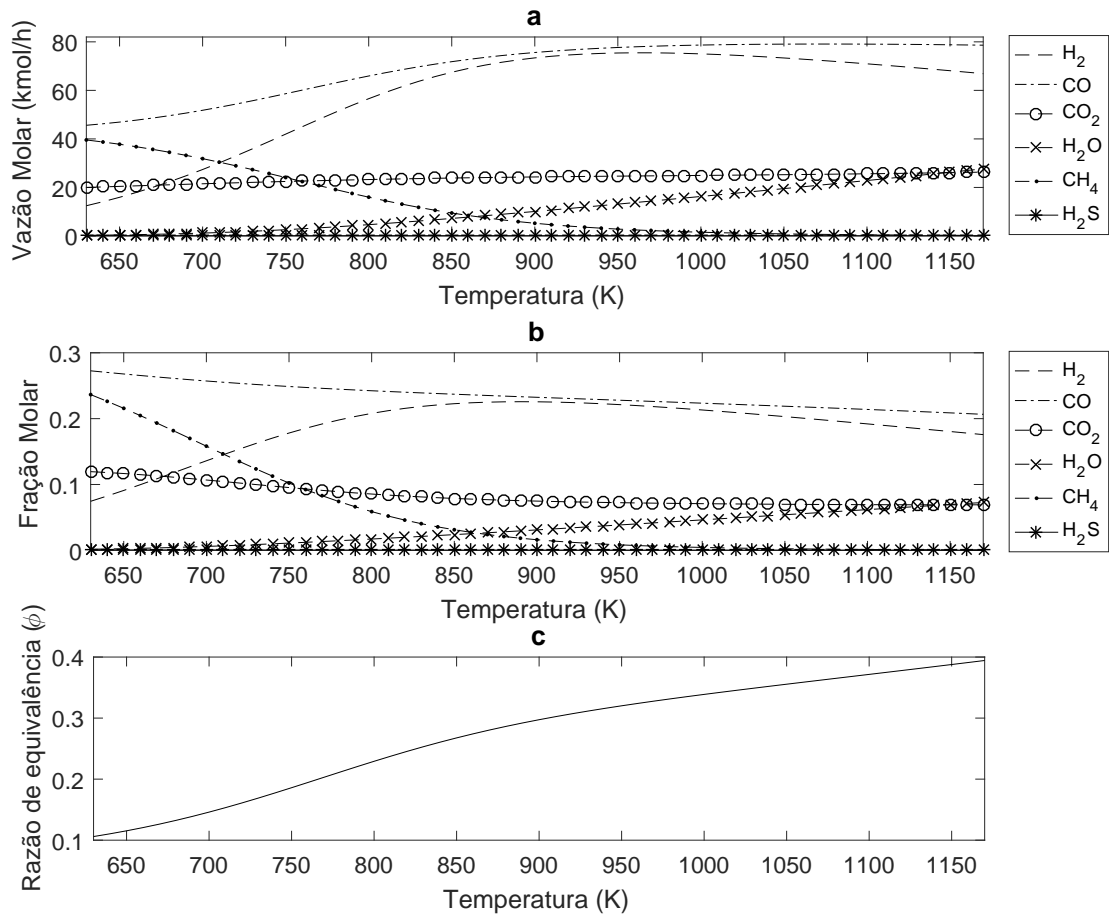


Figura E.1: Composição molar da corrente gasosa (exceto N₂, o qual é contabilizado, porém, não demonstrado) gerada no gaseificador para diferentes temperaturas utilizando a composição do RSU dada por XIAO *et al.* (2009).

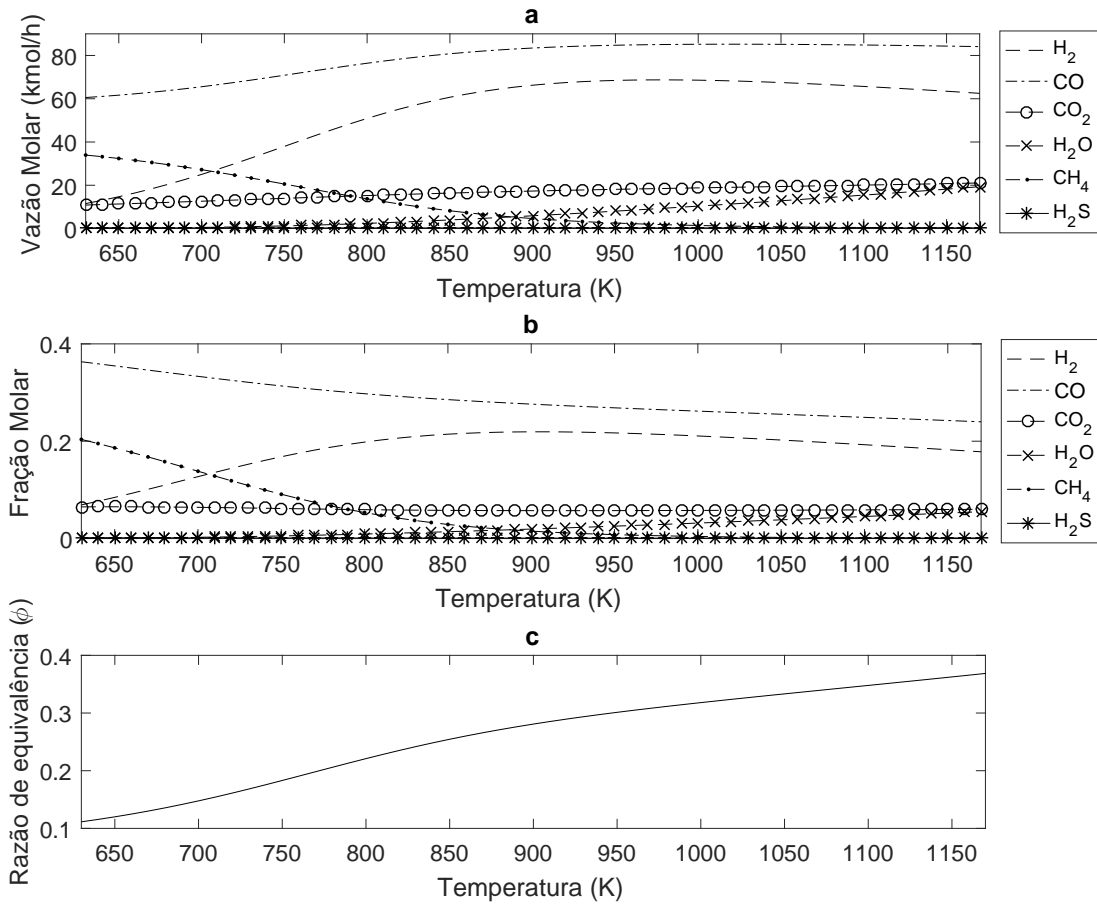


Figura E.2: Composição molar da corrente gasosa (exceto N_2 , o qual é contabilizado, porém, não demonstrado) gerada no gaseificador para diferentes temperaturas utilizando a composição do RSU dada por GUAN *et al.* (2009).

E.2 Modelo empírico do reator de NH_3 : Desvio padrão e limite de confiança dos parâmetros

Os limites de confiança dos parâmetros estimados para o modelo empírico do AMR estão disponíveis nas Tabelas E.1, E.2 e E.3. O grau de confiança adotado foi de 95%.

Tabela E.1: Desvio padrão e limites de confiança para os parâmetros da Equação 4.1.

Valor do parâmetro	Desvio padrão	Limite de confiança inferior	Limite de confiança superior
0,33439	$\pm 2,23 \times 10^{-4}$	0,333953	0,334826
$5,4364 \times 10^{-4}$	$\pm 3,2 \times 10^{-7}$	$5,43 \times 10^{-4}$	$5,4427 \times 10^{-4}$
$-8,4109 \times 10^{-4}$	$\pm 2,41 \times 10^{-6}$	$-8,4581 \times 10^{-4}$	$-8,3636 \times 10^{-4}$
$2,0758 \times 10^{-6}$	$\pm 1,15 \times 10^{-8}$	$2,0532 \times 10^{-6}$	$2,0984 \times 10^{-6}$
$3,0527 \times 10^{-4}$	$\pm 9,9 \times 10^{-7}$	$3,0333 \times 10^{-4}$	$3,0721 \times 10^{-4}$
$5,491 \times 10^{-7}$	$\pm 3,32 \times 10^{-8}$	$4,84 \times 10^{-7}$	$6,143 \times 10^{-7}$
$-1,068 \times 10^{-7}$	$\pm 1,5 \times 10^{-9}$	$-1,097 \times 10^{-7}$	$-1,039 \times 10^{-7}$

Tabela E.2: Desvio padrão e limites de confiança para os parâmetros da Equação 4.2.

Valor do parâmetro	Desvio padrão	Limite de confiança inferior	Limite de confiança superior
$4,807031 \times 10^2$	$\pm 1,1381$	$4,784725 \times 10^2$	$4,829337 \times 10^2$
$1,715229 \times 10^{-5}$	$\pm 1,33 \times 10^{-7}$	$1,69308 \times 10^{-5}$	$1,7375 \times 10^{-5}$
$-7,991641 \times 10^{-3}$	$\pm 3,578 \times 10^{-5}$	$-7,98654 \times 10^{-3}$	$-7,84627 \times 10^{-3}$
1,663656	$\pm 3,638 \times 10^{-3}$	1,656525	1,670787
$1,3944 \times 10^{-4}$	$\pm 3,37 \times 10^{-6}$	$1,3284 \times 10^{-4}$	$1,4604 \times 10^{-4}$
0,220815	$\pm 3,907 \times 10^{-3}$	0,213157	0,228473
$-6,1616 \times 10^2$	$\pm 0,34$	$-6,1682 \times 10^2$	$-6,155 \times 10^2$
$1,7925 \times 10^{-2}$	$\pm 2,21 \times 10^{-4}$	$1,7491 \times 10^{-2}$	$1,8358 \times 10^{-2}$

Tabela E.3: Desvio padrão e limites de confiança para os parâmetros da Equação 4.3.

Valor do parâmetro	Desvio padrão	Limite de confiança inferior	Limite de confiança superior
$3,3943 \times 10^{12}$	$\pm 2,48628 \times 10^{10}$	$3,3456 \times 10^{12}$	$3,4431 \times 10^{12}$
$2,251457 \times 10^{12}$	$\pm 3,255584 \times 10^9$	$2,245076 \times 10^{12}$	$2,257838 \times 10^{12}$
$-7,35189 \times 10^9$	$\pm 1,135517 \times 10^7$	$-7,37414 \times 10^9$	$-7,32963 \times 10^9$
$5,8072 \times 10^6$	$\pm 1,01285 \times 10^4$	$5,7874 \times 10^6$	$5,8271 \times 10^6$
$4,9148 \times 10^8$	$\pm 1,55445 \times 10^6$	$4,8844 \times 10^8$	$4,9453 \times 10^8$
$-2,493 \times 10^7$	$\pm 1,1706 \times 10^5$	$-2,516 \times 10^7$	$-2,47 \times 10^7$
$8,3572 \times 10^6$	$\pm 5,00152 \times 10^4$	$8,2591 \times 10^6$	$8,4552 \times 10^6$
$-7,053 \times 10^3$	$\pm 2,7364 \times 10^1$	$-7,107 \times 10^3$	-7×10^3
$1,63 \times 10^{-6}$	$\pm 2,87 \times 10^{-8}$	$1,57 \times 10^{-6}$	$1,69 \times 10^{-6}$
$-7,16 \times 10^{-4}$	$\pm 8,797 \times 10^{-6}$	$-7,33 \times 10^{-4}$	$-6,98 \times 10^{-4}$
$6,75 \times 10^{-2}$	$\pm 8,733 \times 10^{-4}$	$6,58 \times 10^{-2}$	$6,92 \times 10^{-2}$
$1,7 \times 10^{-7}$	$\pm 2,85 \times 10^{-9}$	$1,6 \times 10^{-7}$	$1,7 \times 10^{-7}$

E.3 Vazão mássica, pressão, temperatura e fração molar das correntes

Nas Tabelas a seguir é apresentada a condição de cada corrente para as três plantas estudadas neste trabalho. Os valores são aqueles obtidos após a realização da etapa de otimização.

Tabela E.4: Especificações das correntes da Planta 1.

Corrente	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
\dot{m} (kg/h)	2.457,4	6.173,5	6.173,5	6.158,4	8.340,5	275,3	8.340,5	15,1	8.355,6	8.355,6	8.352,1	8.352,1
T (K)	298,2	298,2	327,9	327,9	924,0	924,0	335,0	327,9	335,0	335,0	335,0	509,6
P (atm)	1,2	1,0	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0	3,5
Fração de vapor	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fração molar												
H ₂		0,00	0,00	0,00	0,17		0,17	0,00	0,17	0,17	0,17	0,17
CO		0,00	0,00	0,00	0,15		0,15	0,00	0,15	0,15	0,15	0,15
CO ₂		0,00	0,00	0,00	0,12		0,12	0,00	0,12	0,12	0,12	0,12
H ₂ O		0,02	0,02	0,02	0,06		0,06	0,02	0,06	0,06	0,06	0,06
CH ₄		0,00	0,00	0,00	0,01		0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
N ₂		0,78	0,78	0,78	0,50		0,50	0,78	0,50	0,50	0,50	0,50
H ₂ S		0,00	0,00	0,00	$6,51 \times 10^{-4}$		$6,51 \times 10^{-4}$	0,00	$6,50 \times 10^{-4}$	$6,50 \times 10^{-4}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,19 \times 10^{-6}$
O ₂		0,21	0,21	0,21	0,00		0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00
NH ₃		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Corrente	S25	S26	S27	S28	S29	S30	S31	S32	S33	S34	S35
\dot{m} (kg/h)	4.696,5	4.696,5	4.696,5	4.696,5	4.696,5	4.696,5	3.811,9	884,6	38,1	3.773,8	3.773,8
T (K)	266,6	540,5	708,5	660,0	373,1	232,7	232,7	232,7	232,7	232,7	248,9
P (atm)	63,0	61,1	59,3	57,5	55,8	54,1	52,5	52,5	52,5	52,5	63
Fração de vapor	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,90	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00
Fração molar											
H ₂	0,75	0,75	0,67	0,67	0,67	0,67	0,75	0,00	0,75	0,75	0,75
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂	0,24	0,24	0,21	0,21	0,21	0,21	0,24	0,00	0,24	0,24	0,24
H ₂ S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NH ₃	0,01	0,01	0,12	0,12	0,12	0,12	0,02	1,00	0,02	0,02	0,02

Tabela E.5: Especificações das correntes da Planta 2.

Corrente	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
\dot{m} (kg/h)	2.457,4	6.173,5	6.173,5	6.158,4	8.340,5	275,3	8.340,5	15,1	8.355,6	8.355,6	8.352,1	8.352,1
T (K)	298,2	298,2	327,9	327,9	924,0	924,0	335,0	327,9	335,0	335,0	335,0	463,2
P (atm)	1,2	1,0	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0	2,6
Fração de vapor	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fração molar												
H ₂		0,00	0,00	0,00	0,17		0,17	0,00	0,17	0,17	0,17	0,17
CO		0,00	0,00	0,00	0,15		0,15	0,00	0,15	0,15	0,15	0,15
CO ₂		0,00	0,00	0,00	0,12		0,12	0,00	0,12	0,12	0,12	0,12
H ₂ O		0,02	0,02	0,02	0,06		0,06	0,02	0,06	0,06	0,06	0,06
CH ₄		0,00	0,00	0,00	0,01		0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
N ₂		0,78	0,78	0,78	0,50		0,50	0,78	0,50	0,50	0,50	0,50
H ₂ S		0,00	0,00	0,00	$6,51 \times 10^{-4}$		$6,51 \times 10^{-4}$	0,00	$6,50 \times 10^{-4}$	$6,50 \times 10^{-4}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,19 \times 10^{-6}$
O ₂		0,21	0,21	0,21	0,00		0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00
NH ₃		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Corrente	S25	S26	S27	S28	S29	S30	S31	S32	S33	S34	S35
\dot{m} (kg/h)	4.722,3	4.722,3	4.722,3	4.722,3	4.722,3	4.722,3	3.837,1	885,2	38,4	3.798,7	3.798,7
T (K)	270,5	570,4	749,4	660,0	345,9	229,0	229,0	229,0	229,0	229,0	245,0
P (atm)	98,9	95,9	93,1	90,3	87,6	84,9	82,4	82,4	82,4	82,4	98,9
Fração de vapor	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,90	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00
Fração molar											
H ₂	0,75	0,75	0,67	0,67	0,67	0,67	0,75	0,00	0,75	0,75	0,75
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂	0,24	0,24	0,21	0,21	0,21	0,21	0,24	0,00	0,24	0,24	0,24
H ₂ S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NH ₃	0,01	0,01	0,11	0,11	0,11	0,11	0,01	1,00	0,01	0,01	0,01

Tabela E.6: Especificações das correntes da Planta 3.

Corrente	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	S11	S12
\dot{m} (kg/h)	2.457,4	6.173,5	6.173,5	6.158,4	8.340,5	275,3	8.340,5	15,1	8.355,6	8.355,6	8.352,1	8.352,1
T (K)	298,2	298,2	327,9	327,9	924,0	924,0	335,0	327,9	335,0	335,0	335,0	463,2
P (atm)	1,2	1,0	1,2	1,2	1,1	1,1	1,1	1,2	1,1	1,1	1,0	2,6
Fração de vapor	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Fração molar												
H ₂		0,00	0,00	0,00	0,17		0,17	0,00	0,17	0,17	0,17	0,17
CO		0,00	0,00	0,00	0,15		0,15	0,00	0,15	0,15	0,15	0,15
CO ₂		0,00	0,00	0,00	0,12		0,12	0,00	0,12	0,12	0,12	0,12
H ₂ O		0,02	0,02	0,02	0,06		0,06	0,02	0,06	0,06	0,06	0,06
CH ₄		0,00	0,00	0,00	0,01		0,01	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01
N ₂		0,78	0,78	0,78	0,50		0,50	0,78	0,50	0,50	0,50	0,50
H ₂ S		0,00	0,00	0,00	$6,51 \times 10^{-4}$		$6,51 \times 10^{-4}$	0,00	$6,50 \times 10^{-4}$	$6,50 \times 10^{-4}$	$2,19 \times 10^{-6}$	$2,19 \times 10^{-6}$
O ₂		0,21	0,21	0,21	0,00		0,00	0,21	0,00	0,00	0,00	0,00
NH ₃		0,00	0,00	0,00	0,00		0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00

Corrente	S25	S26	S27	S28	S29	S30	S31	S32	S33	S34	S35
\dot{m} (kg/h)	4.468,1	4.468,1	4.468,1	4.468,1	4.468,1	4.468,1	3.582,2	885,9	35,8	3.546,4	3.546,4
T (K)	277,7	570,4	748,3	660,0	352,9	233,6	233,6	233,6	233,6	233,6	249,9
P (atm)	98,9	95,9	93,1	90,3	87,6	84,9	82,4	82,4	82,4	82,4	98,9
Fração de vapor	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	0,90	1,00	0,00	1,00	1,00	1,00
Fração molar											
H ₂	0,75	0,75	0,67	0,67	0,67	0,67	0,75	0,00	0,75	0,75	0,75
CO	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CO ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
H ₂ O	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
CH ₄	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
N ₂	0,24	0,24	0,21	0,21	0,21	0,21	0,24	0,00	0,24	0,24	0,24
H ₂ S	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
O ₂	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
NH ₃	0,01	0,01	0,12	0,12	0,12	0,12	0,01	1,00	0,01	0,01	0,01

Tabela E.7: Circulação água/vapor para a Planta 1.

Corrente	A1	A2	A3	A4	A5	V1	V2	V3	T1 ¹	T2 ²
\dot{m} (kg/h)	2.328,3	708,9	278,3	137.810,0	137.810,0	2.328,3	708,9	278,3	10.729,9	10.729,9
T (K)	298,2	298,2	298,2	305,0	322,0	398,0	398,0	398,0	700	403,9
P (atm)	2,00	2,00	2,00	2,00	1,94	1,94	1,94	1,94	39,76	3,37
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

¹Condição de entrada do vapor nas turbinas. ²Condição de saída do vapor nas turbinas.

Tabela E.8: Circulação água/vapor para a Planta 2.

Corrente	A1	A2	A3	A4	A5	V1	V2	V3
\dot{m} (kg/h)	2.328,3	700,8	526,1	148.386,0	148.386,0	2.328,3	700,8	526,1
T (K)	298,2	298,2	298,2	305,0	322,0	398,0	398,0	398,0
P (atm)	2,00	2,00	2,00	2,00	1,94	1,94	1,94	1,94
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00

Tabela E.9: Circulação água/vapor para a Planta 3.

Corrente	A1	A2	A3	A4	A5	V1	V2	V3
\dot{m} (kg/h)	2.328,3	700,8	511,1	148.386,0	148.386,0	2.328,3	700,8	511,1
T (K)	298,2	298,2	298,2	305,0	322,0	398,0	398,0	398,0
P (atm)	2,00	2,00	2,00	2,00	1,94	1,94	1,94	1,94
Fração de vapor	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	1,00	1,00	1,00

Tabela E.10: Tamanho dos principais equipamentos presentes na Planta 1.

Equipamento	Tamanho	Unidade
CB	17,8	m ³
ZB	0,7	m ³
RSI	102,0	m ²
HE1	163,5	m ²
HE2	106,7	m ²
HE3	12,3	m ²
HE4	11,5	m ²
CP1	885,8	kW
CP2	564,7	kW
CP3	161,7	kW
AMR	18,6	m ³
PSA	7,3	m ³
AST	665,0	m ³

Tabela E.11: Tamanho dos principais equipamentos presentes na Planta 2.

Equipamento	Tamanho	Unidade
CB	17,8	m ³
ZB	0,7	m ³
RSI	55,2	m ²
HE1	163,5	m ²
HE2	92,4	m ²
HE3	19,7	m ²
HE4	20,4	m ²
CP1	1.173,8	kW
CP2	1.261,4	kW
CP3	228,4	kW
AMR	5,2	m ³
PSA	10,4	m ³
AST	665,4	m ³

Tabela E.12: Tamanho dos principais equipamentos presentes na Planta 3.

Equipamento	Tamanho	Unidade
CB	17,8	m ³
ZB	0,7	m ³
RSI	55,2	m ²
HE1	163,5	m ²
HE2	92,4	m ²
HE3	18,4	m ²
HE4	19,9	m ²
CP1	392,7	kW
CP2	433,4	kW
CP3	65,7	kW
AMR	5,3	m ³
PSA	11,3	m ³
AST	665,5	m ³