

SIMULAÇÃO DA GASEIFICAÇÃO DE BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO EM UM REATOR DE FLUXO DE ARRASTE

Helena Carvalho Mendes

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

Orientadores: Albino José Kalab Leiroz
Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Rio de Janeiro
Setembro de 2019

SIMULAÇÃO DA GASEIFICAÇÃO DE BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO EM UM
REATOR DE FLUXO DE ARRASTE

Helena Carvalho Mendes

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 MECÂNICA.

Examinada por:

Prof. Albino José Kalab Leiroz, PhD.

Prof. Gustavo César Rachid Bodstein, PhD.

Prof. Rodrigo Otavio de Castro Guedes, PhD.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL
SETEMBRO DE 2019

Mendes, Helena Carvalho

Simulação da Gaseificação de Borra Oleosa de Petróleo
em um Reator de Fluxo de Arraste / Helena Carvalho
Mendes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XV, 110 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Albino José Kalab Leiroz

Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Mecânica, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 107-110.

1. Introdução. 2. Borra oleosa de petróleo. 3.
Gaseificação. 4. Tipos de gaseificadores. 5. Modelagem
matemática da gaseificação. 6. Cinética química. 7.
Programa de simulação CeSFaMB™. 8. Estudo de caso.
9. Simulações. 10. Conclusão. 11. Bibliografia. I. Leiroz,
Albino José Kalab *et al.* II. Universidade Federal do Rio
de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Mecânica.
III. Título

*“Somewhere, something incredible is
waiting to be known”*
(Carl Sagen)

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos professores Albino José Kalab Leiroz e Manuel Ernani de Carvalho Cruz pela orientação, paciência e ensinamentos a mim cedidos e que permitiram o desenvolvimento desta dissertação. Agradeço ainda aos professores Gustavo César Rachid Bodstein e Rodrigo Otavio de Castro Guedes por aceitarem fazer parte da banca de defesa deste trabalho.

Agradeço à CAPES pelo apoio financeiro durante o meu mestrado e ao professor Márcio Luiz de Souza-Santo que me orientou e apoiou no uso do Software CeSFaMB™. Agradeço também Vera Lúcia P. S. Noronha, que sempre me socorreu e deu bons conselhos e aos professores da COPPE/UFRJ, cujos ensinamentos me permitiram estar aqui hoje.

Agradeço aos meus queridos amigos Lucas Prado Mattos, que me acompanha desde a graduação, pelo seu constante bom humor, ótimos conselhos e por me fazer ver a vida mais bonita, e Gabriel Lisboa Veríssimo, que me deu apoio e dicas valiosas para que eu conseguisse prosseguir com este trabalho. Agradeço à Carla Cristina Ribeiro Santana e a Bárbara Meireles Nogueira, minhas amigas para toda a vida.

Agradeço à minha madrinha, Ana Paula Fernandes Mendes, por todas as comemorações, risadas, almoços e viagens. Aos meus avós Carlos Kleber da Costa Mendes e Divalice Fernandes Mendes pelo imenso apoio, não só nos últimos anos, mas em toda a vida.

E, principalmente, expresso minha eterna gratidão aos meus pais, Christina Maria Carvalho Mendes e Marcelo Fernandes Mendes, que sempre me incentivaram, motivaram, apoiaram e até me empurraram, quando parecia que eu não conseguiria sair do lugar. Tudo que sou, sei e fiz foi graças a vocês. Aos meus irmãos Matheus Carvalho Mendes e João Victor Carvalho Mendes, que são meus orgulhos e minhas alegrias. E ao meu marido, Brenno Carlo Zanini Giansante., que esteve ao meu lado durante todas as palavras que foram escritas e reescritas, cada vírgula e ponto (e Figuras, claro!), sempre me motivando e me fazendo crer que seria sim possível concluir com sucesso, mesmo quando eu tinha certeza que não conseguiria. Muito obrigada, meu amor! Dificilmente esse trabalho teria sido escrito sem essas pessoas, tão importantes, preciosas e admiráveis em minha vida. Obrigada!

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

SIMULAÇÃO DA GASEIFICAÇÃO DE BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO EM UM REATOR DE FLUXO DE ARRASTE

Helena Carvalho Mendes

Setembro/2019

Orientadores: Albino José Kalab Leiroz

Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Programa: Engenharia Mecânica

O presente trabalho analisa aspectos de viabilidade para o reaproveitamento de borra oleosa de petróleo, gerada durante a produção e processamento do petróleo, por meio da gaseificação em um reator de fluxo de arraste. A análise é realizada utilizando o software CeSFaMB™, que foi desenvolvido para simular processos de gaseificação de diversos produtos. A modelagem do processo implementada no CeSFaMB™ considera um modelo unidimensional detalhado e em regime permanente e está baseada em correlações semi-empíricas, usadas para descrever a fluidodinâmica do reator. Para avaliação do processo de gaseificação são consideradas duas composições de borra de petróleo, sendo cada uma analisada para três razões estequiométricas. Por fim é avaliada a possibilidade de gaseificar mais de um tipo de borra simultaneamente, visando representar um cenário real dentro de uma refinaria. Os resultados obtidos permitem uma avaliação da influência de parâmetros como composição da matéria-prima, razão estequiométrica e temperatura no gaseificador.

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

SIMULATION OF OIL SLUDGE GASIFICATION IN AN ENTRAINED FLOW REACTOR

Helena Carvalho Mendes

September/2019

Advisors: Albino José Kalab Leiroz
Manuel Ernani de Carvalho Cruz

Department: Mechanical Engineering

The present work analyses the viability for the reuse of oil sludge, generated during the production and processing of oil, by gasification in an entrained flow reactor. The analysis is performed using CeSFaMBTM software, which was developed to simulate gasification processes of various products. The modeling process implemented in CeSFaMBTM considers a detail one-dimensional and steady-state model and is based on semi-empirical correlations used to describe reactor fluid dynamics. To evaluate the gasification process, two oil sludge compositions are considered, each being analyzed for three stoichiometric ratios. Finally, it is evaluated the possibility of gasifying more than one type of sludge simultaneously, aiming to represent a real scenario of a refinery. The results allow an evaluation of the influence of parameters such as raw material composition, stoichiometric ratio and gasifier temperature.

SUMÁRIO

LISTA DE SÍMBOLOS	x
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS.....	xv
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. A Borra Oleosa de Petróleo no Mundo	1
1.2. Tratamentos usuais para borra de petróleo.....	5
2. BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO	8
3. GASEIFICAÇÃO.....	12
3.1. A evolução da gaseificação	12
3.2. Vantagens da Gaseificação da Borra de Petróleo.....	15
3.3. O Processo.....	19
3.3.1. Secagem.....	20
3.3.2. Pirólise.....	21
3.3.3. Gaseificação	23
3.3.4. Combustão parcial dos voláteis e do carbonizado.....	24
4. TIPOS DE GASEIFICADORES	29
4.1. Gaseificadores de leito fixo ou leito móvel	30
4.2. Reatores de leito fluidizado borbulhante	31
4.3. Gaseificadores de fluxo de arraste.....	32
5. MODELAGEM MATEMÁTICA DA GASEIFICAÇÃO	35
5.1. Condição de Entranhamento.....	35
5.1.1. Velocidade Terminal da Partícula	35
5.1.2. Tamanho Médio da Partícula.....	36
5.2. Modelo Matemático.....	37
5.2.1. Continuidade Global	39
5.2.2. Conservação de massa	40
5.2.3. Conservação de Energia	41
6. CINÉTICA QUÍMICA	45
6.1. Reações homogêneas	46
6.2. Reações heterogêneas.....	47
7. PROGRAMA DE SIMULAÇÃO CeSFaMB™.....	50
7.1. Método de Convergência	52
7.2. Geometria do Equipamento	55

7.3.	Caracterização das correntes	57
8.	ESTUDO DE CASO	69
8.1.	Parâmetros para convergência numérica	69
8.2.	Gaseificador	71
8.3.	Combustível	74
8.4.	Gás de Arrasto	76
8.5.	Condições Ambientais	76
9.	SIMULAÇÕES	78
9.1.	Caso 1: Variação da razão estequiométrica	79
9.2.	Caso 2: Variação da composição do combustível	86
9.3.	Caso 3: Mistura de Combustíveis	96
10.	CONCLUSÃO	102
11.	BIBLIOGRAFIA	107

LISTA DE SÍMBOLOS

Símbolo	Descrição	Unidades
A	Área	m^2
C	Calor específico	$\frac{J}{kg \cdot K}$
d_p	Diâmetro da partícula	m
f	Fluxo de massa entre fases	$\frac{kg}{m^2 \cdot s}$
F	Vazão mássica	$\frac{kg}{s}$
g	Aceleração da gravidade	$\frac{m}{s^2}$
H	Altura do reator	m
k_j	Coefficiente cinético da reação cinética j	*
M	Massa molecular	$\frac{kg}{Kmol}$
$\tilde{r}$	Taxa de reação em base molar (para reação homogênea)	$\frac{kg}{m^3 \cdot s}$
	Taxa de reação em base molar (para reação heterogênea)	$\frac{kg}{m^2 \cdot s}$
R	Taxa de produção ou consumo da espécie química	$\frac{kg}{m^3 \cdot s}$
R_C	Taxa de transferência de calor devido à convecção	$\frac{W}{m^3}$
R_h	Taxa de transferência de calor devido à transferência de massa	$\frac{W}{m^3}$
R_Q	Taxa de geração ou consumo de energia devido à reação química	$\frac{W}{m^3}$
R_R	Taxa de transferência de calor devido à radiação	$\frac{W}{m^3}$
RE	Razão estequiométrica	--
S	Geração ou consumo por unidade de volume	$\frac{**}{m^3 \cdot s}$
T	Temperatura	K
u	Velocidade	$\frac{m}{s}$
U	Resistência da partícula à transferência de massa	$\frac{s}{m^2}$
V	Volume	m^3

w	Fração mássica	--
x	Comprimento	--
z	Coordenada axial	m

*Depende da ordem da reação; ** Unidade da propriedade transportada.

Letras gregas

Símbolo	Descrição	Unidades
α	Coeficiente de transferência de calor por convecção	$\frac{W}{m^2 \cdot K}$
β	Coeficiente de distribuição da reação de combustão de carbonizado	--
ε	Porosidade	--
η	Eficiência do equipamento	--
λ	Condutividade térmica	$\frac{W}{m \cdot K}$
ρ	Massa específica	$\frac{kg}{m^3}$
$\tilde{\rho}_i$	Concentração do elemento i	$\frac{mol}{m^3}$
ν	Coeficiente estequiométrico	--
μ	Viscosidade	$\frac{kg}{m \cdot s}$

Subscritos

Símbolo	Descrição	Unidades
B	Leito	--
e	Entranhamento	--
eq	Condição de equilíbrio	--
g	Gás	--
ge	Gás de entranhamento	--
H	Relacionado com a circulação de partículas no leito	--
het	Reações heterogêneas	--
hom	Reações homogêneas	--
i	Número da espécie química	--
I	Ponto de alimentação; Estado inicial	--

<i>IB</i>	Entrada no leito	--
∞	Localizado na fase gasosa, distante da superfície da partícula	--
<i>j</i>	Número da reação	--
<i>k</i>	Relacionado com o número da resistência à transferência de massa nas reações heterogêneas	--
<i>kind</i>	Tipo da reação (homogênea ou heterogênea)	--
<i>l</i>	Nível de tamanho de partícula	--
<i>LB</i>	Saída do leito	--
<i>m</i>	Tipo de partícula (1: Carbonáceos; 2: Absorventes; 3: Inertes)	--
<i>n</i>	Tipo de camada da partícula (1: Gás; 2: Inerte; 3: Núcleo)	--
<i>s</i>	Sólidos/líquidos	--
<i>se</i>	Sólido/líquido presente na fase emulsão	--
<i>z</i>	Posição no reator	--
<i>Y</i>	Relacionado com o arrasto de partículas	--

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dados da Oferta Interna de Energia brasileira em 2015.	1
Figura 2 – Razão de reservas comprovadas e produção de petróleo por região.....	2
Figura 3 – Distribuição das reservas de petróleo comprovadas em 1997, 2007 e 2017.....	2
Figura 4 – Piscina de borra oleosa de petróleo em um parque de estocagem.	3
Figura 5 – Visão geral dos métodos para tratamento da borra oleosa.....	6
Figura 6 – Classificação API	9
Figura 7 – Gaseificador de escala laboratorial	13
Figura 8 – Gaseificador e resfriador de gás de síntese da Shell	15
Figura 9 – Esquema do processo de gaseificação.	20
Figura 10 – Decomposição térmica da partícula: etapas de secagem, pirólise primária e pirólise secundária.....	23
Figura 11 – Gráfico da variação de β em função da temperatura.....	26
Figura 12 – Influência da pressão na composição do gás de síntese à 1000 °C.	27
Figura 13 – Influência da temperatura na composição do gás de síntese à 30 bar.....	28
Figura 14 – Diferentes tipos de leito.	29
Figura 15 – Principais tipos de gaseificadores.	30
Figura 16 – Esquema de um reator de leito fluidizado borbulhante.....	31
Figura 17 – Esquema simplificado de um gaseificador de fluxo de arraste.....	33
Figura 18 – Fotos de partículas de coque.....	37
Figura 19 – Ilustração que justifica a adoção do regime “ <i>plug-flow</i> ”.	39
Figura 20 - Modelos de partícula para reações heterogêneas gás-sólido/líquido.	47
Figura 21 – Interface gráfica do CeSFaMB TM para inserção dos parâmetros de convergência. .	55
Figura 22 – Diagrama simplificado do método de solução utilizado pelo programa CeSFaMB®.	60
Figura 23 – Desenho esquemático de um gaseificador de fluxo de arraste	63
Figura 24 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO ₂ , CO e O ₂	66
Figura 25 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H ₂ O, H ₂ e CH ₄ ...	66
Figura 26 – Perfis de temperatura no leito.	67
Figura 27 – Desenho esquemático de um gaseificador de escala laboratorial.	73
Figura 28 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO ₂ , CO e O ₂ – para $RE = 0,35$	80
Figura 29 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H ₂ O, H ₂ e CH ₄ – para $RE = 0,35$	81

Figura 30 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO ₂ , CO e O ₂ – para $RE = 0,41$	81
Figura 31 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H ₂ O, H ₂ e CH ₄ – para $RE = 0,41$	82
Figura 32 – Variação da fração volumétrica dos principais componentes no gaseificador em função da razão estequiométrica.	82
Figura 33 – Perfis de temperatura no leito para $RE = 0,35$	84
Figura 34 – Perfis de temperatura no leito para $RE = 0,41$	84
Figura 35 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO ₂ , CO e O ₂ – para $RE = 0,35$	89
Figura 36 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO ₂ , CO e O ₂ – para $RE = 0,38$	89
Figura 37 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO ₂ , CO e O ₂ – para $RE = 0,41$	90
Figura 38 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H ₂ O, H ₂ e CH ₄ – para $RE = 0,35$	90
Figura 39 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H ₂ O, H ₂ e CH ₄ – para $RE = 0,38$	91
Figura 40 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H ₂ O, H ₂ e CH ₄ – para $RE = 0,41$	91
Figura 41 – Variação da fração volumétrica dos principais componentes no gaseificador em função da razão estequiométrica.	92
Figura 42 – Perfis de temperatura no leito para $RE = 0,35$	93
Figura 43 – Perfis de temperatura no leito para $RE = 0,38$	94
Figura 44 – Perfis de temperatura no leito para $RE = 0,41$	94
Figura 45 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO ₂ , CO e O ₂	98
Figura 46 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H ₂ O, H ₂ e CH ₄ ...	98
Figura 47 – Perfis de temperatura no leito.	99
Figura 48 – Variação da fração volumétrica dos principais componentes no gaseificador em função da composição da borra.	101

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição típica de borra de petróleo.....	8
Tabela 2 – Composição da borra de petróleo	10
Tabela 3 - Composição do grupo de carbono na matéria orgânica da borra	11
Tabela 4 – Resumo e comparação dos métodos de descarte de borra.....	17
Tabela 5 – Benefício de Custo Estimado por Unidade da Refinaria sem e com integração de uma planta de gaseificação.....	18
Tabela 6 – Principais reações químicas no processo de gaseificação.	24
Tabela 7 – Composição do Orimulsion® em base mássica	62
Tabela 8 – Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por simulação.....	64
Tabela 9 – Parâmetros de Convergência	70
Tabela 10 – Propriedades da carga utilizada	75
Tabela 11 – Distribuição do tamanho de partícula do combustível	75
Tabela 12 – Condições ambientes	77
Tabela 13 – Resumo dos casos analisados.	79
Tabela 14 – Resultados obtidos para diferentes razões estequiométricas.	80
Tabela 15 – Valores de temperatura ao longo do gaseificador para cada caso.	85
Tabela 16 – Valores de temperatura inicial, final e máxima e valores de β para cada caso.	85
Tabela 17 – Composição da nova borra em base mássica	87
Tabela 18 – Resultados calculados para as três razões estequiométricas.....	87
Tabela 19 – Valores de temperatura ao longo do gaseificador para cada caso.	95
Tabela 20 – Valores de temperatura inicial, final e máxima e valores de β para cada caso.	95
Tabela 21 – Composição dos combustíveis considerados na análise em base mássica	97
Tabela 22 – Resultados obtidos para gaseificação de mistura de borras.....	97
Tabela 23 – Comparação entre os resultados para os diferentes casos de simulação.	100

1. INTRODUÇÃO

1.1. A Borra Oleosa de Petróleo no Mundo

Embora estejamos presenciando um crescimento considerável das fontes de energias renováveis mundo afora, é inegável que no Brasil a maior porcentagem da matriz energética venha do uso do petróleo.

Segundo o MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2017), no ano de 2015, a oferta interna de energia do petróleo e derivados junto com a do gás natural correspondeu a 51% do cenário brasileiro, conforme indicado na Figura 1. Este índice comprova que a economia nacional ainda se baseia principalmente no uso do petróleo como fonte energética.

ESPECIFICAÇÃO	mil tep		15/14 %	Estrutura %	
	2014	2015		2014	2015
NÃO-RENOVÁVEL	185.070	175.957	-4,9	60,6	58,8
PETRÓLEO E DERIVADOS	120.327	111.626	-7,2	39,4	37,3
GÁS NATURAL	41.373	40.971	-1,0	13,5	13,7
CARVÃO MINERAL E DERIVADOS	17.521	17.675	0,9	5,7	5,9
URÂNIO (U3O8) E DERIVADOS	4.036	3.855	-4,5	1,3	1,3
OUTRAS NÃO-RENOVÁVEIS(*)	1.814	1.830	0,9	0,6	0,6
RENOVÁVEL	120.446	123.255	2,3	39,4	41,2
HIDRÁULICA E ELETRICIDADE	35.019	33.897	-3,2	11,5	11,3
LENHA E CARVÃO VEGETAL	24.936	24.519	-1,7	8,2	8,2
DERIVADOS DA CANA-DE-AÇÚCAR	48.128	50.648	5,2	15,8	16,9
OUTRAS RENOVÁVEIS	12.363	14.191	14,8	4,0	4,7
TOTAL	305.516	299.211	-2,1	100,0	100,0
dos quais fósseis	181.034	172.101	-4,9	59,3	57,5

(*) Gás industrial de alto forno, aciaria, coqueria, enxofre e de refinaria

Figura 1 – Dados da Oferta Interna de Energia brasileira em 2015.

(Fonte: MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, 2017).

Um relatório recente da *British Petroleum* (2018) sobre a energia mundial revelou que o potencial da América do Sul para produzir petróleo aumentou significativamente nos últimos anos, parte devido à descoberta das novas reservas do Pré-Sal. Essas reservas garantiriam ao menos mais de 120 anos de produção do petróleo, considerando que nenhuma outra seja descoberta. Esses fatos estão ilustrados pelas Figuras 2 e 3.

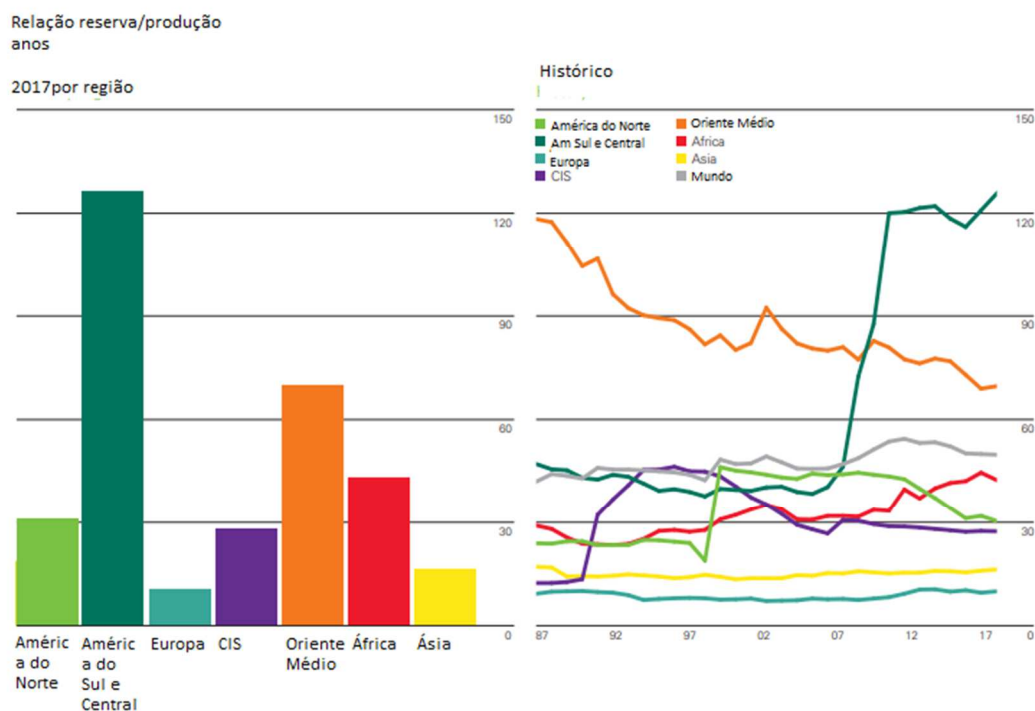


Figura 2 – Razão de reservas comprovadas e produção de petróleo por região.

(Fonte: Adaptado de BP, 2018).

Distribuição das reservas provadas em 1997, 2007 e 2017
Percentual



Figura 3 – Distribuição das reservas de petróleo comprovadas em 1997, 2007 e 2017.

(Fonte: Adaptado de BP, 2018).

Em virtude da alta oferta, a indústria petrolífera nacional continua se expandindo e aumentado sua produção. Contudo, durante os processos de extração, transporte, produção e armazenamento é gerado como subproduto um resíduo de petróleo, denominado borra. A borra é constituída basicamente de frações pesadas do petróleo que podem se acumular no fundo de equipamentos, como tanques e permutadores, ou até mesmo no tanque de navios petroleiros ou oleodutos, ou podem ser oriundas de etapas do processamento nas refinarias.

Conforme divulgado pela PETROBRAS (2017), em 2013 foram produzidos 2,1 milhões de barris de petróleo por dia e, de acordo com GUIMARÃES *et al.* (2016), estima-se que o volume de borra gerado sobre essa carga refinada seja em torno de 2.940 toneladas por dia. Já no ano de 2016, a PETROBRAS (2017) divulgou que sua produção total de petróleo e gás natural, com base no mês de novembro, foi de 2,78 milhões de barris de petróleo por dia, sendo 2,74 milhões produzidos no Brasil.

Se expandirmos a consideração feita por GUIMARÃES *et al.* (2016) podemos estimar que o volume de borra gerado no Brasil somente pela Petrobras subiu para 3.836 toneladas por dia. Este volume significativo de petróleo é descartado, com potenciais impactos econômicos e ambientais. Na Figura 4 é possível observar uma grande quantidade de borra, gerada em uma refinaria, aguardando uma destinação.



Figura 4 – Piscina de borra oleosa de petróleo em um parque de estocagem.

(Fonte: *BRILLIANT MIDDLE EAST COMMERCIAL BUSINESS*)

Para realizar a remoção da borra de petróleo gerada nas refinarias, é de praxe a subcontratação de empresas especializadas neste fim. Essas empresas têm a função de fazer a remoção da borra e levá-la até um local destinado ao seu descarte. É estimado que o gasto anual da Petrobras com transporte e armazenamento de rejeitos seja de US\$ 40 milhões, conforme publicado pela revista LUBES EM FOCO (2011).

Adicionalmente, o INEA pondera que o transporte da borra via caminhão gera um aumento do tráfego nas principais rodovias concomitantemente com o aumento da poluição, causada pelos gases de exaustão dos motores desses caminhões.

Após a remoção da borra existe ainda o problema do local do descarte, uma vez que a mesma é nociva ao meio ambiente. Segundo GUIMARÃES (2007) descarte inadequado da borra de petróleo pode causar grandes degradações ambientais como a contaminação do solo, do ar, da água e, conseqüentemente, da fauna e da flora, trazendo prejuízos econômicos e ambientais incalculáveis.

GUIMARÃES (2007) também pontua que os resíduos industriais são os maiores responsáveis pelas agressões fatais ao meio ambiente, sendo que os efeitos dos impactos ambientais advindos dos resíduos de derivados de petróleo repercutem na fauna e na flora por ação física (abafamento e redução da luminosidade), ambiental (alterando o pH, diminuindo o oxigênio dissolvido e a quantidade de alimento disponível) e tóxica (contaminação).

Além disso, MELO *et al.* (2013) destacam que a acumulação do resíduo no solo pode vir a contaminar os corpos hídricos adjacentes, provocando o assoreamento dos rios e lagos, mortandade de peixes e contaminação pela presença de metais pesados e substâncias tóxicas, comprometendo, inclusive, áreas de preservação ambiental.

HU *et al.* (2013) também destacam que, os solos contaminados pela borra oleosa podem ter deficiência de nutrientes, inibir a germinação de sementes, restringir o crescimento de plantas ou até mesmo levá-las à morte.

Contudo, foi somente no ano de 1979 que surgiu a primeira legislação brasileira para tratar da disposição dos resíduos sólidos. Até esta data, resíduos como a borra de petróleo eram dispostos em aterros ou tanques, praticamente de forma aleatória (MELO *et al.*, 2013).

Após a publicação da Portaria Minter nº 53 de 01 de março de 1979, que normatizava a disposição da borra, começaram a surgir técnicas de tratamento e descarte mais adequadas, que minimizavam os efeitos no meio ambiente. Todavia, no início dos anos 1980, a preocupação com o meio ambiente ainda não era tema de grandes discussões e, por isso, as empresas optavam por métodos pouco eficientes e de baixo custo, de forma a atender os requisitos normativos e dar um destino à borra.

Com o passar dos anos e com as discussões acerca do meio ambiente ganhando cada vez mais foco na sociedade, foi necessário olhar novamente para as técnicas de descarte da borra e os seus impactos no ambiente.

1.2. Tratamentos usuais para borra de petróleo

Visando solucionar o problema do tratamento e da disposição da borra oleosa, a indústria petrolífera tem dirigido seus esforços em busca de novas opções de descarte seguro e técnicas de reaproveitamento da mesma. Alguns dos descartes mais usuais são o tratamento biológico e incineração. Porém, segundo MELO *et al.* (2013), nenhuma tecnologia tem alcançado uma solução altamente satisfatória e eficaz do ponto de vista ambiental.

Em busca de novas soluções, tanto o aperfeiçoamento dos tratamentos convencionais como o dos alternativos vem sendo desenvolvidos, conforme ilustrado na *Figura 5*. Dentre essas, SILVA (2013) destaca: aterros industriais (*landfilling*), incineração; coprocessamento em fornos de clínquerização; plasma térmico; dessorção térmica; liquefação por micro-ondas; centrifugação; destilação destrutiva; conversão a baixa temperatura; incorporação em materiais cerâmicos e impermeabilizantes; encapsulamento; *landfarming*; biopilhas; e biorreatores.

HU *et al.* (2013) propõem uma discussão acerca da eficiência e custo benefício dos métodos desenvolvidos, onde concluem que uma única tecnologia não é capaz de satisfazer todos os requerimentos de reuso e descarte para todos os tipos de borras oleosas. Os tratamentos que se mostram mais promissores apresentam sérios problemas de custo de implantação ou tempo hábil para execução.

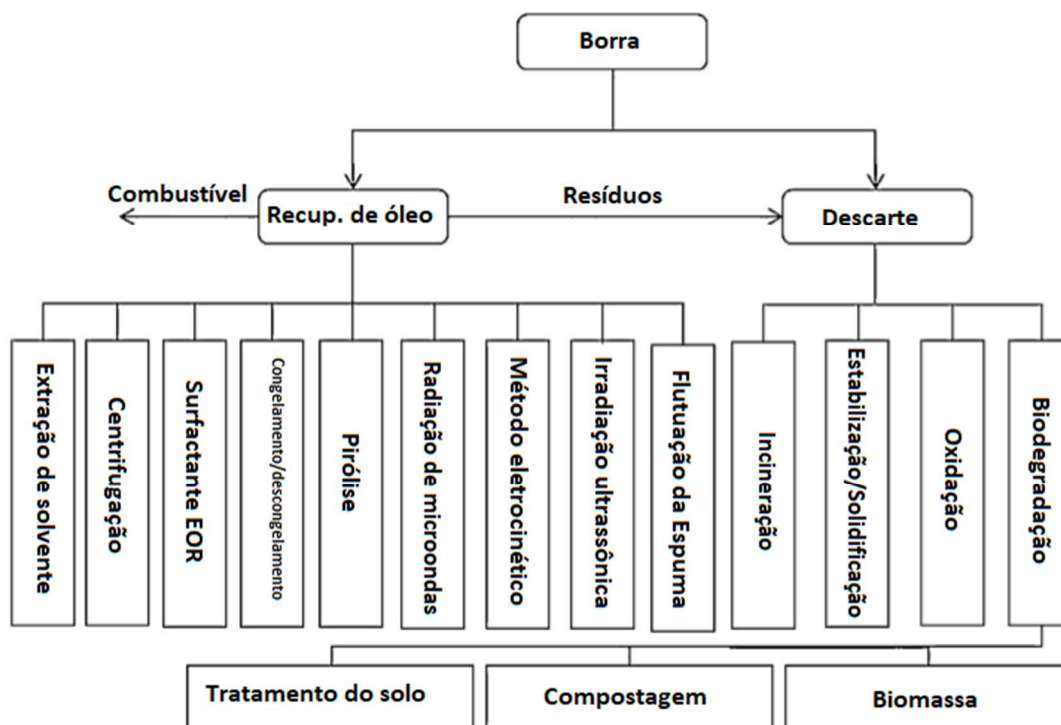


Figura 5 – Visão geral dos métodos para tratamento da borra oleosa.

(Fonte: HU *et al*, 2013)

Segundo SILVA (2013), a caracterização das borras oleosas, os custos operacionais e os impactos ambientais das tecnologias são variáveis importantes para a escolha da tecnologia que será aplicada no tratamento de borras oleosas geradas em uma refinaria de petróleo. De forma que ainda não foi desenvolvida uma única tecnologia capaz de tratar com eficiência qualquer tipo de resíduo.

No Brasil, a destinação da borra ainda é vista como um desafio. Em uma conversa com representantes do Instituto Estadual do Ambiente (INEA) verifiquei que existe uma refinaria no Rio de Janeiro com graves problemas de acúmulo de borra oleosa de petróleo. Por falta de opção, a borra gerada no refino é acumulada em grandes bacias de contenção abertas.

Este problema é agravado pela proximidade da refinaria com o centro urbano, dificultando a manipulação e transferência da borra. Devido ao crescimento desordenado e ocupação irregular da área vizinha à refinaria, não é possível fazer a transferência da borra pelas tubulações que foram construídas para esse fim e que hoje passam por baixo do terreno ocupado.

Além disso, por estar inserida em um local de grande movimentação, a remoção da borra via caminhão prejudica o trânsito local, que já está superdimensionado para as atuais vias de circulação municipais.

Adicionalmente, a borra é gerada em diferentes unidades da refinaria e acumulada por longos períodos nas bacias de contenção, de forma que existem variações na composição para diversos pontos da bacia. Essa grande diversidade na composição faz com que seja difícil encontrar uma solução capaz de lidar de forma eficiente com este subproduto.

Com o conhecimento dessa realidade, este trabalho busca oferecer soluções para problemas que enfrentados por indústrias do setor de óleo e gás, principalmente no Brasil. Desta forma, uma das tecnologias avaliadas, que soluciona não só o problema de destinação, mas também as dificuldades de transporte e remoção, é a gaseificação.

Pesquisas recentes indicam que a gaseificação vem se mostrando uma alternativa interessante para o reaproveitamento dos hidrocarbonetos presentes na borra, não só pela sua capacidade em trabalhar com borras de composição variada, como também pelo fato de seus produtos serem insumos para as refinarias.

Visando esse aspecto, o presente trabalho tem os seguintes objetivos:

- Avaliar o processo de gaseificação de borra oleosa de petróleo em gaseificadores de fluxo de arraste por meio de um modelo matemático unidimensional e permanente, utilizando o software CeSFaMB™;
- Comparar os resultados obtidos com resultados do experimento feito em laboratório;
- Determinar a influência de parâmetros como composição da borra e razão estequiométrica no comportamento e desempenho do gaseificador;
- Avaliar a possibilidade de utilizar mais de uma matéria-prima no processo de gaseificação.

2. BORRA OLEOSA DE PETRÓLEO

A borra oleosa, como previamente mencionado, é um resíduo de petróleo que pode ser gerado em diferentes etapas da indústria de petróleo (perfuração, produção, transporte, processamento e distribuição) e tem por característica uma alta viscosidade, o que lhe confere um aspecto pastoso e dificulta sua movimentação.

De forma geral, sua constituição básica pode ser definida como sendo óleo (30-50%), água (30-50%) e sólidos (10-12%), possuindo uma variada composição de elementos químicos (GUIMARÃES *et al*, 2016). Sua fase oleosa é composta basicamente de frações mais pesadas do petróleo (longas cadeias de carbono), sendo os mais comuns os compostos alcanos, cicloalcanos, benzeno, tolueno, xilenos, fenóis e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HPAs) (ANDRADE *et al*, 2014). A Tabela 1 apresenta a análise química de algumas amostras de borra, evidenciando a diversidade encontrada em suas composições.

Tabela 1 - Composição típica de borra de petróleo (Fonte: GUIMARÃES, 2007)

Amostra de Borra	1	2	3	4	5
Água (% p/p)	55,35	50,32	49,40	45,73	38,69
Óleo (% p/p)	36,02	42,88	43,60	47,84	55,40
Sedimento (% p/p)	7,67	6,64	7,10	5,87	6,62
Total	99,04	99,84	100,10	99,44	100,71

Uma vez que a composição da borra está condicionada ao tipo de petróleo do qual a mesma é oriunda e, ainda, ao tipo de processo no qual foi gerada, torna-se muito difícil prever ou determinar a composição da mesma com precisão. GUIMARÃES (2007) ressalta que essa variedade da composição torna o seu reaproveitamento extremamente difícil, além de conferir-lhe significativa recalcitrância.

Com base na Figura 6, observa-se que, quanto mais pesado for o petróleo, ou seja, quanto menor for seu grau API, mais pesados serão os componentes constituintes da borra e mais difícil será sua manipulação e/ou tratamento.

Em junho de 2017, o grau API médio do petróleo brasileiro foi de 26,8, sendo 34,4% da produção considerada óleo leve ($\geq 31^\circ$ API), 50,5% óleo médio ($\geq 22^\circ$ API e $< 31^\circ$ API) e 15,1% óleo pesado ($< 22^\circ$ API) (ANP, 2017). Em termos de geração de borra isso significa que, dentro do território nacional, temos três categorias distintas de petróleo que, mesmo submetidos aos mesmos processos de tratamento, irão gerar borras com características diferentes.

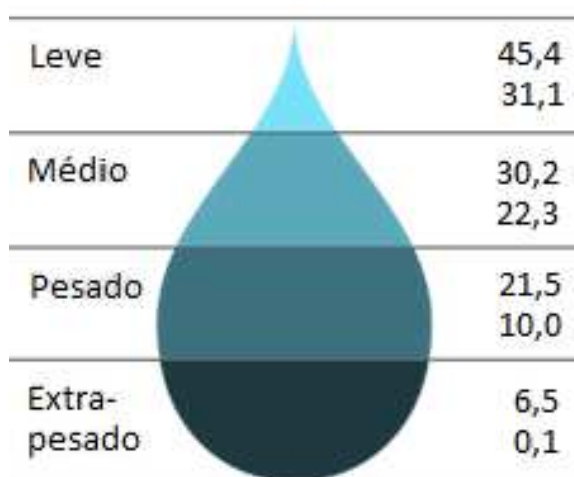


Figura 6 – Classificação API (Fonte: Universo Fóssil)

Na fase oleosa das borras de petróleo, estima-se que se encontrem cerca de 40 a 60% de hidrocarbonetos saturados, 25 a 40 % de aromáticos, 10 a 15% de resinas e 10 a 15% de asfaltenos (GUIMARÃES, 2007). Segundo o mesmo autor, nos compostos aromáticos, é muito frequente a presença de benzeno, parcialmente responsável pela inflamabilidade da borra de petróleo e sua consequente classificação como resíduo perigoso (Classe I), segundo a ABNT NBR 10004:2004.

Com relação ao ponto de extração, dependendo do poço de onde o petróleo é extraído, o mesmo pode vir com diferentes tipos de contaminantes. Alguns dos contaminantes mais comuns são compostos inorgânicos, espécies metálicas, óleos e graxas, microrganismos (bactérias e fungos), nutrientes (nitrogênio e fósforo),

hidrocarbonetos (benzeno, xileno e tolueno) e muitos outros compostos potencialmente tóxicos (MELO et al, 2013). Recentemente, com a exploração do pré-sal, o petróleo brasileiro vem sendo extraído de poços cada vez mais profundos e, em alguns casos, com altas concentrações de enxofre.

Durante os processos de refino do petróleo, os contaminantes presentes são separados e alguns são descartados juntamente com a borra. Nesse contexto, temos que a origem do petróleo vai determinar também os tipos de contaminantes que estarão presentes em suas borras.

Por último temos ainda os sólidos presentes na borra. Esses sólidos são, em sua maioria, areia (mistura de argila, sílica e óxidos) e sedimento de rocha que são arrastados junto com o petróleo durante sua extração do poço.

Devido a todos esses fatores, cada unidade de processamento de cada refinaria ou plataforma de petróleo produz sua borra de composição única, e, por isso, seria necessária uma análise laboratorial de amostragens para determinar a composição de cada borra.

Para ilustrar a diversidade de composições possíveis, VDOVENKO *et al.* (2015) analisaram diferentes amostras de borras de petróleo obtidas de um mesmo reservatório de uma refinaria, variando apenas a camada na qual cada amostra foi retirada. A camada mais superficial foi denominada PS1 e a mais profunda, PS5. Quanto mais profunda estiver a borra, menor seu conteúdo de água e maior sua concentração de componentes pesados, o que aumenta significativamente sua viscosidade. As Tabela 2 e

Tabela 3 apresentam os resultados obtidos para as diferentes amostras.

Tabela 2 – Composição da borra de petróleo (Fonte: VDOVENKO *et al*, 2015)

Composição da borra de petróleo	Número da Amostra				
	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5
Água (wt%)	2,5	38,7	26,9	12,6	6,1
Impurezas (wt%)	0,3	5,3	12,2	24,9	28,7
Matéria orgânica (wt%)	97,2	56,0	60,9	62,5	65,2

Tabela 3 - Composição do grupo de carbono na matéria orgânica da borra (Fonte: VDOVENKO *et al*, 2015)

Concentração da matéria orgânica por grupo de carbono	Número da Amostra				
	PS1	PS2	PS3	PS4	PS5
Hidrocarbonetos de parafina- naftaleno	18,2	17,4	17,8	19,2	22,3
Hidrocarbonetos aromáticos monocíclicos	22,8	20,5	21,7	18,4	15,2
Hidrocarbonetos aromáticos bicíclicos	27,8	27,8	21,5	19,2	14,4
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	26,3	28,2	30,2	31,7	34,9
Substâncias asfaltenas – Alcatrão	4,9	6,1	8,8	11,5	13,2

Estes resultados evidenciam a dificuldade de determinar uma composição padrão para a borra de petróleo, fazendo com que, para garantir um bom resultado no processo de gaseificação, é importante conhecer a composição do petróleo a ser manipulado bem como os processos aos quais ele estará submetido. Esse conhecimento ajudará a determinar o tipo de borra gerada e, conseqüentemente, a melhor maneira de trabalhá-la.

Um dos objetivos deste trabalho é mostrar que a metodologia proposta possui robustez e flexibilidade suficientes para lidar com diversos tipos de borra, não sendo necessária um conhecimento prévio de sua composição ou mesmo uma segregação de elementos.

3. GASEIFICAÇÃO

A gaseificação é um processo de conversão termoquímica da matéria-prima, sólida ou líquida, em um gás, denominado gás de síntese, com características combustíveis, através da oxidação parcial a temperaturas intermediárias. Esse gás obtido pode vir a ser utilizado na indústria química na confecção de outros produtos de maior valor agregado como, por exemplo, diesel, gasolina, metanol ou etanol, ou ainda, pode ser queimado para a produção de energia elétrica ou mecânica, em turbinas ou motores a gás, conforme explicado por CORTEZ *et al.* (2009).

3.1. A evolução da gaseificação

De acordo com BASU (2010), as primeiras ideias do processo de gaseificação começaram a ser desenvolvidas no final do século XVIII, em um processo conhecido como destilação seca, que consistia em aquecer um combustível em um reator com uma atmosfera isenta de oxigênio. Durante o século XIX, o carvão mineral foi a principal matéria-prima utilizada no processo de gaseificação, sendo o gás produzido utilizado, principalmente, na iluminação de casas e vias públicas e para o aquecimento.

Durante as duas guerras mundiais, principalmente a segunda, os gaseificadores de biomassa para a produção de eletricidade surgiram com força na Europa, Ásia, América Latina e Austrália, devido à escassez de petróleo. Porém, após esse período, com valor do barril de petróleo muito mais barato, essa tecnologia acabou estagnada, voltando a ganhar força apenas na década de 1970, quando começaram as incertezas com relação à disponibilidade e ao preço dos combustíveis fósseis a longo prazo (PEDRONI, 2015).

No final da década de 90, TAMAMUSHI *et al.* (1998) utilizaram as instalações de uma planta de ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC) para gaseificação de carvão, em Tóquio, para gaseificar óleo pesado. Após testes com diferentes razões de oxidante e combustível e presença de vapor, conclui-se que a gaseificação ocorreu de forma satisfatória.

Posteriormente, buscando avaliar a viabilidade econômica da implementação de gaseificadores de borras de petróleo em refinarias, FURIMSKY (1999) analisou o uso de gaseificadores integrados em diversas refinarias ao redor do mundo onde pode concluir

que a gaseificação não só reduz os impactos ambientais associados à eliminação de resíduos como também pode transformar esse subproduto em energia para planta, ou algum outro produto que poderá ser utilizado na própria refinaria, como por exemplo H_2 . Essa análise permitiu concluir que a implementação de gaseificadores combinados em refinarias pode trazer vantagens econômicas e ambientais.

Buscando aumentar a eficiência das plantas térmicas e promover a diversificação dos tipos de combustíveis, ASHIZAWA *et al.* (2005) analisaram o uso de um resíduo de óleo pesado em uma planta de ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC) existente, com um gaseificador de fluxo de arraste de escala laboratorial (Figura 7), e compararam os resultados obtidos com os outros de um modelo matemático, visando consolidar uma base de dados sólida para futuros projetos de gaseificadores de escala industrial.



Figura 7 – Gaseificador de escala laboratorial (Fonte: ASHIZAWA *et al.*, 2005)

DOMENICHINI *et al.* (2010) utilizaram informações de uma planta de ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC) existente para avaliar a possibilidade de uma planta alimentada com resíduos pesados de uma refinaria (borra oleosa), juntamente com uma seção de captura de CO₂, com intuito de produzir hidrogênio e utilizar a recuperação de calor para alimentar uma ou duas turbinas, gerando energia elétrica. Embora a seção de recuperação de calor tenha apresentado problemas, foi possível produzir hidrogênio com uma eficiência aceitável, com um custo compatível com o hidrogênio disponível no mercado.

Alguns anos mais tarde, AHMED *et al.* (2014) avaliaram o produto da gaseificação dos resíduos de refinarias com relação a sua energia e exergia. Para isso foi usado um gaseificador de ar ascendente, com a possibilidade de uma injeção secundária de ar, em um sistema adiabático a pressão atmosférica e condições ambientes. Os resultados obtidos mostram que os valores de eficiências do gás frio, energia e exergia aumentam até atingir um valor ótimo e que o uso de uma injeção secundária de ar também aumentou as eficiências.

Paralelo a esses acontecimentos, grandes empresas do ramo petrolífero já buscavam utilizar essas soluções em suas refinarias. Foi o caso da Shell que utilizou um ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC) em sua refinaria de Pernis, na Holanda, para produção de H₂ e geração de potência, esquematizado na Figura 8. O processo de gaseificação da Shell (SGP) começou a ser desenvolvido em 1950 e combina a gaseificação de resíduos de refinaria com reaproveitamento térmico e remoção de contaminantes (SHELL GLOBAL SOLUTIONS, 2014).

Nesta mesma linha, GHASSEMI *et al.* (2015) desenvolveram um modelo cinético para gaseificação de óleo extra-pesado, capaz de prever os parâmetros de performance por meio de um modelo de dimensão zero, estacionário, baseado na reação cinética global. Concluindo ainda que uma razão maior de equivalência é mais favorável para a conversão do carbono e craqueamento do alcatrão, embora reduza o poder calorífico do gás e a eficiência do gás frio.

Recentemente, MANDAL E CHOWDHURY (2016) conduziram um experimento visando obter hidrogênio com 99,9% de pureza por meio da gaseificação da borra de petróleo em um gaseificador de escala laboratorial, na presença de óxido de níquel e óxido de alumínio a uma temperatura de 773 K.



Figura 8 – Gaseificador e resfriador de gás de síntese da Shell (Fonte: HIGMAN E BURGT, 2008)

3.2. Vantagens da Gaseificação da Borra de Petróleo

Uma das soluções adotadas para o descarte da borra até poucos anos atrás era o acondicionamento em tanques, diques ou aterros, de forma praticamente aleatória, devido a inexistência de uma legislação ambiental mais específica. Porém, a partir de 1979, com o surgimento das primeiras normas e regulamentos nacionais começou a haver uma preocupação com uma disposição final mais adequada.

Uma das principais soluções adotadas na década de 80 foi a técnica de espalhamento dessas borras em grandes áreas (*landfarmings*), misturando-as com o solo, nutrientes (N, P, K) e calcário, facilitando, assim, sua degradação por organismos presentes no solo. Porém, conforme analisado por MELO *et al.* (2013), a progressiva saturação dos *landfarmings* e os problemas causados por chuvas, aeração e

homogeneização incorretas das misturas começaram a aumentar os riscos ambientais e, por conseguinte, impedir a expansão das refinarias.

Visando solucionar o problema do tratamento e da disposição da borra oleosa, a indústria petrolífera passou a aplicar outros tipos de tratamentos convencionais, como, por exemplo, tratamento biológico e incineração. Porém, ainda segundo MELO *et al.* (2013), nenhuma tecnologia tem alcançado uma solução altamente satisfatória e eficaz do ponto de vista ambiental.

A Tabela 4 mostra as principais vantagens e desvantagens dos métodos mais comuns de descarte da borra de petróleo, segundo a classificação de HU *et al.* (2013).

Além da possibilidade de utilizar como carga borra oleosa de diferentes composições, uma das grandes vantagens que a gaseificação apresenta quando comparada as demais tecnologias é a possibilidade de se obter produtos de alto valor agregado que podem até mesmo ser reutilizado em outros processos.

Esse fator é um grande diferencial, uma vez que as demais tecnologias estavam mais preocupadas em dar uma destinação à borra. Dessa forma, além de não ser necessário grandes áreas de terra, como em alguns dos casos analisados, é possível ter um retorno do investimento por meio de utilização dos produtos gerados em outras aplicações.

A fim de entender melhor o fenômeno de gaseificação de borra, a CRIEPI (*Central Institute of Electrical Power Industry*) construiu um gaseificador de escala laboratorial para combustível líquido, em 1999 (KIDOGUCHI *et al.*, 2002). A construção deste gaseificador permitiu que fossem desenvolvidos diversos estudos sobre os efeitos da gaseificação de óleos extrapesados, como os apresentados por KIDOGUCHI *et al.* (2002) e ASHIZAWA *et al.* (2005).

Tabela 4 – Resumo e comparação dos métodos de descarte de borra. (Fonte: Adaptado de HU *et al*, 2013)

Método	Vantagens	Limitações
Incineração	Rápida e completa remoção de hidrocarbonetos na borra oleosa. Energia térmica pode ser utilizada em outros processos.	Alto custo do equipamento e dos combustíveis auxiliares. Gases emitidos e os particulados necessitam de tratamento posterior. É necessário pré-tratamento da remoção de umidade. Incapaz de tratar metais pesados.
Estabilização / solidificação	Rápido e eficiente em encapsular os hidrocarbonetos em produtos estabilizados/sólidos. Baixo custo. Capaz de encapsular metais pesados na borra.	É necessário pré-tratamento da remoção de umidade. Os hidrocarbonetos não podem ser completamente removidos. Perda de energia reciclável. Os produtos estabilizados / solidificados exigem um gerenciamento adequado.
Oxidação	Rápida e completa remoção de hidrocarbonetos na borra oleosa. Relativamente insensível a perturbações externas.	Necessidade de grande quantidade de reagentes químicos. Alto custo e não é favorável ambientalmente. Perda de energia reciclável. Alto custo se o processo avançado de oxidação ocorreu. Efeito limitado nos metais pesados.
<i>Landfarming</i>	Baixo custo. Não necessita de muita manutenção. Grande capacidade de tratamento.	Processo muito lento. Os poluentes podem se acumular por aplicações repetidas. Problemas de emissão de componentes voláteis. Risco de poluição das águas subterrâneas. Ocupam uma grande área de terra.
Biopilha	Capacidade de tratamento relativamente alta. Processo mais rápido que o <i>landfarming</i> . Requer menos área. Funciona em regiões frias e diversos terrenos.	Alto custo. Menos capacidade de tratamento que o <i>landfarming</i> . Ainda requer uma área relativamente grande.

O experimento conduzido por MANDAL E CHOWDHURY (2016) mostrou que a implementação de uma planta de gaseificação de borra oleosa em uma refinaria não só é viável como economiza 22-37% do investimento em relação aos processos convencionais de fornecimento de hidrogénio.

Tabela 5 – Benefício de Custo Estimado por Unidade da Refinaria sem e com integração de uma planta de gaseificação.

(Fonte: Adaptado de PENROSE *et al*, 1999)

Unidades da Refinaria	Caso Não-Integrado	Caso Integrado
Destilação	US\$ 600 /bbl	US\$ 350 /bbl
Extração com solvente	US\$ 1.250 /bbl	US\$ 550 /bbl
Hidrotratamento	US\$ 1.500 / bbl	US\$ 1.000 / bbl
Hidrocraqueamento	US\$ 3.000 / bbl	US\$ 1.800 / bbl
Coqueamento	US\$ 4.000 / bbl	US\$ 3.000 / bbl

Um estudo feito por PENROSE *et al*. (1999) em uma refinaria que possui uma planta de gaseificação integrada concluiu que foram obtidas as seguintes vantagens após a implementação da planta de gaseificação:

- Aumento da flexibilidade do combustível;
- Aumento de lucratividade por meio da redução de custos operacionais;
- Redução geral das emissões atmosféricas;
- Aumento da confiabilidade e eficiência do suprimento de utilidades.

Com relação de custos operacionais, PENROSE *et al*. (1999) fizeram um levantamento de quanto pode ser economizado em cada unidade por meio da integração com uma planta de gaseificação. Os resultados obtidos do custo de cada unidade estão ilustrados na Tabela 5.

Essa redução de custo se dá uma vez que a geração, ou parte dela, de utilidades consumidas nessas unidades, como por exemplo vapor e hidrogênio, passa agora a ser feita pela planta integrada, utilizando como carga um combustível antes descartado, a borra oleosa.

3.3. O Processo

Durante o processo de gaseificação, o combustível interage com o agente gaseificador sofrendo várias transformações na sua composição e estrutura. Essas transformações podem ser frutos de fenômenos relacionados à temperatura em que se encontram ou fenômenos químicos ocasionados pelas reações entre as diferentes espécies.

Em função das diferentes características de cada transformação, diversos autores (BASU, 2010; GÓMEZ-BAREA E LECKNER, 2010; SOUZA-SANTOS, 2004) sugerem que o processo de gaseificação para qualquer combustível, sólido ou líquido, é desenvolvido em quatro etapas:

- Secagem;
- Pirólise (primária e secundária);
- Gaseificação do carbonizado;
- Combustão parcial dos voláteis e do carbonizado.

As etapas cuja transformação ocorre somente em função da temperatura são a secagem, a pirólise primária e parte da pirólise secundária. Já as transformações químicas ocorrem nas etapas de gaseificação, combustão parcial e parte da pirólise secundária, mediante reações químicas que podem ser entre gases, conhecidas como reações homogêneas, ou entre um gás e um sólido, conhecidas como reações heterogêneas (GÓMEZ-BAREA E LECKNER, 2010).

Todas as etapas ocorrem de forma simultânea no interior do gaseificador, conforme mostrado de forma esquemática na Figura 9. Abaixo será detalhado cada uma das etapas citadas.

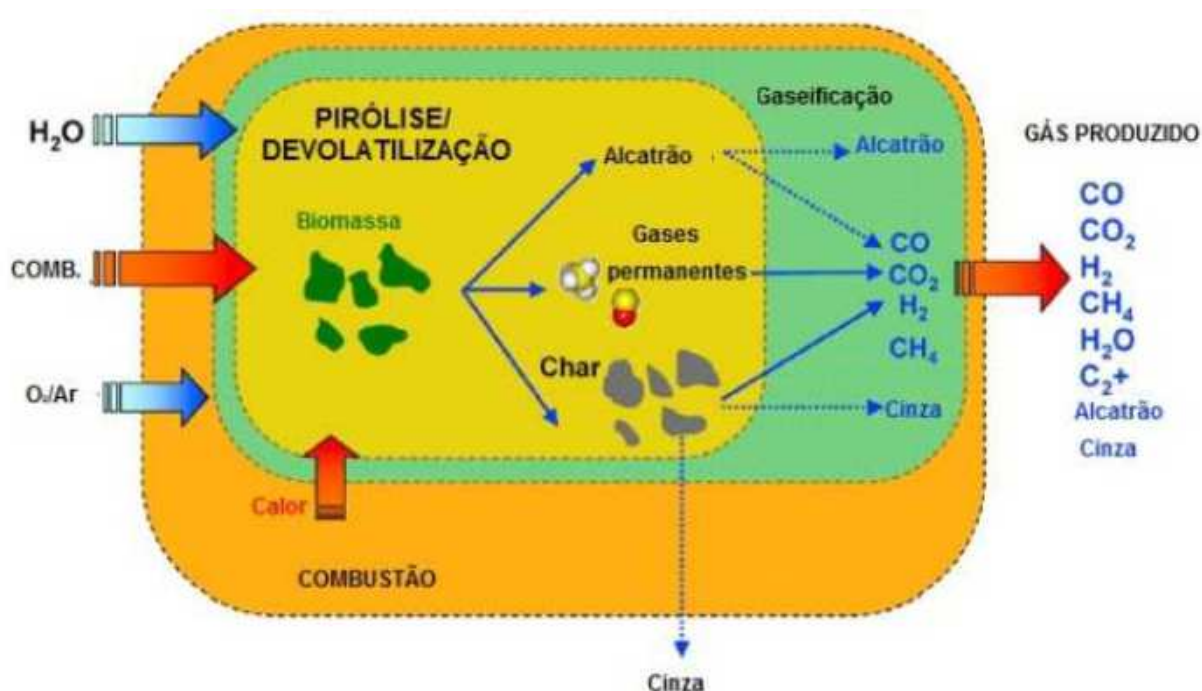


Figura 9 – Esquema do processo de gaseificação.

(Fonte: Adaptada de GÓMEZ-BAREA E LECKNER, 2010)

3.3.1. Secagem

Para iniciar o processo de gaseificação, é necessário remover toda a umidade que possa estar contida na matéria prima, que, dependendo de sua origem, pode chegar até a 90%. Desta forma, é necessário atingir altas temperaturas no interior do equipamento.

O processo de secagem pode ser esquematizado conforme Equação 1.



Essa etapa se torna fundamental para avaliar a viabilidade econômica do processo, uma vez que para vaporizar um quilograma de água é necessária uma energia mínima de 2260 kJ, que não pode ser recuperada (BASU, 2010).

Segundo o mesmo autor, a umidade presente na matéria prima pode ser classificada de duas formas, de acordo com a sua localização. A umidade inerente ou de equilíbrio é aquela que se encontra dentro da estrutura da partícula e, por conseguinte, não pode ser retirada previamente à gaseificação da matéria prima. Já a umidade livre ou externa é aquela na qual a água encontra-se na superfície da partícula, o que permite sua remoção em um processo de pré-secagem.

3.3.2. Pirólise

Após a etapa de secagem, inicia-se a etapa de pirólise, também conhecida como desvolatilização, que é a decomposição termoquímica do combustível em moléculas menores (condensáveis ou não condensáveis). A pirólise ocorre em um ambiente com ausência de oxigênio ou com quantidades muito pequenas, para permitir uma combustão parcial visando obter a energia necessária para o processo.

Segundo SOUZA-SANTOS (2004), os principais produtos desta etapa são:

- Gases leves (entre eles: H_2 , CO , CO_2 , H_2O , CH_4);
- Alcatrão (um composto de moléculas orgânicas e inorgânicas relativamente pesadas);
- Carbonizado (o resíduo sólido remanescente).

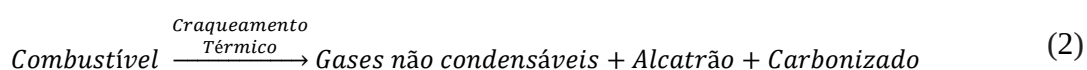
Os gases leves são oriundos da quebra de moléculas complexas do combustível em moléculas mais simples, enquanto o alcatrão é resultante da mistura de muitos hidrocarbonetos condensáveis, aromáticos e poliaromáticos, sendo um produto altamente viscoso.

Por ser um produto capaz de condensar em zonas de baixa temperatura, o alcatrão pode ser nocivo ao processo uma vez que existe o risco de entupimento do gaseificador ou também de arraste do mesmo junto à corrente de gás de síntese, na forma de aerossol, diminuindo a aplicabilidade deste gás em outros equipamentos. Portanto, é desejável reduzir a quantidade de alcatrão no produto do processo de gaseificação.

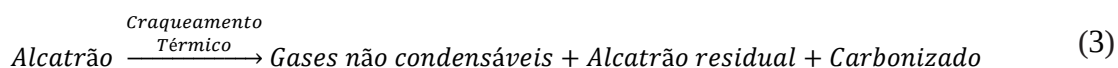
O produto sólido do processo de pirólise é chamado de carbonizado e é composto, principalmente, por carbono, embora contenha também pequenas quantidades de oxigênio, hidrogênio e outras espécies como enxofre.

O processo de pirólise pode ser dividido em duas etapas, a pirólise primária e a pirólise secundária.

A pirólise primária se inicia após o processo de secagem onde as altas temperaturas promovem uma quebra nas moléculas do combustível transformando-as em voláteis (água, alcatrão, gases não condensáveis) e carbonizado, conforme indicado na Equação 2. Essa etapa ocorre em temperaturas inferiores a 500 °C, aproximadamente.



Na pirólise secundária, a reação mais significativa é a do alcatrão formado na etapa anterior que sofre um craqueamento térmico, também conhecido como reforma do alcatrão, onde será decomposto em gases de baixo peso molecular e carbonizado, indicado na Equação 3. Dependendo do agente gaseificador utilizado, a reforma do alcatrão pode acontecer com H₂O ou com CO₂. Ao contrário da etapa anterior, essa etapa ocorre em temperaturas mais elevadas, podendo atingir valores próximos a 900 °C.



A Figura 10 ilustra o processo de secagem seguido pelas etapas de pirólise primária e secundária.

A pirólise pode ser classificada quanto à taxa de aquecimento. Segundo BASU (2010), a pirólise é considerada lenta se o tempo necessário para aquecer o combustível é muito maior que o tempo de reação e, de forma inversa, a pirólise é considerada rápida se o tempo de aquecimento for menor que o tempo de reação.

SOUZA-SANTOS (2004) pontua que, se a taxa de aquecimento é rápida, os voláteis não se acumulam em torno da partícula, pois a pirólise e a gaseificação ocorrem simultaneamente. Esse fato favorece a pirólise secundária e, conseqüentemente, produz um gás mais limpo que o produzido em pirólise lenta. Por esta razão, equipamentos que permitem altas taxas de transferência de calor produzem produtos mais limpos, que é o caso do reator de fluxo de arrasto, utilizado no estudo do presente trabalho.

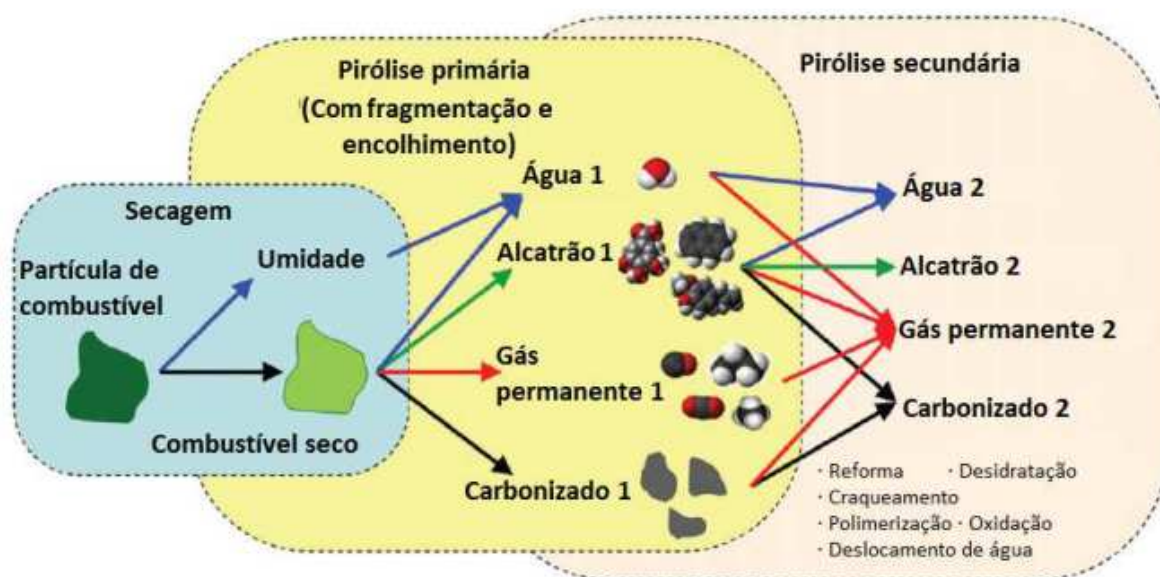


Figura 10 – Decomposição térmica da partícula: etapas de secagem, pirólise primária e pirólise secundária.

(Fonte: Adaptado de NEVES *et al.*, 2011)

3.3.3. Gaseificação

A etapa de gaseificação é definida como sendo aquela onde ocorrem as reações entre o carbonizado (produto sólido da pirólise do combustível) e os gases presentes na corrente de gás, chamada de agente gaseificador, para produzir um gás de síntese. O gás de síntese gerado poderá ser utilizado como fonte de energia térmica ou como matéria prima para outros processos.

O agente gaseificador pode ser uma corrente de oxigênio, ar ou vapor de água. Contudo, conforme salientado por BASU (2010), a quantidade de oxidante inserida no processo deve ser menor do que aquela correspondente ao valor estequiométrico para uma oxidação completa, geralmente, entre 20% e 35% (SOUZA-SANTOS, 2004). A queima pobre em oxidante proporciona, obviamente, que o gás de síntese contenha componentes combustíveis em sua composição.

A Tabela 6 mostra as principais reações homogêneas e heterogêneas que ocorrem na gaseificação da borra, juntamente com os respectivos calores de reação.

Tabela 6 – Principais reações químicas no processo de gaseificação.

(Fonte: Adaptado de GÓMEZ-BAREA E LECKNER, 2010)

Estequiometria	Calor de Reação (kJ/mol)	
Gaseificação do Carbonizado		
$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+173	(R.1)
$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+131	(R.2)
$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-75	(R.3)
Reações Homogêneas		
$CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$	-283	(R.4)
$H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$	-242	(R.5)
$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + H_2O$	-803	(R.6)
$CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	-41	(R.7)
Combustão do Carbonizado		
$C + O_2 \rightarrow CO_2$	-394	(R.8)
$C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$	-111	(R.9)

Muitos combustíveis possuem outros elementos além do carbono, hidrogênio e oxigênio mencionados nas equações acima. O enxofre, por exemplo, é convertido em H_2S e COS e o nitrogênio em N_2 , NH_3 e HCN . Contudo, a quantidade desses elementos no combustível é geralmente tão pequena que possuem um efeito desprezível nos principais componentes do gás de síntese e, por isso, não são levadas em consideração as reações envolvendo estes elementos.

3.3.4. Combustão parcial dos voláteis e do carbonizado

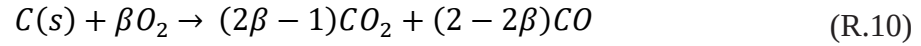
Algumas das principais reações que ocorrem durante o processo de gaseificação são endotérmicas, como pode ser observado nas reações R.1 e R.2 da

Tabela 6. Para que essas etapas endotérmicas de secagem, pirólise e gaseificação possam ocorrer, é necessário que existam reações exotérmicas dentro do gaseificador. Desta forma, certa quantidade de reações de combustão é permitida para suprir a energia necessária das demais etapas.

A reação de combustão completa do carbonizado (R.8) libera uma maior quantidade de energia, porém a reação de combustão parcial com oxigênio (R.9) produz

monóxido de carbono (CO), que é um gás combustível interessante para o processo pois participa do processo de formação de gás hidrogênio, utilizado nas refinarias. Quando o material carbonizado está em contato com o oxigênio pode-se produzir qualquer das duas reações, dependendo da temperatura.

De acordo com SOUZA-SANTOS (2004), a predominância entre a combustão completa ou parcial pode ser determinada pelas seguintes relações:



O coeficiente de distribuição β é dado por:

$$\beta = \frac{2 + \beta'}{2 + 2\beta'} \quad (4)$$

onde

$$\beta' = 2500 \exp\left(-\frac{6240}{T}\right) \quad (5)$$

sendo T medido em Kelvin.

A variação de β com a temperatura é representada na Figura 11. Nota-se um comportamento assintótico para valores de $T > 1500$ K, tendendo a $\beta = 0,5$.

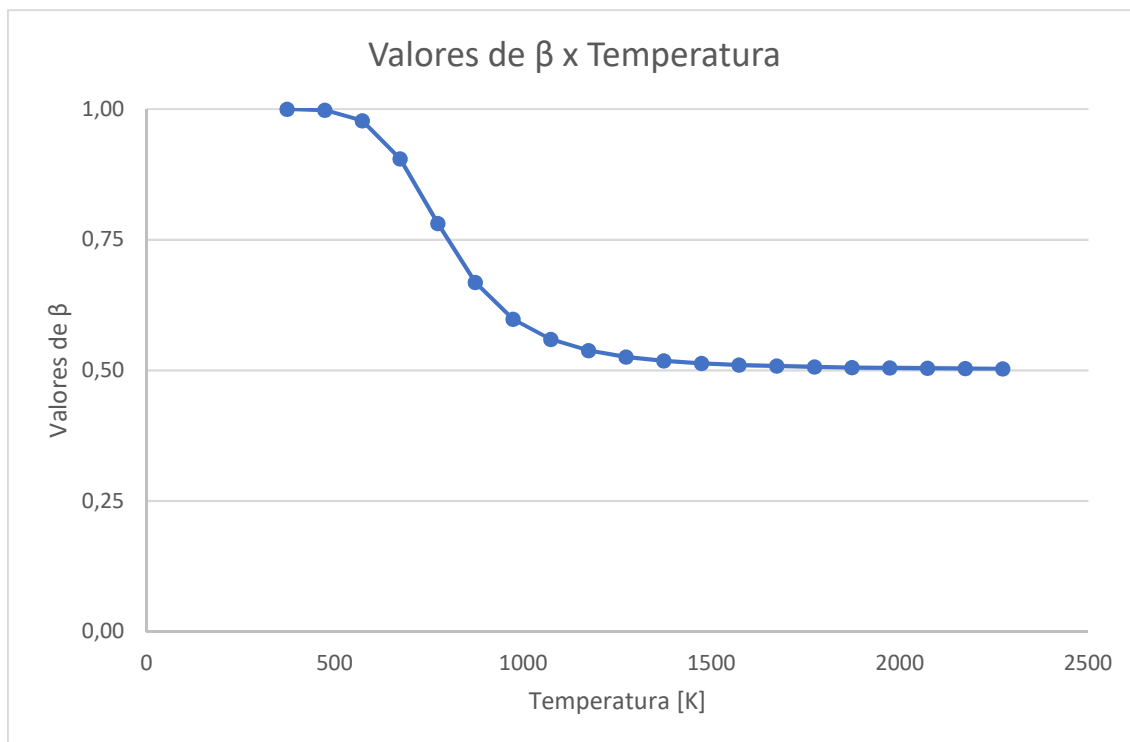


Figura 11 – Gráfico da variação de β em função da temperatura.

No processo de gaseificação da borra, onde as temperaturas são mais elevadas, o coeficiente β se aproxima de 0,5. Nesse contexto a reação (R.10) se aproxima da reação (R.9), Tabela 6, indicando a predominância das reações de combustão parcial.

3.4. Influência de outras variáveis

Algumas variáveis no processo de gaseificação, como pressão e temperatura, influenciam diretamente no comportamento da gaseificação, favorecendo ou não o acontecimento de determinadas reações químicas. Ou seja, a composição final do gás de síntese está intrinsecamente ligada a estes dois parâmetros.

3.4.1. Efeito da Pressão

Segundo HIGMAN E BURGT (2008), existe uma vantagem considerável em gaseificar sob pressão, de forma que praticamente todos os processos modernos operam a pressões de pelo menos 10 bar, podendo chegar até 100 bar.

As razões para isso são: a economia de energia na compressão do gás de síntese, uma vez que a energia requerida para comprimir o gás de síntese é significativamente maior do que a necessária para comprimir os produtos da alimentação; e a redução no tamanho dos equipamentos envolvidos, uma vez que as vazões volumétricas serão menores.

Contudo, um aumento de pressão provoca uma mudança na composição do gás de síntese. Na Figura 12 é possível observar que, conforme a pressão aumenta, as concentrações de CH_4 e CO_2 também aumentam, enquanto as concentrações de H_2 e CO diminuem. Esse fenômeno faz com que o gás de síntese tenha um maior poder calorífico, devido à maior concentração de metano.

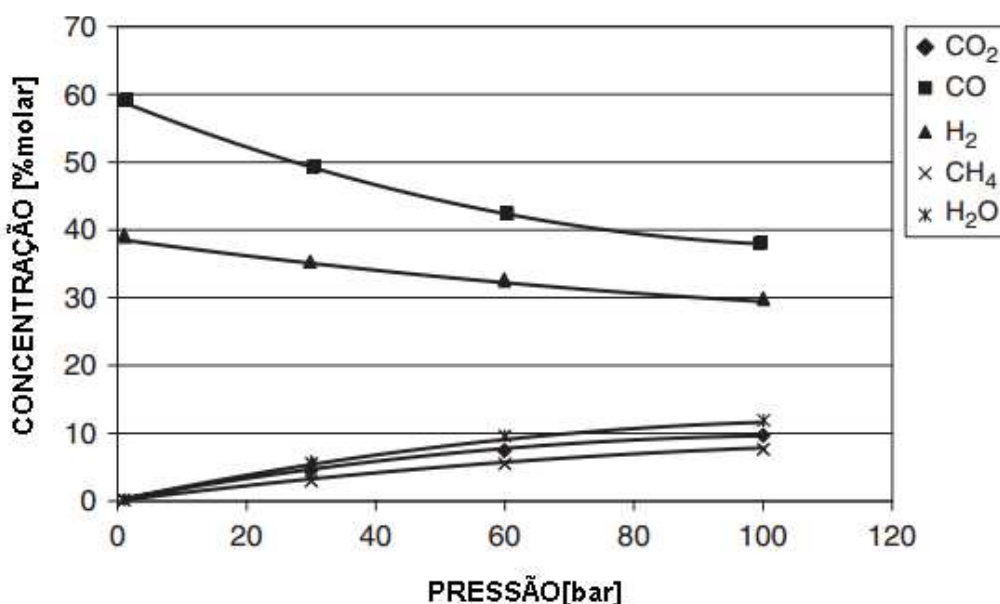


Figura 12 – Influência da pressão na composição do gás de síntese à 1000 °C.

(Fonte: Adaptado de HIGMAN E BURGT, 2008)

Adicionalmente, a redução dos teores de CO reduz a toxicidade do gás de síntese, com benefícios para a segurança dos operadores. A redução do teor de H_2 tem o benefício de reduzir a faixa de inflamabilidade do produto, o que também é benéfico sobre a ótica de segurança operacional.

3.4.2. Efeitos da Temperatura

A temperatura utilizada no processo de gaseificação é geralmente selecionada com base nas propriedades da cinza (i.e. abaixo do ponto de amolecimento da cinza para gaseificadores de leito móvel ou fluidizado e acima do ponto de derretimento para gaseificadores de fluxo de arraste). Contudo, gaseificar a temperaturas muito altas aumentará o consumo de oxigênio e reduzirá a eficiência do processo (HIGMAN E BURGT, 2008).

Considerando que a temperatura também afeta diretamente as reações químicas, para se obter um gás de síntese com baixo teor de metano é desejável que os gaseificadores operem com temperaturas relativamente altas. Para gaseificadores modernos, que operam a pressão de 30 bar ou mais, são requeridas temperaturas superiores à 1300°C. A Figura 13 ilustra o comportamento da composição do gás de síntese, que se torna mais rico em CO com o aumento de temperatura, o que também pode ser visto pela reação (R10) e Figura 11.

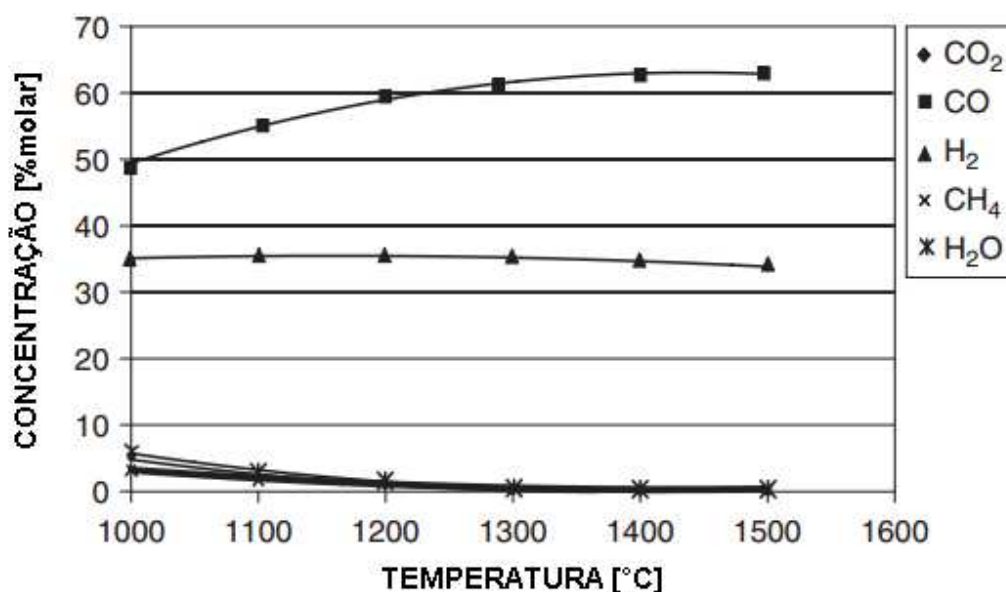


Figura 13 – Influência da temperatura na composição do gás de síntese à 30 bar.

(Fonte: Adaptado de HIGMAN E BURGT, 2008)

4. TIPOS DE GASEIFICADORES

Atualmente, encontra-se disponível no mercado uma grande variedade de gaseificadores (Figura 15) que, segundo CORTEZ (2009), podem ser classificados por diferentes fatores, como, por exemplo, o poder calorífico do gás produzido, o tipo de agente gaseificador, a pressão de trabalho, etc.

Porém, para maioria dos autores (BASU, 2010; SOUZA-SANTOS, 2004), a classificação dos gaseificadores é feita de acordo com as características do seu leito, podendo dividi-los da seguinte forma:

- Leito fixo ou Leito móvel;
- Leito fluidizado borbulhante ou circulante;
- Fluxo de arraste.

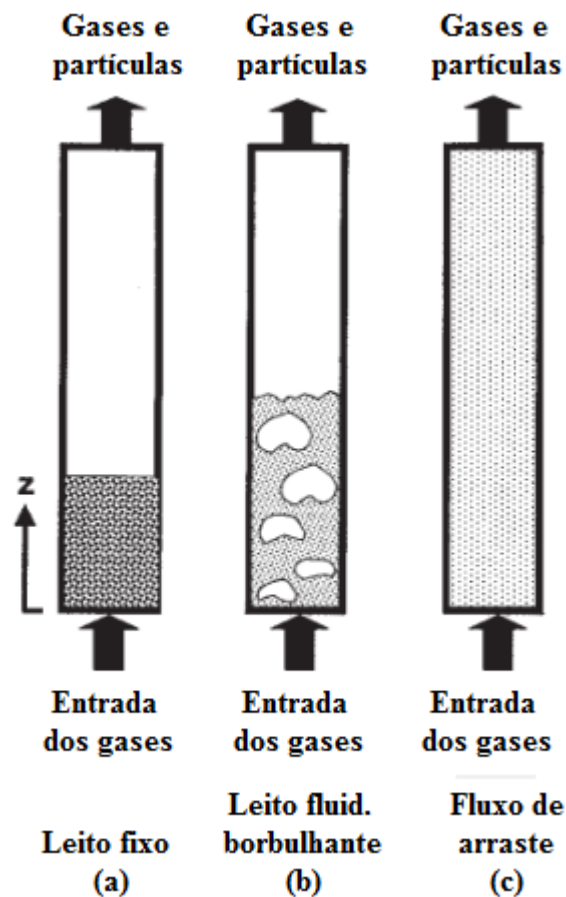


Figura 14 – Diferentes tipos de leito.

(Fonte: Adaptado de SOUZA-SANTOS, 2004)

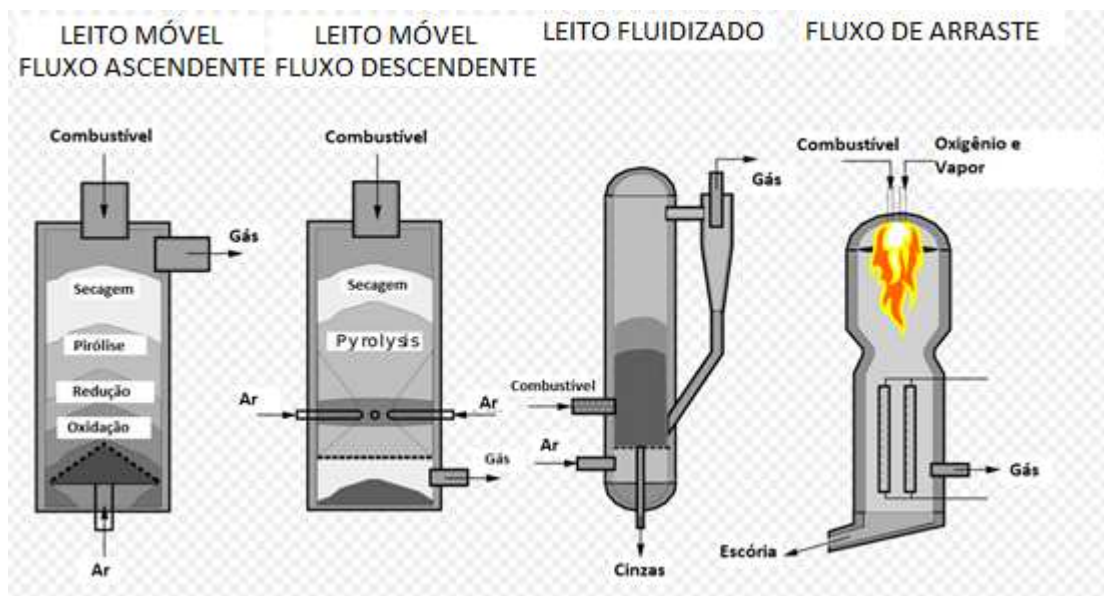


Figura 15 – Principais tipos de gaseificadores.

(Fonte: Adaptado de WIKIPEDIA, 2019)

4.1. Gaseificadores de leito fixo ou leito móvel

De acordo com SOUZA-SANTOS (2004), um jeito simples e preciso de diferenciar os tipos de leito é através da velocidade superficial do fluido e da queda de pressão no leito, conforme ilustrado na Figura 14.

Sendo assim, em leitos cuja velocidade superficial é relativamente baixa, o gás que percorre o leito através das partículas não é capaz de provocar um movimento nas mesmas. Nessa situação, a queda de pressão do gás aumenta quase que linearmente com o aumento da velocidade superficial do gás. As unidades que operam nessas circunstâncias são chamadas de equipamentos de leito fixo ou leito móvel.

Caso as partículas se mantenham fixas na mesma posição, o equipamento é chamado de reator de leito fixo. Porém, se as partículas podem se mexer sem se separarem uma das outras, o processo é classificado como leito móvel.

As grandes vantagens desse tipo de gaseificador, segundo PEDRONI (2015), são o baixo custo, devido sua baixa complexidade construtiva, e sua capacidade de queimar cerca de 99 a 99,9% do alcatrão liberado pelo combustível.

Em contrapartida, ele não é capaz de operar com combustíveis cuja umidade esteja acima de 30%, limitando seu uso, e possui também uma restrição no tamanho das

partículas, que precisam estar entre 2 a 50 mm. Devido suas limitações, esse tipo de reator não é adequado para operar com resíduos de refinaria, ou seja, borra oleosa de petróleo (FURIMSKY, 1999).

4.2. Reatores de leito fluidizado borbulhante

Os equipamentos de leito fluidizado podem ser divididos em reatores de leito fluidizado borbulhante e leito fluidizado circulante. Neste processo, a velocidade do gás que atravessa o leito é suficiente para promover a separação das partículas.

Esses reatores podem ser divididos em duas principais regiões: o leito e o *freeboard*, esquematizadas na Figura 16. O leito é a região onde se iniciam as reações de gaseificação, já o *freeboard* é a região onde o gás que deixa o leito é separado de partículas que possam ter sido carregadas e estabilizado para, enfim, deixar o equipamento.

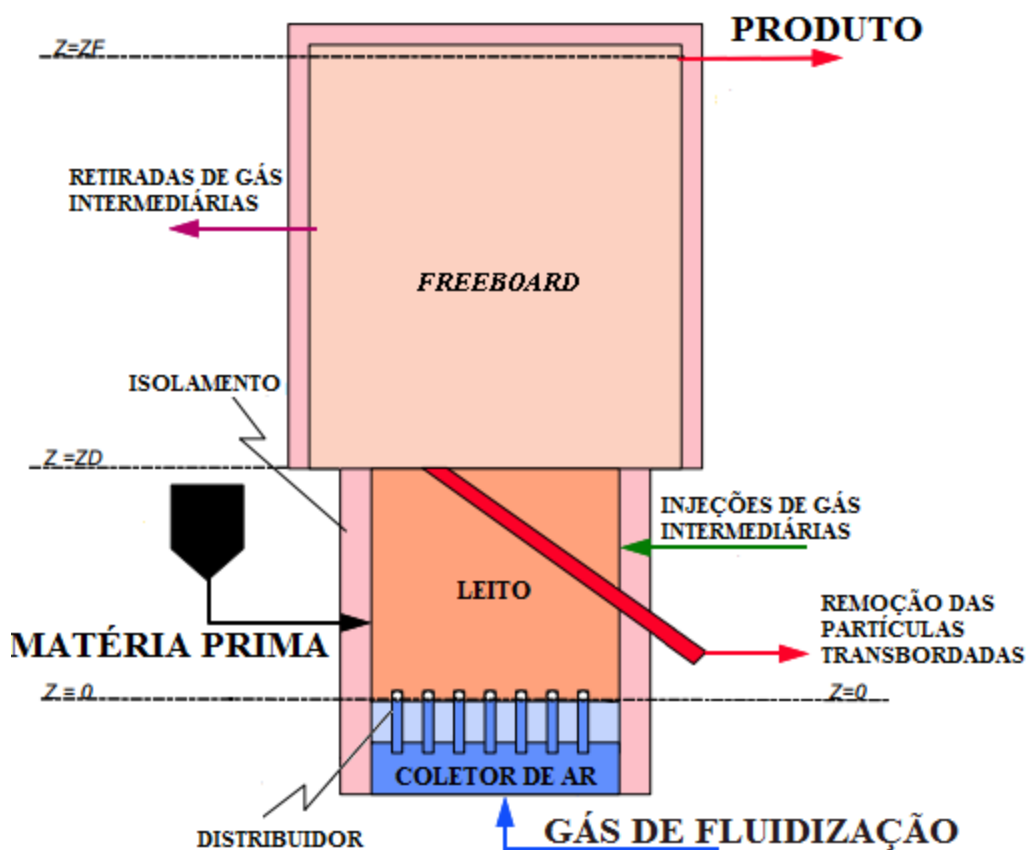


Figura 16 – Esquema de um reator de leito fluidizado borbulhante

(Fonte: Adaptado de SOUZA-SANTOS, 2016)

De acordo com FURIMSKY (1999), o maior problema dos sistemas de leito fluidizado é a quantidade relativamente baixa de carbono convertido e o carregamento de partículas finas no gás de síntese. Normalmente essas partículas carregadas possuem um alto teor de carbono e, por isso, precisam ser coletadas e recicladas para o reator.

Além disso, o tamanho médio de partícula requerido na carga (aproximadamente 8 mm) excede o normalmente encontrado na borra de petróleo.

4.3. Gaseificadores de fluxo de arraste

No caso dos gaseificadores de fluxo de arraste, as partículas da matéria prima possuem massa específica relativamente baixa, ou são muito pequenas, de forma que, quando fluidizadas, ficam mantidas em suspensão enquanto reagem com gás oxidante (SOUZA-SANTOS, 2004). Neste caso, o processo é denominado como fluxo de arraste (ou processo de transporte pneumático).

Esse tipo de gaseificador tem como vantagem a capacidade de operar com quase qualquer tipo de combustível, além de produzir um gás de síntese livre de alcatrão. Porém tem como limitação o tamanho de partícula do combustível, que deve ser de aproximadamente 100 μm (PEDRONI, 2015) para garantir uma mistura eficiente e uma alta taxa de conversão de carbono. Esse requisito geralmente é obtido mediante a pulverização da carga na entrada do gaseificador.

De acordo com ZHU E FREY (2010), os gaseificadores de fluxo de arraste, em sua maioria, utilizam oxigênio como agente oxidante e operam a temperaturas elevadas para garantir uma taxa de conversão de carbono razoável. Para manter altas temperaturas (aproximadamente 1250 – 1600 °C), a razão de oxigênio para combustível é maior do que em outros tipos de gaseificador. Em altas temperaturas de operação, apenas uma pequena quantia de metano é produzida e a concentração de outros hidrocarbonetos no gás de síntese é desprezível.

Esses gaseificadores podem possuir dois tipos de alimentação: carga seca ou do tipo “lama”. Os gaseificadores que operam com alimentação tipo “lama” possuem maior pressão de operação, pois podem utilizar bombas para fazer a alimentação da carga, o que resulta em maior capacidade de produção de gás de síntese. Por outro lado, a água contida

na mistura precisa ser evaporada e aquecida até a temperatura de operação, o que prejudica a eficiência do processo.

Ainda segundo ZHU E FREY (2010), os gaseificadores de fluxo de arraste podem ser projetados com um único estágio, como os utilizados pela General Electric (antiga Texaco) ou de dois estágios, como os projetados pela Conoco-Phillips E-Gas. Nos gaseificadores de um único estágio, a matéria prima e o gás oxidante são introduzidos no topo do gaseificador e o gás de síntese gerado, rico em H_2 e CO deixa o gaseificador pelo fundo, como exemplificado na Figura 17.

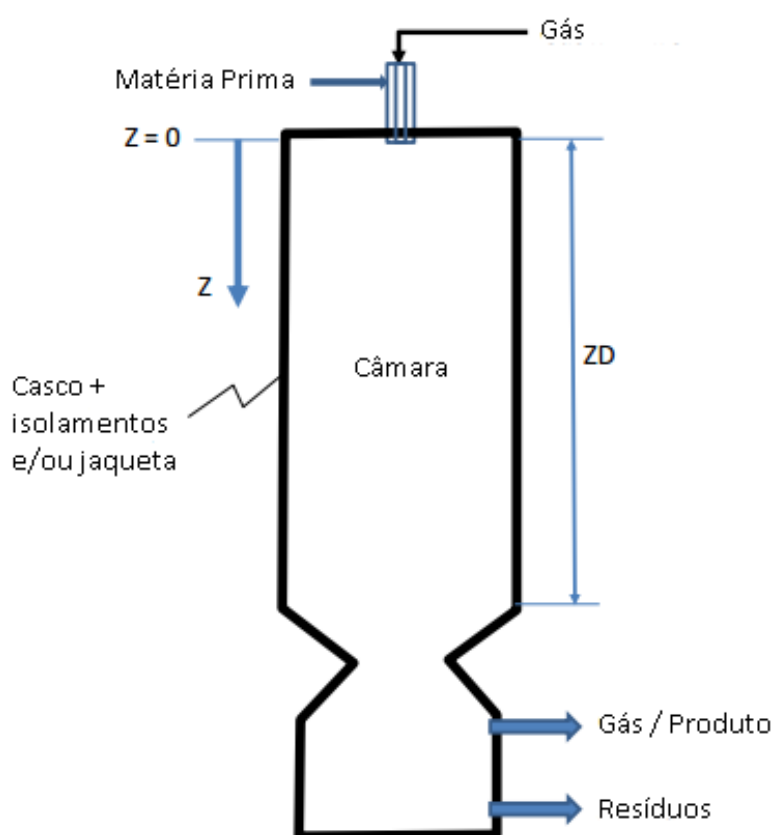


Figura 17 – Esquema simplificado de um gaseificador de fluxo de arraste
(Fonte: Adaptado de SOUZA-SANTOS, 2019)

No gaseificador de dois estágios, a matéria prima é dividida em duas partes. A primeira parte é injetada junto com o gás oxidante no primeiro estágio e a segunda é injetada no segundo estágio. O gás de síntese quente do primeiro estágio provê calor para as reações endotérmicas do segundo estágio. Neste tipo de gaseificador, o gás de síntese

possui teor de metano relativamente alto e com maior poder calorífico do que aquele produzido no gaseificador de único estágio.

Uma desvantagem dos gaseificadores de fluxo de arraste é o reduzido tempo de residência da partícula, fazendo com seja necessária temperatura elevada no reator a fim de se obter uma boa conversão do combustível. Visando manter a temperatura elevada para promover as reações desejadas, pode-se aquecer o “tubo” do gaseificador, por meio de jaquetas por exemplo, pré-aquecer a carga, ou até mesmo combinar os dois métodos. Esse fato, contudo, provoca aumento no custo da operação.

Em função da sua capacidade de operar com qualquer fluido e considerando que a matéria-prima a ser utilizada neste trabalho é de fácil pulverização, o gaseificador de fluxo de arraste de um estágio se mostrou ideal para o presente estudo. Além disso, o fato do gás produzido ser livre de alcatrão facilita o reaproveitamento do mesmo nas facilidades de uma refinaria.

5. MODELAGEM MATEMÁTICA DA GASEIFICAÇÃO

A fim de modelar os fenômenos que ocorrem no gaseificador de fluxo de arraste, alguns parâmetros devem ser estabelecidos. Fatores como a condição de escoamento, conservação de massa e energia e tipos de reações que ocorrem são essenciais para definição do modelo a ser adotado buscando resultados que se aproximem ao máximo dos casos reais.

5.1. Condição de Entranhamento

Para definição do comportamento do escoamento no interior do gaseificador, deve-se primeiramente compreender o processo de arraste, ou entranhamento, das partículas. As reações de gaseificação ocorrem em uma nuvem densa de partículas muito finas e, para garantir a formação dessa nuvem, é necessário que alguns parâmetros como o gás de oxidação, a velocidade mínima de transporte pneumático, o tamanho e forma da partícula sejam estabelecidos.

5.1.1. Velocidade Terminal da Partícula

Do ponto de vista do comportamento físico, o transporte pneumático ocorre quando a velocidade terminal de todas as partículas é menor do que a velocidade superficial do gás. Desta forma, o primeiro parâmetro que deve ser avaliado é a velocidade terminal da partícula ($U_{T,av}$), uma vez que ele determinará se a condição de entranhamento foi atingida.

De acordo com SOUZA-SANTOS (2004), a velocidade terminal de uma partícula aproximadamente esférica de diâmetro d_p pode ser calculada de forma iterativa em função do Número de Reynolds, utilizando as seguintes equações:

$$U_T = \frac{gd_p^2(\rho_p - \rho_G)}{18\mu_G} \quad (6)$$

para $N_{Re} \leq 2$.

$$U_T = \left[\frac{g d_p^{1,6} (\rho_p - \rho_G)}{13,9 \rho_G^{0,4} \mu_G^{0,6}} \right]^{0,71} \quad (7)$$

para $2 < N_{Re} \leq 500$.

E

$$U_T = \left[\frac{3,03 g d_p (\rho_p - \rho_G)}{\rho_G} \right]^{0,5} \quad (8)$$

para $N_{Re} > 500$.

Sendo o Número de Reynolds (N_{Re}) dado por:

$$N_{Re} = \frac{d_p \rho_G U_T}{\mu_G} \quad (9)$$

Segundo PERRY (1997), a velocidade terminal é aquela em que a partícula se encontra em equilíbrio entre a força gravitacional e a força de arraste.

5.1.2. Tamanho Médio da Partícula

Como visto anteriormente, uma das variáveis fundamentais para se determinar a condição de entranhamento é o tamanho médio da partícula ($d_{p,av}$). Segundo SOUZA-SANTOS (2004), essa é uma das mais importantes variáveis no processo de gaseificação, porém sua determinação apresenta alto nível de dificuldade, visto que qualquer amostra de partículas apresenta distribuição estatística de diâmetros. Na Figura 18 é possível observar duas fotos de partículas de coque, distintas uma da outra.

Existem várias formas possíveis para determinar o tamanho médio da partícula. Uma das mais usadas na área da gaseificação consiste em definir um valor médio baseado no volume das partículas. Assumindo que a massa específica (ρ_p) é aproximadamente a mesma para todas as partículas, o diâmetro médio baseado no volume deve ser equivalente ao obtido com base na massa das partículas (W) e pode ser calculado como:

$$d_{p,av} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{d_{pi}}} \quad (10)$$

onde o diâmetro da partícula (d_p) é determinado usando uma técnica de sequência de peneiras com diferentes tamanhos de malha. Para cada peneira, determina-se o diâmetro médio das partículas retidas (d_{pi}) e sua massa (W_i). O grupo de partículas retidas em uma mesma peneira é identificada pelo nível de tamanho (l).

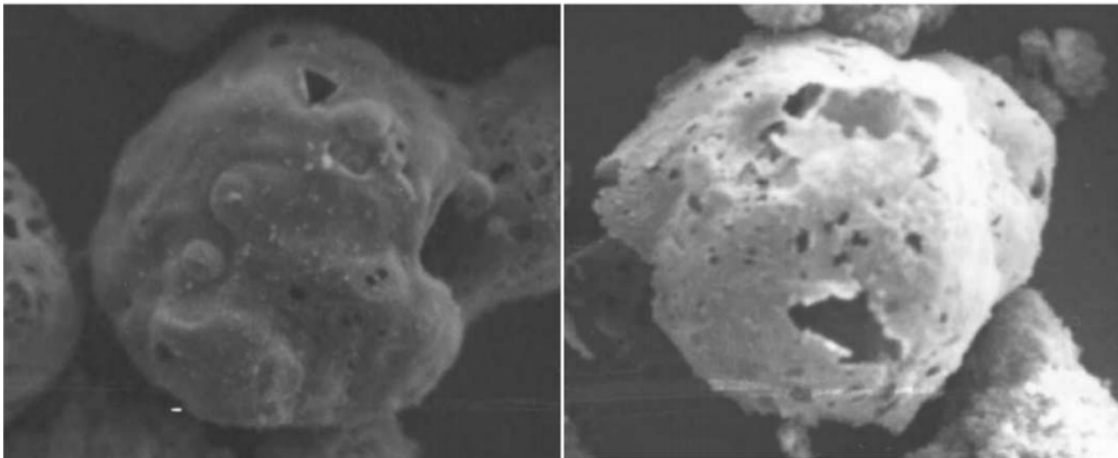


Figura 18 – Fotos de partículas de coque

(Fonte: ASHIZAWA *et al*, 2005)

5.2. Modelo Matemático

Como visto anteriormente, o processo de gaseificação envolve diversos fenômenos como secagem, pirólise, gaseificação e combustão. Além disso, existem ainda vários fenômenos combinados, como reações homogêneas e heterogêneas e transferência de calor, massa e quantidade de movimento.

Todos esses fatores fazem com que o processo de gaseificação seja muito complexo e que a tarefa de modelagem pareça algo impossível. Porém, já existem diversos modelos matemáticos que se propõem a interpretar os fenômenos que ocorrem no interior do gaseificador. Esses modelos são capazes de prover excelentes reproduções dos fenômenos de gaseificação e até predizer bons resultados.

Existem diversas abordagens possíveis para se modelar o gaseificador, dependendo do grau de informações disponíveis, nível de precisão requerida e capacidade computacional disponível. O modelo matemático adotado neste trabalho é o desenvolvido por SOUZA-SANTOS (1987, 2004, 2010), onde são consideradas as seguintes simplificações:

- Modelo unidimensional, apenas são consideradas as variações ocorridas ao longo do reator, ou seja, na direção axial (z);
- Regime permanente;
- O escoamento do gás através da câmara é do tipo “*plug-flow*” (efeito pistão), sem movimentos rotacionais, conforme representado pela Figura 19;
- Não há troca térmica na direção radial;
- Dissipação térmica causada pelos efeitos viscosos e pela difusão é considerada desprezível;
- Não é considerada troca térmica por radiação;
- Os efeitos da gravidade no interior do reator são desconsiderados;
- As reações são consideradas “lentas”, assume-se que o gás combustível e/ou o oxigênio estão muito diluídos no ponto de injeção.

Essas simplificações permitem obter boas estimativas do gás de síntese produzido e das condições operacionais do gaseificador a um baixo custo computacional, quando comparado aos modelos mais complexos.

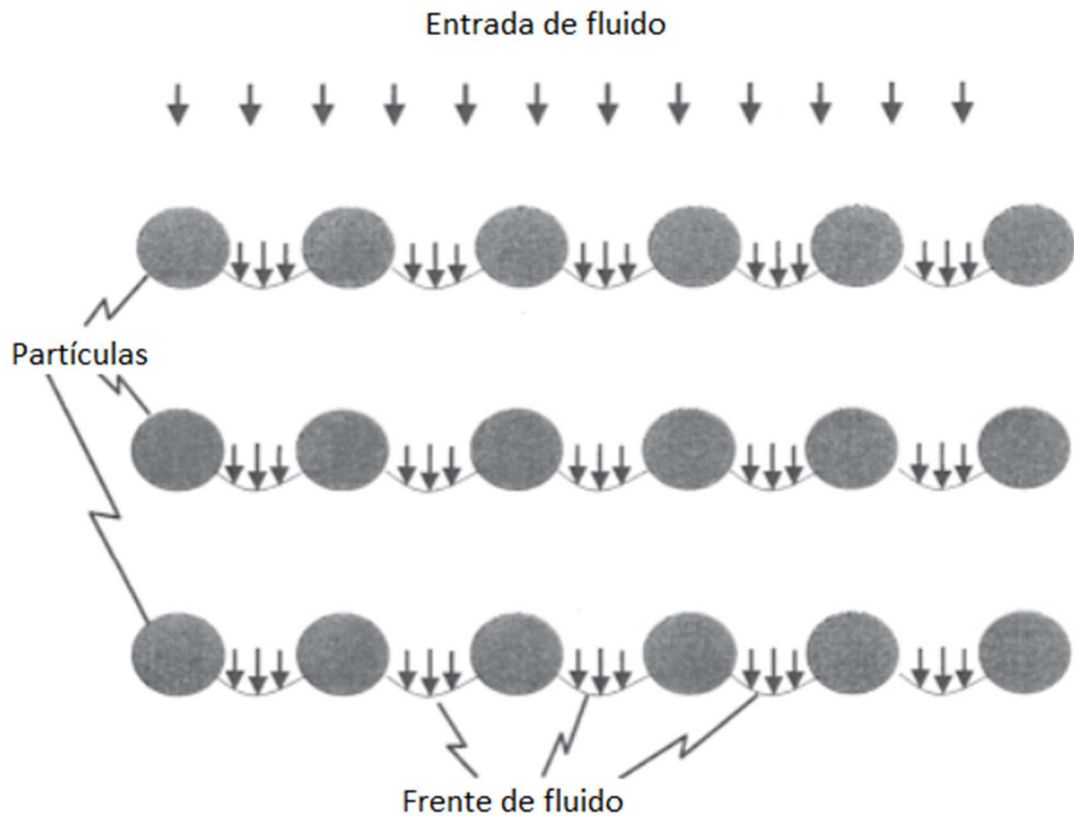


Figura 19 – Ilustração que justifica a adoção do regime “*plug-flow*”. (Fonte: Adaptado de SOUZA-SANTOS, 2004).

5.2.1. Continuidade Global

Segundo SOUZA-SANTOS (2004), considerando as premissas apresentadas no item 5.2, quando analisamos a equação de continuidade para as fases gás e líquido/sólidos temos que a espécie consumida em uma fase é gerada na outra, ou seja, a integridade da conservação de massa é preservada.

$$\frac{d(u\rho)}{dz} = \frac{d(u_g\rho_g)}{dz} + \frac{d(u_s\rho_s)}{dz} = 0 \quad (11)$$

Sendo assim, o produto entre a massa específica total e a velocidade pode ser definido como:

$$\rho u = \rho_g u_g + \rho_s u_s \quad (12)$$

Analisando separadamente as espécies químicas envolvidas no processo de gaseificação, a equação de conservação de espécies i pode ser escrita como:

$$\frac{d(u\rho_i)}{dz} = S_i \quad (13)$$

Pode-se, então, representar a vazão mássica do gás ($F_{g,i}$) pela seguinte equação:

$$F_{g,i} = \rho_{g,i} u_g A_g \quad (14)$$

onde A corresponde à área ocupada pela fase em questão.

5.2.2. Conservação de massa

No gaseificador de fluxo de arraste, considera-se que ocorrem reações químicas entre a fase gasosa e as partículas presentes na emulsão.

Dessa forma, a equação de conservação de massa pode ser escrita considerando a taxa de geração da espécie química i devida às reações químicas heterogêneas e as reações químicas homogêneas que ocorrem entre as fases.

- Fase gasosa

Na fase gasosa, a equação de conservação de massa da espécie i leva em consideração tanto reações químicas heterogêneas como reações químicas homogêneas, podendo ser escrita como:

$$\frac{dF_{ge,i}}{dz} = \sum_{m=1}^3 \left(R_{het,se,i} \frac{dA_{se,m}}{dz} \right) + R_{hom,ge,i} \frac{dV_{ge}}{dz} \quad (15)$$

- Partículas

Considerando a hipótese de alta circulação de partículas no interior do gaseificador, o balanço de massa para os líquidos/sólidos na emulsão é dado por:

$$F_{LB,i} = F_{IB,i} - \int_0^{Z_B} \sum_{m=1}^3 R_{het,se,m,i} \frac{dA_{se,m}}{dz} dz \quad (16)$$

onde o índice m indica o tipo de partícula a ser considerado, sendo 1 para combustível, 2 para partículas absorventes e 3 para partículas inertes.

5.2.3. Conservação de Energia

- Fase gasosa

O balanço de energia na fase emulsão considera três fatores: a energia gerada (ou consumida) pelas reações homogêneas no gás da emulsão; a transferência de energia entre o gás da emulsão e as partículas; e a transferência de energia entre o gás da emulsão e as paredes do gaseificador.

$$F_{ge} C_{ge} \frac{dT_{ge}}{dz} = \left[-R_{Q,ge} + \sum_{m=1}^3 (R_{C,ge-se,m} + R_{h,ge-se,m}) - R_{C,ge-W} \right] \frac{dV_{ge}}{dz} \quad (17)$$

- Fase emulsão – Líquidos/Sólidos

As altas taxas de circulação no interior do gaseificador permitem homogeneidade na temperatura das partículas. No entanto, algumas regiões acabam apresentando um número maior de reações exotérmicas, o que leva a uma variação pontual de temperatura. Por isso, é necessário fazer uma análise diferencial da temperatura das partículas.

O balanço de energia considera a taxa de geração, ou consumo, de energia devida às reações heterogêneas, a transferência de calor entre os sólidos e os gases da emulsão e a transferência de calor entre partículas de diferentes tipos.

$$F_{H,m} C_{se,m} \frac{dT_{se,m}}{dz} = \left[-R_{Q,se,m} - (R_{C,ge-se,m} + R_{h,ge-se,m}) \frac{dV_{ge}/dz}{dV_{se,m}/dz} - \sum_{n=1}^3 (R_{R,se,m-se,n} + R_{C,se,m,n}) \right] \frac{dV_{se,m}}{dz} \quad (18)$$

Contudo, vale ressaltar que mudanças consideráveis na temperatura, velocidade, pressão e composição ocorrem dentro da câmara de combustão e, desta forma, algumas propriedades como massa específica, viscosidade, condutividade térmica e difusividade não podem ser consideradas constantes através da câmara.

Para contornar esse problema, SOUZA-SANTOS (2004) propõe que as equações diferenciais supracitadas sejam resolvidas para uma grande série de pequenos volumes de controle. Dessa forma, as soluções para variáveis como temperatura, pressão, velocidade e concentração são utilizadas como condições de contorno para o próximo volume de controle.

5.3. Condições de Contorno

Para que seja possível a solução das equações supracitadas, SOUZA-SANTOS (2004) faz uso de algumas condições de contorno definidas em função das premissas estabelecidas para modelagem da gaseificação de borra oleosa de petróleo.

5.3.1. Condição de contorno para a temperatura do gás de entranhamento

A temperatura do gás de entranhamento no interior do reator em $z = 0$ é igual a temperatura de entrada do mesmo, representada pela Equação 19.

$$T_{g,i} = T_g \quad (19)$$

5.3.2. Condição de contorno para a vazão mássica de espécies químicas gasosas

Considerando que o modelo original de duas fases se aplica na base do reator, em $z = 0$, a vazão mássica de gás nesse ponto é igual à vazão de gás que garanta a condição de entranhamento, como explicado no Cap. 5.1.

$$F_{ge,i} = F_g w_{ge,i} \quad (20)$$

5.3.3. Condição de contorno para a temperatura da borra

SOUZA-SANTOS (2004) descreve o processo iterativo para encontrar a temperatura das partículas na base do reator, $z = 0$.

- A temperatura média no interior do reator (também chamado aqui de leito), $T_{B,av}$, é maior que a temperatura do gás na superfície do distribuidor, $T_{B,z=0}$. Portanto, existe uma transferência de calor entre o leito e a superfície do distribuidor que é igual à transferência de calor entre a superfície do distribuidor e a temperatura de entrada do gás, expressa por:

$$\frac{\lambda_{dist,z=0}}{\chi_{dist}}(T_{B,z=0} - T_{ge}) = \alpha_{B-dist}(T_{B,av} - T_{B,z=0}) \quad (21)$$

onde α_{B-dist} é o coeficiente de transferência de calor entre o leito e a superfície do distribuidor e é calculado como descrito em SOUZA-SANTOS (2004). Enquanto $\lambda_{dist,z=0}$ corresponde à condutividade térmica do distribuidor.

- A temperatura média do leito ($T_{B,av}$) é calculada para cada iteração mediante um balanço global de energia no leito. A temperatura encontrada neste balanço global deve ser igual à média calculada do perfil de temperaturas obtido pela conservação de energia.
- Conhecendo o valor de $T_{B,av}$ é possível calcular o valor da temperatura na superfície do distribuidor. Esse valor deve coincidir com o valor calculado com a expressão:

$$T_{B,z=0} = T_0 + \frac{(T_{g,z=0} - T_0)F_{g,z=0}C_g + \sum_{m=1}^3 (T_{m,z=0} - T_0)F_{H,m}C_m}{F_{g,z=0}C_g + \sum_{m=1}^3 F_{H,m}C_m} \quad (22)$$

- As Eqs. (21) e (22) são utilizadas para encontrar o valor da temperatura da superfície do distribuidor.

5.3.4. Condição de contorno para a vazão mássica da borra

Finalmente, a condição de contorno para a vazão mássica de partículas no leito é estabelecida em $z = z_B$, por meio da seguinte equação:

$$F_{SF,i,z=z_B} = \sum_{l=1}^{l_m} F_{Y,m.l.z=z_B} w_{PLD,i} \quad (23)$$

onde, segundo SOUZA-SANTOS (2004), a taxa de partículas arrastadas no gás, $F_{Y,m.l.z=z_B}$, é calculada por:

$$F_{Y,m.l.z=z_B} = 3,07 * 10^{-9} A_B^2 d_{b,z=z_B} \rho_g^{3,5} g^{0,5} \frac{(u_g - u_{g,mf})_{z=z_B}^{2,5}}{\mu_g^{2,5}} f_m w_{m,l} \quad (24)$$

6. CINÉTICA QUÍMICA

Os modelos matemáticos que visam descrever os fenômenos que ocorrem no gaseificador buscam contemplar as interações que ocorrem entre as espécies químicas por meio da utilização de termos fonte nas equações de conservação. Esses termos fonte são determinados através da cinética química do processo de gaseificação, que procura descrever cada uma das etapas termoquímicas nas quais o processo é desenvolvido. Por isso, para fazer a análise da cinética química no interior do gaseificador, é de suma importância a identificação e classificação das reações que ocorrem em cada etapa do processo.

Durante a etapa de secagem e grande parte da etapa de pirólise ocorrem apenas processos de decomposição térmica, ou seja, não ocorrem reações químicas (GÓMEZ-BAREA E LECKNER, 2010). Contudo, é possível modelar esses processos utilizando como base uma estrutura similar às das reações químicas, considerando uma constante cinética dependente da temperatura para achar uma taxa de reação e determinar os produtos.

Nas etapas de combustão parcial dos voláteis e do carbonizado e gaseificação do carbonizado, ocorrem reações químicas tanto homogêneas como heterogêneas, sendo que, para o cálculo da taxa das reações heterogêneas, deve ser considerada a transferência de massa através das camadas existentes ao redor e dentro da partícula.

Com base nos conceitos fundamentais de cinética química apresentado por TURNS (2000), a taxa de produção ou consumo (R) de uma determinada espécie i reagindo em uma reação j é dada por:

$$R_{kind,i} = M_i \sum_j \nu_{ji} \tilde{r}_j \quad (25)$$

O coeficiente estequiométrico (ν_{ji}) é positivo se a espécie i estiver sendo gerada ou é negativo se estiver sendo consumida. A taxa de reação ($\tilde{r}_j$) é dada em base molar e dependerá do tipo de reação que estiver sendo avaliada. O somatório é realizado para todas as reações químicas de cada tipo (j) e deverá ser multiplicado pela massa molecular do componente i (M_i).

A diferenciação do tipo de reação (*kind*) é importante pois, para cada tipo de reação (homogênea ou heterogênea), existe uma forma distinta de calcular a taxa de reação ($\tilde{r}_j$), como apresentado a seguir.

6.1. Reações homogêneas

Como mencionado anteriormente, as reações químicas homogêneas são aquelas que ocorrem no interior de uma das fases, no caso do gaseificador, na fase gasosa. Por exemplo, se em uma mistura heterogênea bifásica o reagente presente em uma das fases se transfere para a outra fase e lá reage, a reação será homogênea (LOPES, 2009).

As reações homogêneas podem ser consideradas reações globais, ou seja, uma única reação capaz de combinar todas as reações elementares, conforme explicado por CASTELLANOS (2012). A sequência de ocorrência dessas reações é conhecida como mecanismo de cadeia e envolve várias espécies químicas estáveis e instáveis.

Neste caso, conforme informado por SOUZA-SANTOS (2004), para cada reação existe uma fórmula diferente para calcular as taxas de reação ($\tilde{r}_j$), utilizando informações tabeladas de valores de coeficiente cinético (k). De forma geral, a equação para cálculo da taxa de reação ($\tilde{r}_j$) pode ser escrita como:

$$\tilde{r}_j = \vec{k}_j \prod_{m=1}^{m=n_{eq}} [m]^{-v_{m,j}} - \tilde{k}_j \prod_{n=1}^{n=n_{eq}} [n]^{-v_{n,j}} \quad (26)$$

onde, $[m]$ e $[n]$ representam as concentrações molares de reagentes m e produtos n na reação química j . Os expoentes $v_{m,j}$ e $v_{n,j}$ correspondem aos coeficientes estequiométricos da reação j . O sinal negativo no primeiro expoente indica que a espécie química m está sendo consumida e o sinal positivo no segundo expoente indica que a espécie química n está sendo gerada. Finalmente, as constantes $\vec{k}_j$ e $\tilde{k}_j$ são os coeficientes cinéticos da reação j nas duas direções.

Os coeficientes cinéticos k_j podem ser calculados pela equação de Arrhenius ou por meio de equações pré-determinadas em função da reação química (TURNS, 2000).

Além disso, deve-se levar em conta que algumas expressões incluem concentrações de espécies que não participam explicitamente na estequiometria da reação global, como é o caso da reação de oxidação do Monóxido de Carbono (CO), que é afetada pela presença de H_2O , conforme apresentado em GÓMEZ-BAREA E LECKNER (2010) e SOUZA-SANTOS (2004).

6.2. Reações heterogêneas

Ao contrário das reações homogêneas, as reações heterogêneas envolvem ao menos duas fases distintas e promovem a transferência de massa entre as mesmas. No caso do gaseificador, as moléculas de um gás reagente que forem reagir com uma molécula na fase sólida ou líquida, precisam primeiro atravessar as camadas de cinzas ou até mesmo de outro gás que estejam envolvendo o núcleo da partícula, como mostrado na Figura 20. Dessa forma, a taxa de reação dependerá da resistência imposta pelas diferentes barreiras (SOUZA-SANTOS, 2004).

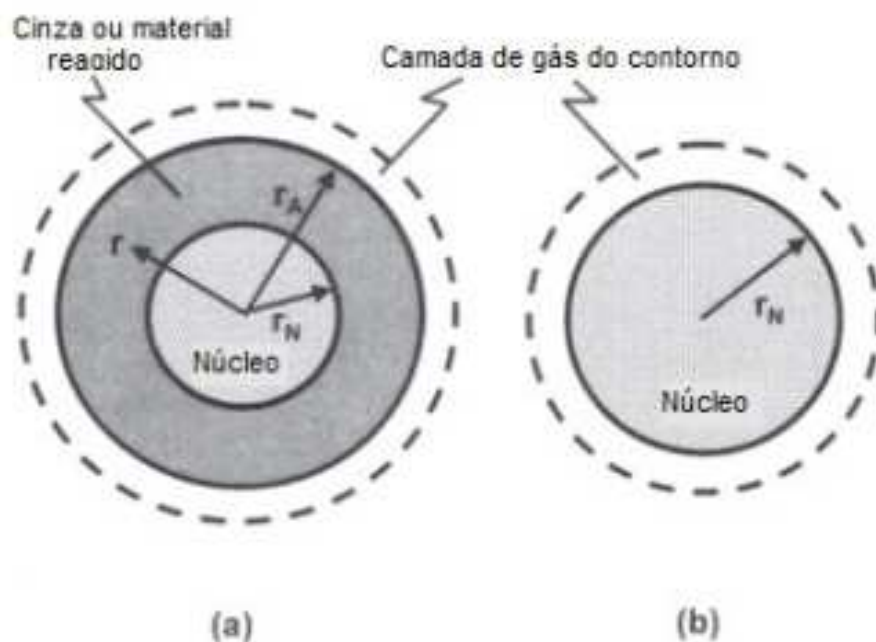


Figura 20 - Modelos de partícula para reações heterogêneas gás-sólido/líquido. a) Modelo de núcleo não exposto. b) Modelo de núcleo exposto.

(Fonte: CASTELLANOS, 2012).

A Figura 20 apresenta dois casos limite de modelo de partícula. No modelo de núcleo não exposto (Figura 20a), o núcleo, que é onde as reações ocorrem, é rodeado por uma camada de material inerte (por exemplo, cinza) que, por sua vez, é rodeada por uma camada de gás. Neste modelo o núcleo não fica diretamente exposto à atmosfera reativa.

Já no modelo de núcleo exposto (Figura 20b), o núcleo é rodeado apenas por uma camada de gás, de forma que o núcleo está sempre exposto à atmosfera reativa.

No caso do fluxo de arraste, o atrito entre as partículas provocado pela movimentação das mesmas juntamente com o aumento de temperatura próximo à câmara de combustão, que causa a dilatação do núcleo, podem provocar a separação da camada de cinzas do núcleo, deixando-o exposto e facilitando a ocorrência das reações.

As taxas de reação ($\tilde{r}_j$) para cada um dos modelos de partícula que participam da transferência de massa entre a borra e o gás de entranhamento ou entre partículas de borra são apresentadas a seguir (SOUZA-SANTOS, 2004):

- Modelo de núcleo não exposto:

$$\tilde{r}_j = \frac{2}{d_{p,l}} \frac{\tilde{p}_{i,\infty} - \tilde{p}_{i,eq}}{\sum_{n=1}^3 U_{U,n}} \quad (27)$$

onde $U_{U,n}$ representa a resistência à transferência de massa exercida pelos diferentes tipos de camadas que rodeiam a partícula.

Assim, temos que:

$U_{U,1}$: resistência exercida pela camada de gás;

$U_{U,2}$: resistência exercida pela camada inerte que rodeia o núcleo;

$U_{U,3}$: resistência exercida pelo núcleo da partícula.

A Equação 2 apresenta a taxa de consumo (ou produção) de um componente gasoso j em uma reação muti-fásica i considerando três tipos de resistência à transferência de massa.

- Modelo de núcleo exposto:

$$\tilde{r}_j = \frac{2}{d_{p,l}} \frac{\tilde{\rho}_{i,\infty} - \tilde{\rho}_{i,eq}}{\sum_{n=1}^3 U_{X,n}} \quad (28)$$

De forma semelhante ao modelo de núcleo não exposto, temos que:

$U_{X,1}$: resistência exercida pela camada de gás, $U_{X,1} = U_{U,1}$;

$U_{X,2}$: resistência exercida pela camada inerte que rodeia o núcleo, $U_{X,2} = 0$;

$U_{X,3}$: resistência exercida pelo núcleo da partícula, $U_{X,3} = a^P U_{U,3}$.

onde o coeficiente P corresponde à geometria da partícula, sendo 0 para geometria plana, 1 para cilíndrica e 2 para esférica e a é relação entre o raio do núcleo e o raio da camada inerte da partícula.

A dedução completa das Equações 26, 27 e 28 pode ser observada em SOUZA-SANTOS (2004).

7. PROGRAMA DE SIMULAÇÃO CeSFaMB™

O programa CeSFaMB™ (*Comprehensive Simulator of Fluidized and Moving Bed Equipment*), também conhecido como CSFMB© foi desenvolvido para simular as condições de operação de equipamentos como boilers, gaseificadores e secadores.

Desenvolvido em 1987, o programa vem sofrendo constantes melhorias, permitindo-o lidar com uma grande variedade de possibilidades, processos e equipamentos (SOUZA-SANTOS, 2016). Para garantir a confiabilidade do programa, os resultados de diferentes casos de simulações foram comparados com dados operacionais de plantas reais em escalas distintas, sempre obtendo desvios pequenos.

Em busca de uma combinação de precisão, recursos computacionais e tempo de processamento, o programa adota um modelo unidimensional, em regime permanente e desprezando efeitos de difusividade. De acordo com SOUZA-SANTOS (2004), o fato de que os equipamentos usados no processo de gaseificação operarem basicamente em regime permanente e que os efeitos dos fenômenos convectivos são muito maiores que os fenômenos difusivos, justifica essa aproximação.

Apesar dessas simplificações, segundo SOUZA-SANTOS (2007), a solução do sistema de equações diferenciais não-lineares provê um cenário completo e detalhado de todos os aspectos significativos no interior do equipamento.

Para obter resultados mais confiáveis e ter mais flexibilidade nas simulações, a nova versão do programa permite detalhar os componentes internos do reator bem como suas camadas de isolamento externo. Esse ajuste permite ao programa calcular a temperatura das interfaces das camadas e a temperatura da superfície externa com grande precisão, garantindo um projeto do reator seguro, sem riscos à sua estrutura.

Outra funcionalidade do programa é a sua capacidade de trabalhar com reatores de área interna variável e até com mais de uma carga sendo alimentada no reator. Essas flexibilidades permitem a análise de casos mais próximos à realidade, garantindo ao usuário resultados acurados.

Para resolver os casos definidos, o programa começa aplicando um modelo de duas-fases na entrada do gaseificador, com o intuito de determinar as reações que irão ocorrer entre as partículas e o gás de entranhamento (também chamada de fase emulsão)

e as reações entre as fases gasosas. Em seguida, para cada posição axial, são computados os valores das equações de conservação de massa (Eq. 15 e Eq. 16) e de conservação de energia (Eq. 17 e Eq. 18), obtendo os perfis de temperatura e composição no gaseificador.

Para iniciar a solução das equações, são adotadas algumas condições iniciais assumidas para o ponto inicial do equipamento, ou seja, para $z = 0$. Essas condições estão relacionadas com os dados dos produtos a serem utilizados no processo e estão apresentadas nas Equações 19, 20, 21, 22 e 23.

Os resultados das equações são comparados com os valores iniciais e, caso o desvio seja maior do que o estabelecido pelo usuário, o programa utiliza os resultados gerados como novas condições iniciais para solução das equações.

Os procedimentos supracitados são repetidos até que ocorra a convergência, ou seja, o desvio entre as concentrações de espécies químicas supostas e computadas, assim como o desvio entre a transferência de calor das fases, atinja um valor mínimo determinado.

Contudo, o *software* foi inicialmente desenvolvido para trabalhar com combustíveis sólidos a base de carbono, como carvão mineral, carvão vegetal e madeira (SOUZA-SANTOS, 1987). Posteriormente, em 2004, o software passou por algumas melhorias que permitiram a utilização de biomassa como combustível de entrada (SOUZA-SANTOS, 2004 e SOUZA-SANTOS, 2007). Neste momento, a busca por energias renováveis se tornava um assunto de relevância global, o que fez com que o software fosse utilizado e validado em diversos artigos acadêmicos.

Na 4ª geração do software foram adicionados resíduos de petróleo (como por exemplo, resíduo de destilação e fluido asfáltico) como possíveis combustíveis de entrada (SOUZA-SANTOS, 2016) e a opção de utilizar um gaseificador de fluxo de arraste. Devido ao seu pouco tempo no mercado, ainda não existem referências que avaliem o desempenho do programa para trabalhar com estes combustíveis e este tipo de gaseificador.

Essa nova ferramenta do programa permitiu que novas análises fossem realizadas, como por exemplo, a gaseificação da borra oleosa de petróleo, objetivo de estudo do presente trabalho.

Devido à complexidade das reações químicas que ocorrem no processo de gaseificação da borra, levando em conta os diferentes tamanhos e partículas existentes na borra e os tipos de reações, que podem ser homogêneas ou heterogêneas, além das variações que ocorrem no interior do equipamento, como aumento de temperatura e perda de carga, que também interferem nas reações químicas, o CeSFaMB™ tornou-se um grande aliado para determinar os resultados desse processo. Desta forma, foi possível avaliar o processo de gaseificação da borra oleosa de petróleo e concluir se seus resultados são satisfatórios para justificar a implementação de uma unidade deste tipo em uma refinaria.

7.1. Método de Convergência

Os primeiros dados de entrada no sistema são referentes aos parâmetros de convergência do programa. Uma vez que o programa faz uso de um método determinístico para atingir a convergência, torna-se necessário estimar os valores mínimo (CCMINP) e máximo (CCMAXP) esperados para conversão do carbono sólido ou líquido em gás. Esses valores são dados em porcentagem e se referem ao carbono associado ao teor presente na carga de entrada. Devido a processos químicos e físicos, parte do carbono é convertido ou liberado, podendo formar componentes como CO, CO₂, CH₄ e vários outros de maior peso molecular. Porém, parte do carbono liberado por último deixa a carga inicial em forma de alcatrão.

O programa utiliza o valor fracional correspondente ao CCMINP (CCMIN) como *input* para resolver as equações de balanço de massa e energia. Após finalizar a integração da sessão do leito, o valor computado para a conversão (ACON(1,Carbon)) é comparado com o CCMIN. Caso o valor comparado seja maior, o programa repete a integração usando CCMAX para a conversão de carbono fixo, ou seja, o quanto de carbono sólido ou líquido é convertido em carbono gasoso. Se o novo valor computado (ACON(Carbon)) for menos que CCMAX, entende-se que o resultado desejado está entre os parâmetros iniciais de convergência. Por conseguinte, a rotina de convergência irá gerar uma nova estimativa e repetir a integração.

Caso o valor computado e a estimativa não apresentarem sinais opostos, a convergência do programa será interrompida. Por outro lado, se os sinais forem opostos,

todo o processo de convergência será repetido até que a diferença entre o valor computado e o valor estimado seja menor do que o máximo desvio desejado (CCDEVP).

Para auxiliar o processo de convergência e reduzir o tempo de processamento, outras estimativas iniciais podem ser feitas, como por exemplo a porcentagem da convergência de absorvedores no leito (ABSCP), a porcentagem da convergência de voláteis no leito (VOLCP) e o máximo desvio de convergência para outras frações (AVDEVP). Embora esses valores possam ser inferidos, eles não afetam o resultado final da convergência e o programa poderá obter esses valores mesmo sem a estimativa inicial.

De forma a solucionar o sistema de equações diferenciais referentes aos balanços de massa e energia no leito, o programa faz uso de algumas condições de contorno em sua base ($z = 0$). O procedimento padrão é calcular os valores baseado nas estimativas iniciais de conversão de carbono e, a partir destes, estimar as condições de contorno para a temperatura, embora seja possível definir a temperatura em $z = 0$ (TGUESS). Porém, caso o valor escolhido seja muito distante da situação real, a convergência pode não ser atingida.

Outro parâmetro que deve ser avaliado é o critério de convergência para a integração numérica de massa e energia (TOLMB). Esse parâmetro é responsável por controlar o desvio tolerável nas integrações, ou seja, caso o desvio aceitável seja muito grande os resultados obtidos terão um erro acumulado maior e, por conseguinte, o resultado terá menor confiabilidade. Por outro lado, um desvio muito pequeno demandará maior esforço computacional e tempo de simulação maior, ou até mesmo interromper uma corrida devido à rigidez numérica do sistema. Esse comprometimento entre tempo computacional e confiabilidade do resultado deve ser avaliada em cada caso.

A convergência do carbono-fixado no leito geralmente é um processo simples e relativamente rápido, porém alguns casos especiais podem envolver situações complexas levando a problemas de convergência ou situações irreais. Nestas situações é possível definir um conjunto de fatores de convergência (ICONV) que auxiliará na convergência do carbono no leito. Na Figura 21 é possível observar a tela de interface gráfica do programa com os campos dos parâmetros de convergência a serem preenchidos.

O primeiro fator (ICONV(1)) define a estratégia básica para o balanço de energia usado para determinar as condições de contorno na base do leito. Este fator determina se

será aplicado uma estratégia de convergência mais simples ou um cálculo mais preciso e rigoroso.

O segundo fator (ICONV(2)) permite escolher entre dois principais modos para determinar a região onde as principais reações ocorrem. O primeiro modo faz uso do range de temperaturas no qual as reações geralmente acontecem, enquanto o segundo faz uso das velocidades das reações e taxa de circulação de partículas no leito para realizar um cálculo mais complexo.

O terceiro fator (ICONV(3)) estabelece se o programa irá incluir um novo conjunto de condições de contorno a cada passo da iteração ou não. Caso seja optado por não mudar, as condições de contorno serão mantidas até o final de um ciclo de iterações no leito e somente no final serão recalculadas. Apesar de levar um pouco mais de tempo entre iterações, é possível obter mais sucesso na convergência.

O quarto fator é relacionado aos processos com carvão e não é aplicável a esta análise.

O quinto fator (ICONV(5)) permite ajustar o método de solução das equações diferenciais, escolhendo entre o método de Adams-Moulton, que é um método de passo múltiplo, ou o método BDF de Gear, que baseia-se em uma aproximação polinomial das soluções numéricas calculadas anteriormente (SILVA, 2013), produzindo resultados mais rapidamente.

O sexto fator (ICONV(6)) permite ajustar o indicador do método para solução de equações diferenciais não-lineares conforme o grau de rigidez do sistema.

O sétimo fator (ICONV(7)) controla o procedimento de convergência da conversão de componentes voláteis. A primeira opção permite a conversão de voláteis em diferentes fases a cada iteração, enquanto na segunda opção o programa procura apenas a convergência do carbono, assumindo que quando essa for atingida as demais conversões também serão. Apesar de reduzir o tempo computacional, a segunda opção pode levar a instabilidades devido aos conflitos entre os diferentes procedimentos de convergência.

O oitavo fator (ICONV(8)) indica se a segunda derivada ou o termo de condutividade do gás será considerado no balanço de energia. Essa escolha é responsável

por obter um perfil de temperaturas mais realístico tanto na fase emulsão quanto a fase bolha.

O nono fator (ICONV(9)) é usado apenas para reatores de fluxo de arraste e serve para determinar se existe uma fonte de ignição adicional. Métodos de ignição como o piloto de chama contínua ou operação com tocha são eventualmente usados para garantir mínimas condições de ignição do combustível. Contudo, isso não garante que tal operação será estável ou possível. Desta forma, o programa permite simular uma fonte de ignição adicional para atender aos critérios de gaseificação.

Os demais fatores são referentes a casos de simulação diferentes do objeto deste trabalho e por isso não são relevantes nesse contexto. Os métodos selecionados para a análise proposta neste trabalho são apresentados no item 8.

Por fim, deve-se selecionar o número máximo de iterações que irá limitar o número de iterações para o procedimento de convergência do carbono-fixado (MAXNIT) e dos componentes voláteis (MAXNCV).

Case Identification:
 Title (TITLE): Bubbling Fluidized Bed Gasification of liquid asphaltic
 Subtitle (TITLE2):

Print Control Parameters
☐ Print intermediate details

Numerical Convergence Parameters
 Guessed minimum fractional conversion of fixed-carbon in the bed (CCMINP): 00.00
 Guessed maximum fractional conversion of fixed-carbon in the bed (CCMAX/P): 50.00
 Convergence criterion for the convergence of fixed-carbon in the bed (CCDEVPI): 1.0
 Guessed % conversion of absorbent in the bed (ABSCP): 0
 Guessed % conversion of volatiles in the bed (VOLCP): 1.0
 Maximum deviation (%) for the convergence of other fractions but fixed-carbon (AVDEVPI): 0
 Guessed temperature, K (TGUSS): 0
 Convergence criterion for the numerical integration of mass and energy (TOLMB): 1.0-06

	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
Auxiliary convergence parameters (ICONV)	0	1	0	0	0	2	0	0	0	0
Auxiliary convergence parameters (DUMP)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

MAXNIT: 90 MAXNCV: 0

Equipment Data - Class Description
 Operating Mode (IGASF): Gasifier

Figura 21 – Interface gráfica do CeSFaMBTM para inserção dos parâmetros de convergência.

7.2. Geometria do Equipamento

Após definidos os parâmetros de convergência, é necessário definir a geometria do reator. Os diversos parâmetros disponíveis no software permitem uma modelagem

muito próxima ao caso real, desde definições de geometria quanto de componentes internos e externos.

O primeiro parâmetro a ser definido indica o modelo operacional do programa (IGASF), onde é selecionada a classe do equipamento que será utilizado. Essa indicação fará com que o programa determine quais são os dados pertinentes a serem calculados para aquele problema.

Em seguida deve ser informado o tipo de equipamento (IEQUIP) a ser utilizado na simulação. A versão atual do programa permite utilizar reatores de leito móvel ou fixo, contra-corrente ou co-corrente, reator de leito fluidizado borbulhante, reator de leito fluidizado circulante ou reator de fluxo de arraste.

Após a definição do equipamento é necessário determinar sua geometria, começando pelo leito. A forma básica da seção transversal do leito (ISCSD) pode ser circular ou retangular/quadrada. Esse fator terá influência na troca térmica entre o equipamento e o ambiente externo e no desenvolvimento do escoamento no interior do equipamento.

O diâmetro interno do equipamento (DIAME(i)) é uma matriz que permite determinar o diâmetro interno do reator para diferentes posições do seu eixo vertical. Caso a seção transversal escolhida não seja circular, o programa selecionará uma seção com diâmetro hidráulico equivalente.

O diâmetro interno do equipamento é uma das variáveis mais importantes para descrever a geometria do equipamento. Embora o programa não limite valores, diâmetros muito grandes podem dificultar uma fluidização estável, enquanto diâmetros muito pequenos podem não permitir que a fluidização seja alcançada.

Na sequência deve-se selecionar a altura do leito (ZD). Processos de gaseificação normalmente requerem leitos mais altos do que processos de combustão porque gaseificadores operam sob o regime de redução química, ou seja, esse regime só pode ser alcançado após a completa exaustão do gás oxidante injetado através do distribuidor.

Necessita-se, também, definir as características do distribuidor, uma vez que ele será o responsável pela injeção de gás no leito. Distribuidores do tipo placa perfurada ou de poros são mais comuns em aplicações de pequena escala, enquanto equipamentos de escala industrial geralmente fazem uso de distribuidores do tipo flauta. Além disso, o

tamanho dos orifícios possui grande influência do tamanho inicial das bolhas, podendo reduzir ou acelerar o tempo de transferência de massa entre fases.

Por isso, parâmetros como diâmetro dos orifícios no distribuidor (DOD), número de orifícios no distribuidor (NOD), porosidade da placa do distribuidor (EPPP), diâmetro médio dos poros (DPOR), diâmetro interno das flautas (DIFLUT), diâmetro externo das flautas (DOFLUT) e número de flautas (NFLUT) devem ser estabelecidos de acordo com a geometria definida previamente.

Outro fator passível de seleção é o isolamento térmico do equipamento. Tanto para o leito quanto para o distribuidor é possível definir parâmetros como espessura do isolamento, condutividade térmica média e emissividade média da superfície externa. Esses fatores irão interferir na troca térmica entre o equipamento e o meio externo.

De forma semelhante é possível definir a existência ou não de serpentinas internas ao equipamento. Caso seja um componente existente, é possível definir diversos parâmetros, que vão desde quantidade de tubos, até posição dos mesmos. A presença da serpentina poderá elevar a temperatura interna do reator acelerando as reações químicas.

Por fim, em casos de reatores de leito fluidizado circulante é possível determinar os parâmetros de reciclo e características dos ciclones, como número, diâmetro e altura.

7.3. Caracterização das correntes

No processo de gaseificação existem três principais correntes cujas características terão um papel fundamental no resultado a ser obtido: a carga, o gás (que pode ser de fluidização ou de entranhamento) e o gás de injeção intermediária.

O gás de entranhamento será alimentado pelo distribuidor e tem a função de carregar, ou arrastar, a carga através do leito do reator onde iniciar-se-ão as reações químicas. Esse gás pode ser uma mistura de vapor com algum gás, ar ou oxigênio e sua quantidade determinará o regime ao qual o reator será submetido.

A corrente de injeção intermediária de gás pode ser usada com diferentes propósitos, podendo apresentar diferentes composições e até mesmo pontos de injeção no equipamento. Uma de suas aplicações é aumentar a eficiência da conversão de carbono

por meio de injeção extra de ar. Porém também pode ser utilizada para evitar temperaturas extremas no leito por meio de injeção de ar ou oxidante.

E, por fim, temos a corrente de carga, ou alimentação, objeto da gaseificação. O programa permite definir o tipo de corrente que está alimentando o sistema, se se trata de um sólido, como carvão, madeira, bagaço de cana, biomassa, ou líquido, como óleo asfáltico, combustíveis líquidos em geral e coque de petróleo. Cada tipo de carga responderá de maneira distinta para algumas reações de gaseificação e processo de devolatização, devido à reatividade de cada combustível.

Para cada uma das correntes supracitadas é possível definir parâmetros como composição, temperatura, pressão, vazão mássica e local de injeção. Cada um desses parâmetros terá interferência no resultado final.

7.4. Solução do Modelo

Os parâmetros descritos na seção anterior servirão de dados de entrada para o programa CeSFaMB™ solucionar o sistema de equações que modela o problema. Baseado em diagrama de blocos, a estratégia de solução do programa pode ser simplificada nos passos seguintes.

- Leitura dos dados de entrada. A informação básica para uma simulação envolve parâmetros de controle, como tipo de equipamento, tolerâncias, estimativas iniciais e desvio máximo permitido para simulação, parâmetros para descrever a natureza do combustível, vazão das correntes envolvidas, bem como composição química, temperatura e pressão, geometria básica do equipamento, detalhes do distribuidor de gás, posição dos pontos de injeção das correntes, características do isolamento térmico e descrição das partículas.
- Cálculos preliminares. Para iniciar o processo de iteração alguns cálculos podem ser necessários, como por exemplo, transformação dos dados para a base ou unidade necessária, ajustar os valores necessários para balizar os cálculos, aplicação dos valores *default* do sistema para parâmetros não fornecidos ou desconhecidos pelo usuário, aplicação das rotinas para analisar a composição do carbono fixo.

- Supõe uma conversão de carbono fixo. Com os valores mínimo (CCMIN) e máximo (CCMAX) de carbono fixo determinados no *input* inicial, o programa irá ajustar automaticamente conversões semelhantes para os outros componentes no combustível.
- Início da Convergência. Determinação do modelo de reação heterogênea (núcleo não-exposto ou núcleo exposto).
- Cálculo da distribuição média de tamanho de partícula no leito para cada espécie. Para isso, um processo iterativo envolvendo cálculos da distribuição média de tamanhos de partícula, valores para as taxas de atrito e o arraste de partículas deve ser realizado.
- Ajuste das condições de contorno para o sistema de equações diferenciais que descrevem os balanços de massa e energia na base do leito ($z = 0$). Esse processo envolve três etapas: ajustar as condições para a fase gás (bolha e emulsão), resolver o balanço de energia geral no leito e estimar as temperaturas para cada espécie através da transferência de calor entre o distribuidor e o leito.
- Resolução do sistema de equações diferenciais não-lineares para toda a extensão do leito. A solução será calculada tanto para a conversão mínima de carbono fixo quanto para a conversão máxima.
- Verifica se as conversões de carbono fixo estão acima do mínimo e abaixo do máximo. Em caso afirmativo, o programa passa a assumir o novo valor calculado. Caso contrário, o programa tem duas alternativas. Ou interrompe automaticamente o processamento e solicita ao usuário novos valores de mínimo e máximo para recomeçar, ou a rotina de cálculo pressupõe um valor intermediário para a conversão de carbono fixo e retorna para a etapa 4 – Início da convergência. Na etapa 4, as últimas conversões computadas para as demais espécies são consideradas como valores iniciais. O processo é repetido até que a convergência seja alcançada. Uma vez atingida a convergência para o carbono fixo, a convergência para as demais espécies é geralmente alcançada. Caso contrário, o programa deve informar o usuário e fornecer instruções para definir critérios mais rigorosos para o desvio máximo da conversão de carbono-fixo.
- Realiza os últimos cálculos para apresentação dos resultados.
- Imprime os resultados.

Um esquema simplificado do método de convergência do programa pode ser observado na Figura 22.

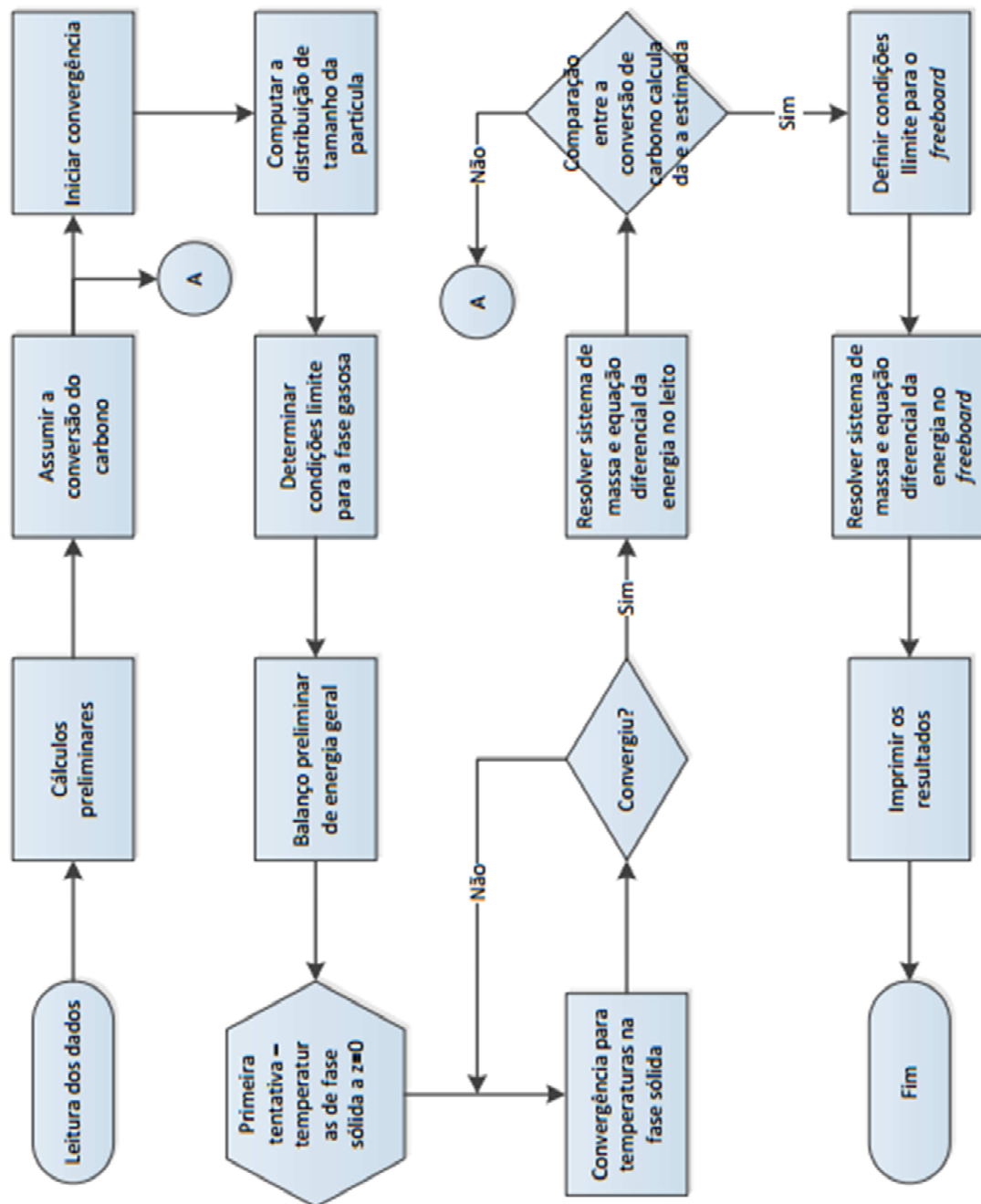


Figura 22 – Diagrama simplificado do método de solução utilizado pelo programa CeSFaMB®.

7.5. Validação do Programa

Em seus trabalhos científicos, SOUZA-SANTOS (2007, 2016 e 2019) apresenta diversos casos experimentais que foram reproduzidos computacionalmente utilizando o programa CeSFaMB™. Esses estudos foram realizados fazendo uso de diferentes tipos de equipamentos, produtos a serem gaseificados e condições operacionais.

Contudo, conforme alertado por CASTELLANOS (2012), encontrar um estudo experimental que possa ser simulado no CeSFaMB™ não é uma tarefa simples, devido à quantidade de dados de entrada requeridos pelo programa. Geralmente, todos esses dados não são apresentados pelos autores nas suas publicações.

A fim de verificar a correta utilização e a acurácia do programa para simular uma gaseificação em reator de fluxo de arraste, o estudo experimental desenvolvido por ASHIZAWA *et al.* (2005) foi simulado no CeSFaMB™ neste trabalho e os resultados obtidos foram comparados com aqueles apresentados no estudo.

Essa reprodução não só avalia o comportamento do software como também serve como balizador para ajuste dos demais parâmetros de convergência, que não existem nos estudos experimentais.

O estudo em questão analisa as características da gaseificação de um óleo extra-pesado em um reator de fluxo de arraste e, para isso, utiliza como matéria prima um óleo de composição conhecida, o Orimulsion®. Esse é um óleo venezuelano desenvolvido para uso industrial a partir de uma mistura de 70% de um petróleo com 8,5°API e 30% de água fresca (RODRIGUEZ, 2004). Por ser um óleo extra-pesado, sua composição se assemelha a encontrada em borras de petróleo e, portanto, torna-o ideal para o presente estudo. A composição do Orimulsion® é apresentada na Tabela 7 e será a utilizada nas análises subsequentes.

Propondo a gaseificação do Orimulsion® como alternativa viável para promover a diversidade de combustíveis usados como matéria-prima na indústria termoeletrica, ASHIZAWA *et al.* (2005) utilizam um gaseificador de fluxo de arraste de escala laboratorial capaz de processar 100 kg/h a uma pressão de 1,9 MPa. O gás de síntese produzido é composto basicamente de H₂, CO, CO₂ e água.

Tabela 7 – Composição do Orimulsion® em base mássica (Fonte: Adaptado de ASHIZAWA *et al*, 2005)

Análise aproximada	
Umidade	28,80%
Cinzas	0,18%
Carbono fixo	55,37%
Enxofre total	2,81%
Voláteis	12,84%
Análise imediata (base seca)	
C	84,28%
H	10,33%
O	0,55%
N	0,64%
S	3,95%
Cinzas	0,25%
Poder calorífico superior [MJ/kg]	
HHV	29,76

O reator foi projetado para o tempo de residência médio de 12s, de forma a atender combustíveis com taxa de reação relativamente baixa. Desta forma, foram adotadas as seguintes medidas: 3,0 m de altura e 0,3 m de diâmetro interno. Para minimizar a perda de calor, a parede interna do equipamento foi revestida com materiais refratários e isolantes térmicos. A Figura 23 apresenta um diagrama esquemático do gaseificador utilizado no estudo de ASHIZAWA *et al*. (2005) e reproduzido no presente trabalho.

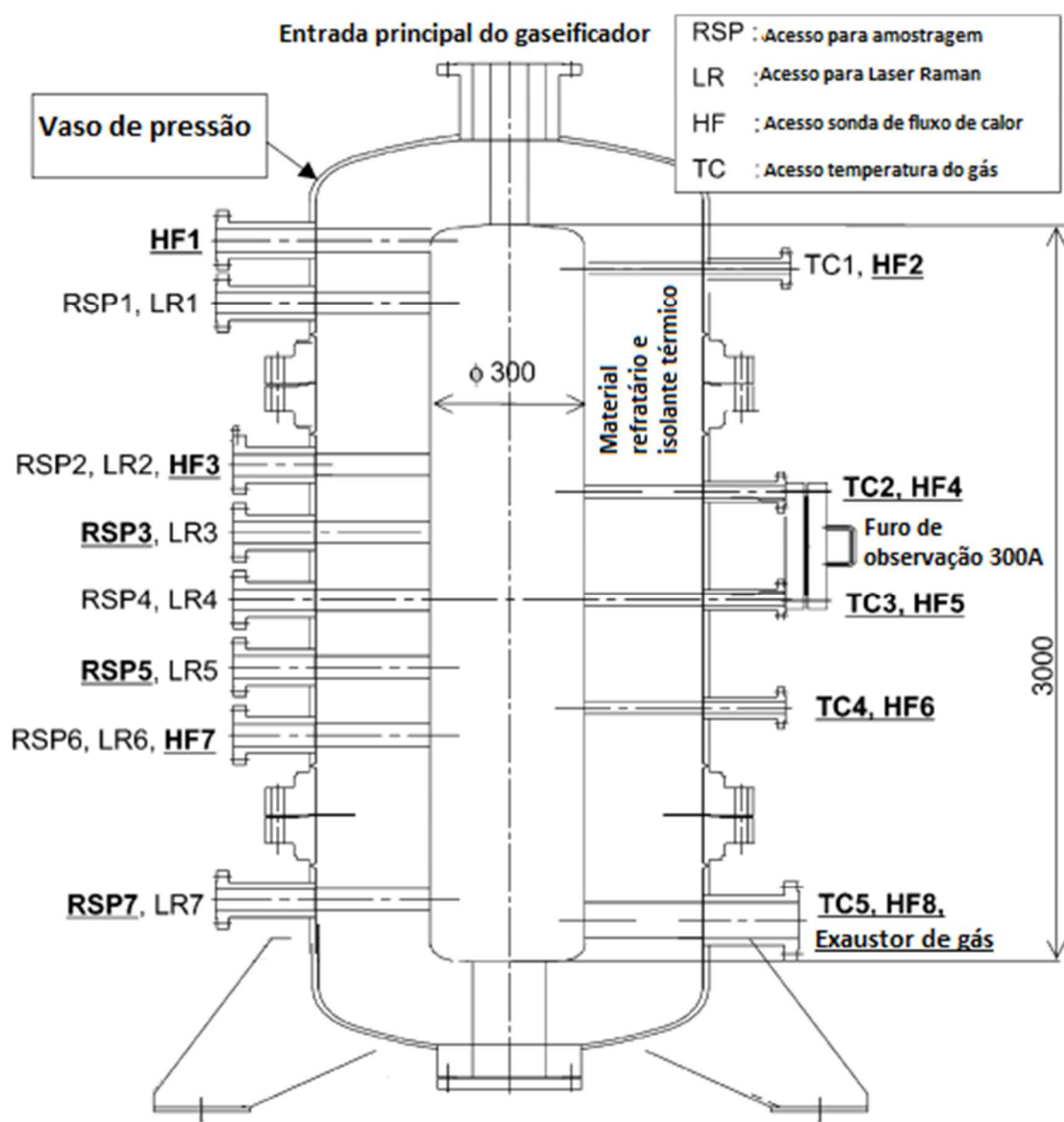


Figura 23 – Desenho esquemático de um gaseificador de fluxo de arraste (Fonte: Adaptado de ASHIZAWA *et al*, 2005).

Na Tabela 8 são mostradas as composições, em volume molar, obtidas por ASHIZAWA *et al.* (2005) e na simulação realizada neste trabalho por meio da utilização do software CeSFaMBTM, para uma razão estequiométrica de ar de 38 %.

Pela Tabela 8, é possível observar que, de maneira geral, os resultados simulados se aproximam dos valores obtidos experimentalmente por ASHIZAWA *et al.* (2005). Para as concentrações de H₂, CO, CO₂ e H₂O, os valores obtidos por simulação apresentam um desvio relativamente baixo. Contudo, para a concentração de CH₄, o desvio relativo no valor obtido foi de 3.600%, o que faz com que não haja confiabilidade no valor obtido computacionalmente para a concentração deste elemento.

Tabela 8 – Comparação entre os resultados obtidos experimentalmente e por simulação.

Espécie Química	Composição do gás de síntese (% vol.)		Desvio Relativo
	ASHIZAWA <i>et al.</i> (2005)	Simulação	
H ₂	39,4	42,2	7 %
CO	38,7	31,1	20 %
CO ₂	8,7	10,4	20 %
CH ₄	0,1	3,7	3600 %
H ₂ O	11,8	11,3	4 %
Outros	1,3	1,3	0%

SOUZA-SANTOS (2012) explica que divergências nas concentrações de uma espécie química específica podem ser justificadas pelas diferenças entre as características do combustível real daquele incluído na base de dados do programa. Contudo, o programa permite realizar alguns ajustes nos parâmetros cinéticos das reações químicas envolvidas no processo a fim de reproduzir melhor as características do combustível real.

Porém, uma vez que não há disponibilidade de informações a respeito dos valores dos parâmetros cinéticos utilizados por ASHIZAWA *et al.* (2005), o referido ajuste não foi realizado no presente trabalho.

Analisando isoladamente as diferenças encontradas na Tabela 8, nota-se que:

- 1) Os resultados da simulação apresentam processo de combustão do carbono mais completo do que observado experimentalmente, resultando em maior teor de CO₂ e menor teor de CO;
- 2) Por outro lado, a maior geração de H₂ e de CH₄ indica que a eficiência calculada do reator para geração do gás de síntese foi maior do que a medida para estes elementos;
- 3) Além da já mencionada diferença dos parâmetros cinéticos, outros fatores como eventuais imperfeições construtivas do reator (como heterogeneidades no isolamento térmico) ou do próprio processo de movimentação interna dos fluidos, podem explicar algumas destas diferenças;
- 4) Da mesma forma, o modelo teórico utilizado faz uso de premissas simplificadoras, como citadas no item 6, de forma a permitir o processo de cálculo com esforço

computacional compatível com o resultado desejado. Algumas destas simplificações, como a adoção de modelo unidimensional e a não consideração de movimentos rotacionais impõem algumas penalidades aos resultados. Torna-se necessário uma avaliação mais analítica para avaliar a significância destas penalidades, o que será feito a seguir, principalmente no que diz respeito ao parâmetro temperatura, crítico para o cálculo de β , como apresentado em 6.1;

- 5) Adicionalmente, em todo processo de medição há erros intrínsecos relacionados ao posicionamento dos sensores, calibração dos instrumentos e precisão dos mesmos;
- 6) A superposição das limitações de cálculo e dos processos experimentais demandam investigações que estão além do escopo deste trabalho. Entretanto, uma vez que estas informações não estão disponíveis, fica o registro destas possíveis causas para uma futura investigação.

De forma geral, embora haja diferença significativa entre os valores de concentração de CH_4 , observa-se que o programa é capaz de reproduzir o comportamento geral da gaseificação da borra no reator de fluxo de arraste. Sendo assim, considera-se possível utilizá-lo para o desenvolvimento de estudos de gaseificação e realizar análises acerca do processo e dos gases produzidos.

Os gráficos ilustrados na Figura 24 e na Figura 25 mostram os resultados calculados para a concentração dos componentes analisados e o gráfico ilustrado na Figura 26 mostra o comportamento da temperatura no interior do gaseificador, sendo $z = 0\text{m}$ correspondente ao ponto de admissão da borra oleosa e $z = 3\text{m}$, o ponto de saída do gás de síntese.

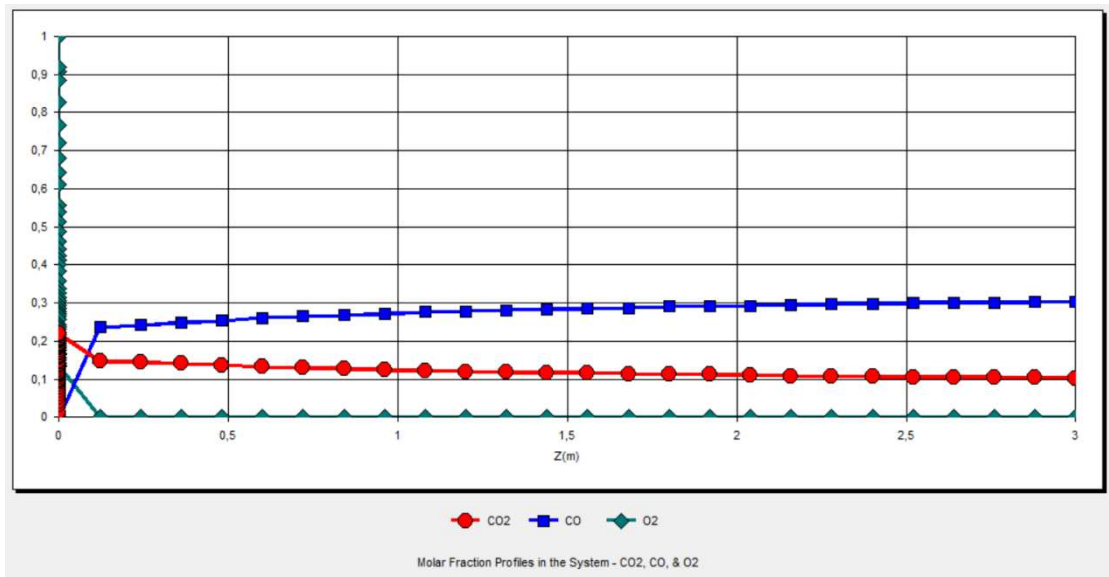


Figura 24 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO₂, CO e O₂.

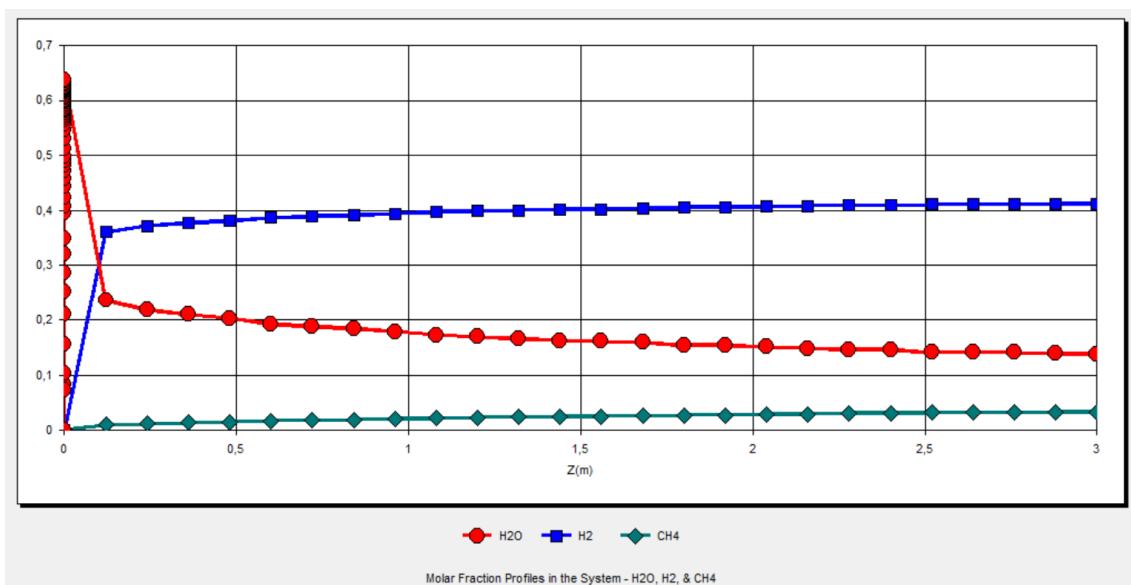


Figura 25 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H₂O, H₂ e CH₄.

O gráfico apresentado na Figura 26 indica o perfil de temperatura no interior do gaseificador. Em seu trabalho, SOUZA-SANTOS (2006) explica que muitas vezes pode ocorrer uma variação entre a temperatura real e aquela obtida pelo programa pois o valor de temperatura medido pelos termopares no equipamento depende da fase que está em

contato com o termopar em um determinado instante, fazendo com que o resultado final seja uma média estatística das temperaturas medidas. No caso do CeSFaMBTM, o valor de temperatura média para cada fase é calculado para cada ponto ao longo do reator.

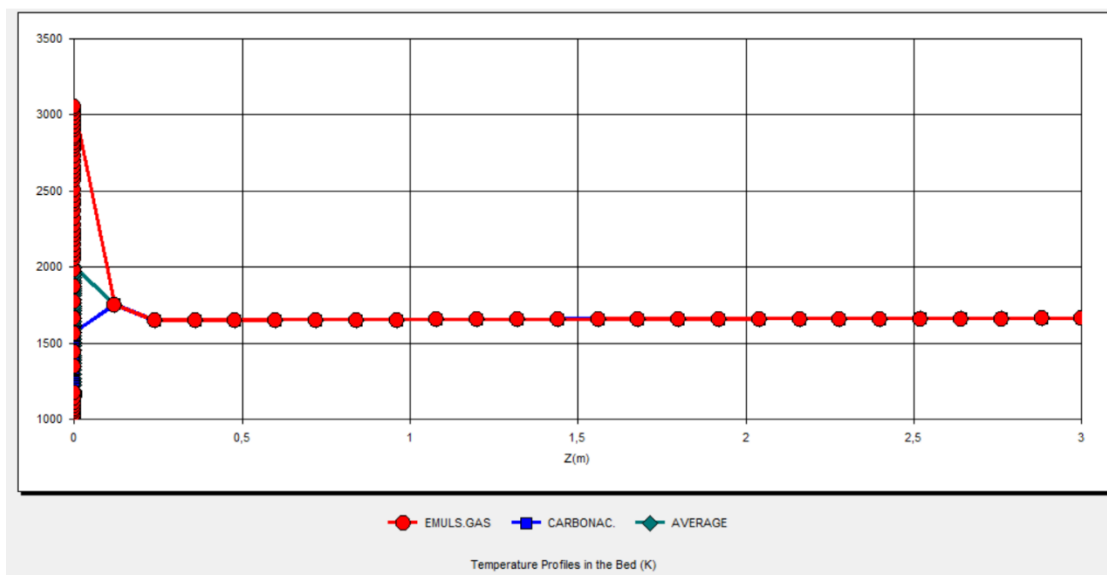


Figura 26 – Perfis de temperatura no leito.

Estes resultados permitem observar uma intensificação do processo de reação no trecho inicial do reator. Destaca-se o seguinte:

- i) Ocorre praticamente uma estabilização dos valores de temperatura a partir de $Z \sim 0.2$ m, precedido por uma forte variação inicial. O valor de estabilização, ao redor de 1600 K é exatamente aquele onde ocorre uma estabilização do valor de β , maximizando a geração de CO em detrimento do CO₂;
- ii) Como uma das premissas de cálculo, listada o item 6, é a inexistência de troca térmica na direção radial, conclui-se que há praticamente uma estabilidade energética a partir deste momento, mesmo que ainda continuem a ser geradas novas substâncias no interior do reator;
- iii) Este comportamento já pode ser visto como uma limitação do cálculo, uma vez que, num reator real haveria a perda de calor ao longo do seu comprimento, exatamente em função do processo convectivo e radiativo com o exterior;

- iv) A Figura 24 indica que a concentração de O_2 tende a zero após este trecho inicial, indicando que o processo de combustão se concentra fortemente neste trecho;

Observando-se as Figura 24 e Figura 25, tem-se que, após uma forte variação no trecho inicial, ainda continuam a ocorrer a formação das substâncias ao longo do comprimento do reator. Ou seja, após a estabilização da temperatura, ainda há o processo de geração de gás de síntese no interior do reator.

8. ESTUDO DE CASO

A fim de avaliar o comportamento do gaseificador ao operar com borra oleosa de petróleo, o presente trabalho analisa três casos distintos. No primeiro caso será analisada a sensibilidade da gaseificação para diferentes razões estequiométricas, em seguida será verificado o desempenho do sistema ao operar com diferente composição de borra e, por último, a possibilidade de utilizar mais de um tipo de borra simultaneamente.

Esses casos permitem analisar o uso do gaseificador para condições reais passíveis de ocorrer em uma refinaria, como a variedade de composição de borras, além de validar o método como uma solução possível para a destinação de borras oleosas.

Esses casos serão analisados com auxílio do software CeSFaMB™ e, para início da simulação do processo de gaseificação é necessário definir os parâmetros que precisam ser selecionados. Esses parâmetros incluem dados para convergência numérica, o equipamento a ser utilizado bem como suas características físicas, o combustível a ser gaseificado, o gás de entranhamento e as condições ambientais.

8.1. Parâmetros para convergência numérica

Os primeiros parâmetros a serem definidos são aqueles ligados à convergência numérica do método que programa CeSFaMB™ utiliza para resolver o sistema de equações que modela o processo de gaseificação. Os parâmetros foram previamente apresentados no item 7.1 deste trabalho e, a seguir, serão apresentados os principais valores adotados, utilizando como referência os intervalos aconselhados por SOUZA-SANTOS (2016) para gaseificadores.

Os valores de CCMIN e CCMAX serão usadas pelo programa nas duas primeiras iterações da simulação, definindo um intervalo de busca para a solução do sistema. Desta forma, os valores destas variáveis foram ajustados a cada simulação, buscando sempre maximizar o CCMIN e minimizar o CCMAX. A redução do intervalo de busca leva a uma convergência mais rápida do sistema.

Tabela 9 – Parâmetros de Convergência

Parâmetros	Valores	Unidades
CCDEVP	2	-
ABSCP	0 (<i>default</i>)	%
VOLCP	0 (<i>default</i>)	%
AVDEVP	0 (<i>default</i>)	-
TGUESS	0 (<i>default</i>)	K
TOLMB	10^{-6}	-
ICONV(1)	0	-
ICONV(2)	2	-
ICONV(3)	0	-
ICONV(4)	0	-
ICONV(5)	0	-
ICONV(6)	1	-
ICONV(7)	0	-
ICONV(8)	0	-
ICONV(9)	1	-
MAXNIT	90	-
MAXNCV	0 (<i>default</i>)	-

O valor do máximo desvio permitido entre a porcentagem de conversão de carbono fixo suposta e a calculada, CCDEVP, foi definido, em geral, como sendo igual a 2. Esse valor, embora permita uma menor rigidez, está dentro da faixa de valores recomendados em SOUZA-SANTOS (2016) e foi escolhido devido à dificuldade de conversão do sistema de equações diferenciais.

O valor da tolerância máxima (TOLMB) permitida durante a solução dos balanços de massa e energia relaciona de forma inversa a precisão dos resultados com o tempo computacional. Por isso, o valor de 10^{-6} , recomendado por SOUZA-SANTOS (2016), foi utilizado nas simulações.

O fator de convergência ICONV(2), define a forma como o programa mapeará a região onde a pirólise acontece. O método sugerido como padrão por SOUZA-SANTOS (2016) considera a região da pirólise aquela que compreende temperaturas de 600 a 1200 K. Contudo, como avaliado por CASTELLANOS (2012), a escolha deste modelo provoca uma maior instabilidade na solução do sistema.

Desta forma, foi utilizado neste trabalho o segundo modelo (ICONCV(2) igual a 1), que faz uso das velocidades das reações e taxa de circulação de partículas no leito. Esta opção, como informado por SOUZA-SANTOS (2016), produz melhores resultados quando comparada a opção padrão.

O fator de convergência ICONV(5), que determina qual será o método selecionado para a solução das equações diferenciais, foi selecionado como sendo igual a 0, correspondente ao método de Gear. Este método é o padrão usado pelo CeSFaMB™ e, como explicado em SOUZA-SANTOS (2016), esse método permite obter soluções mais rápidas e com uma maior precisão e eficiência na solução de equações diferenciais, especialmente no caso de equações rígidas.

O fator de convergência ICONV(6), que permite definir o método de linearização utilizado para resolver o sistema não linear de equações, foi escolhido como sendo igual a 1, correspondente a um sistema de linearização tipo corda no qual o Jacobiano é substituído por uma matriz diagonal baseada em uma derivada direcional.

O fator de convergência ICONV(9), que simula uma fonte de ignição adicional, foi definido como sendo igual a 1. A seleção deste modelo considera uma fonte contínua de ignição, permitindo uma operação mais estável, conforme alertado por SOUZA-SANTOS (2016).

8.2. Gaseificador

O equipamento utilizado como referência neste trabalho para simulação da gaseificação da borra de petróleo foi o gaseificador de fluxo de arraste, utilizado por

ASHIZAWA *et al.* (2005). Este gaseificador é um modelo de escala laboratorial com capacidade para processar 2,4 ton/d e foi projetado pela CRIEPI (*Central Research Institute of Electric Power Industry*) para investigar vários fenômenos que ocorrem no gaseificador, incluindo reações químicas e indicadores de performance do gaseificador.

A planta de gaseificação utilizada no estudo, ilustrada na Figura 27, compreende ainda resfriador de gás, tanque de estocagem de carga com capacidade de 15 m³, bomba axial para alimentar o gaseificador, sistemas de suprimento de oxigênio e nitrogênio e um complexo sistema para medição do processo, como, por exemplo, amostragem do fluxo de calor, tomadas de amostragem para o gás e para partículas com reação parcial e analisador de gás óptico (tipo Raman laser).

Para dar prosseguimento à simulação da gaseificação da borra, o próximo passo é selecionar os parâmetros relacionados ao equipamento. Essa seleção será feita considerando as características físicas do gaseificador supracitado, mantendo os valores o mais fiel o possível. Quando houver necessidade de alguma informação adicional que não foi disponibilizada no artigo de ASHIZAWA *et al.* (2005), será utilizado o valor recomendado por SOUZA-SANTOS (2016).

Os primeiros campos a serem definidos são o Modo de Operação (IGASF) e o Tipo do Equipamento (IEQUIP). O Modo de Operação refere-se ao tipo de operação que será realizada, podendo ser combustão (queimadores ou fornos), gaseificação, reator de oxidação e reator de redução. Para este trabalho será utilizado o modo “Gaseificação”.

Após a definição do modo de operação, é necessário selecionar o tipo do equipamento. Os equipamentos atrelados ao modo de operação “gaseificação” podem ser do tipo leito móvel, fluidizado borbulhante, fluidizado circulante ou fluxo de arraste. Este último, foi a opção selecionada neste trabalho.

Em seguida é necessário informar os dados relacionados à geometria do equipamento. Conforme observado na Figura 23, o gaseificador utilizado no experimento de ASHIZAWA *et al.* (2005) é formado por uma única seção cilíndrica de 300 mm de diâmetro interno e 3.000 mm de altura. Ao redor do corpo do gaseificador existe um material refratário e isolante térmico, que ajuda a manter uma temperatura elevada no interior do gaseificador, evitando perda de calor para o ambiente.

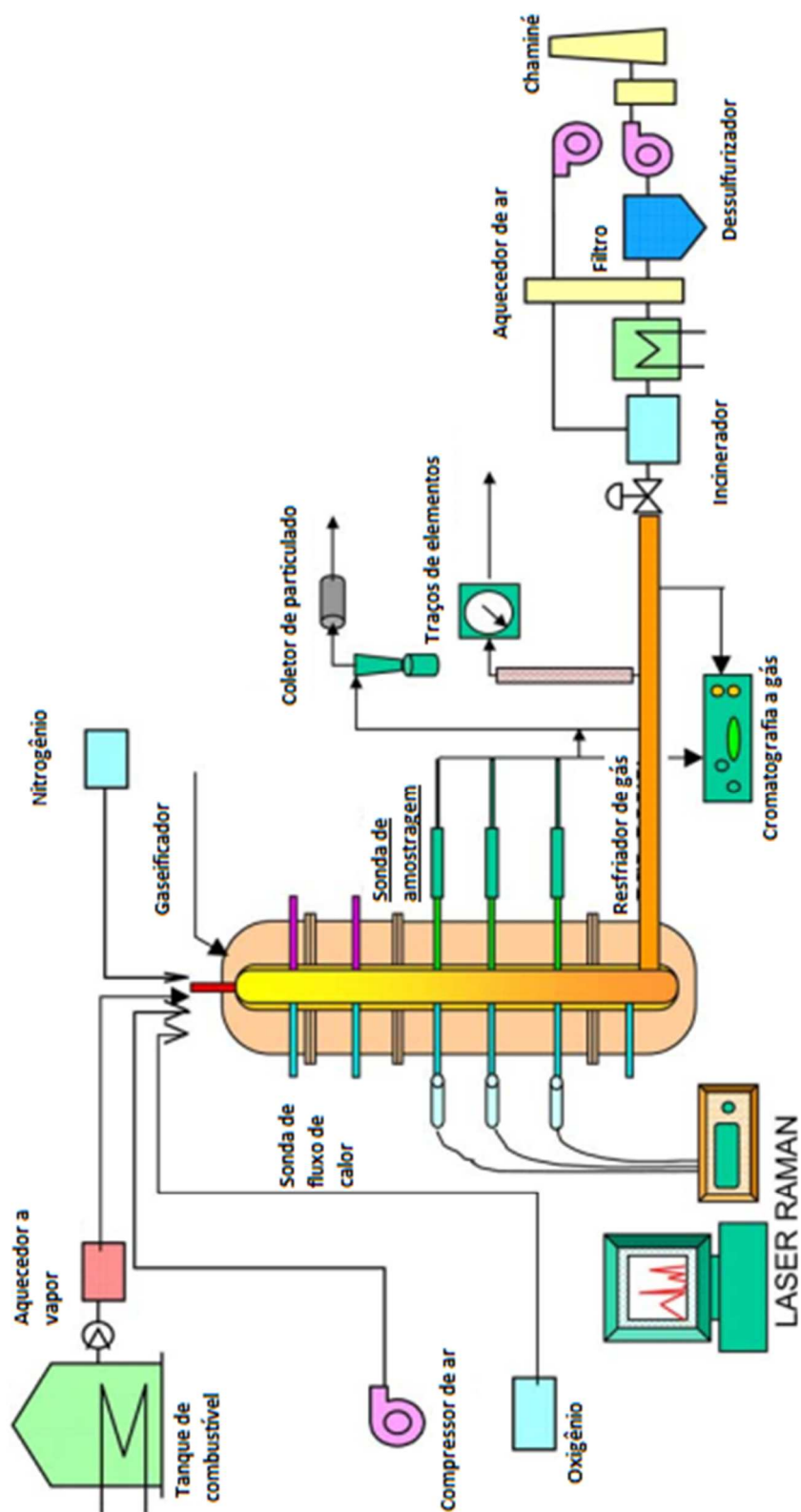


Figura 27 – Desenho esquemático de um gaseificador de escala laboratorial (Fonte: Adaptado de ASHIZAWA *et al*, 2005).

Com relação à posição dos bocais, a carga e o gás de entranhamento entram pela parte superior do gaseificador e o gás de síntese sai pelo fundo. Por se tratar de um equipamento com fluxo descendente, a posição de entrada da carga é definida como sendo $Z = 0$ e a saída do gás de síntese como sendo $Z = l$, onde l corresponde ao comprimento do gaseificador.

O gás de entranhamento é injetado no gaseificador através de um distribuidor de gás, que procura fazer com que o mesmo seja inserido de forma uniforme no equipamento, evitando pontos de estagnação. Este distribuidor possui diversos orifícios com diâmetros bem pequenos que serão definidos de acordo com o tamanho do equipamento, vazão e o tipo da carga. Por falta de informação a respeito deste item, foram utilizados os valores recomendados por SOUZA-SANTOS (2016) para um equipamento semelhante. Desta forma, foi selecionado um distribuidor com 120 orifícios de 2 mm cada.

8.3. Combustível

Após definido o equipamento, é necessário definir o tipo de fluido a ser gaseificado. Conforme explicado no item 7.5, devido à dificuldade de definir a composição da borra optou-se por utilizar o Orimulsion®, que é um óleo venezuelano extra-pesado de composição definida.

A fim de simular o combustível escolhido, o CeSFaMB™ apresenta em seu banco de dados uma grade variedade de combustíveis, dentre eles carvão, madeira, bagaço de cana, biomassa de forma geral, coque de petróleo e combustível sólido. Dentre as opções disponíveis, foi selecionada o coque de petróleo, por apresentar maior similaridade de composição e viscosidade com a borra de petróleo.

Em seguida, é necessário informar a correta composição da carga, informada na Tabela 7, e as propriedades físicas do fluido, que são as mesmas informadas por ASHIZAWA *et al.* (2005). Com relação à temperatura de entrada, pelo fato de mesma não ter sido divulgada, foi feito um ajuste manual de forma que a temperatura de saída coincidissem com aquela informada no artigo.

A

Tabela 10 apresenta as propriedades consideradas para a carga.

Tabela 10 – Propriedades da carga utilizada

Fluido	Orimulsion®
Vazão	2,4 ton/d (100 kg/h)
Pressão de operação	2.500,0 kPa
Temperatura	1.200 K

Outro dado importante a ser informado é a distribuição de tamanhos de partículas da borra de petróleo alimentada dentro do reator. Essa distribuição de tamanhos é utilizada para calcular o tamanho médio inicial da partícula, como explicado no item 5.1.2. Alguns dados necessários para a caracterização das partículas não são conhecidos, desta forma, optou-se por adotar valores encontrados nos exemplos do programa CeSFaMB™ descritos em SOUZA-SANTOS (2016). Estes valores estão representados na Tabela 11

Tabela 11 – Distribuição do tamanho de partícula do combustível

Abertura da Peneira	Porcentagem mássica retida
3,0	1,0
2,0	1,0
1,0	1,0
0,8	1,0
0,6	1,0
0,5	2,0
0,4	3,0
0,3	4,0
0,2	5,0
0,1	78,0
0,05	2,0
0,01	1,0

8.4. Gás de Arrasto

O último parâmetro a ser definido é o gás de arrasto (ou gás de entranhamento). Esse gás é responsável pelo arraste da carga através do gaseificador e também pelas reações químicas de oxidação. Desta forma, é de suma importância que o gás tenha vazão e velocidade suficientes para promover a gaseificação.

Além disso, o gás de entranhamento pode ser uma corrente de oxigênio, ar ou, até mesmo, ar enriquecido com oxigênio. De forma geral, o mais comum em trabalhos que utilizam o gaseificador de fluxo de arraste é a utilização de uma corrente de oxigênio puro, uma vez que o nitrogênio não apresenta benefícios para as reações de gaseificação. Além disso, a inclusão de nitrogênio no gaseificador torna necessário uma maior vazão de gás de fluidização para compensar o oxigênio presente. Neste trabalho será considerada uma corrente de oxigênio puro.

No experimento realizado, ASHIZAWA *et al.* (2005) avaliaram o comportamento da gaseificação para uma razão de oxigênio por carga de 0,38 e, em seguida, comparou os resultados obtidos com a gaseificação realizada para outras razões estequiométricas.

Uma maior razão estequiométrica indica uma maior concentração de oxigênio no sistema, o que favorece as reações de oxidação. Ou seja, quanto maior a presença de oxigênio, mais próximo o sistema estará de uma combustão completa. O inverso vale para uma menor razão estequiométrica.

8.5. Condições Ambientais

Outros fatores que podem influenciar nas reações de gaseificação são as condições ambientais. Dependendo da temperatura externa e da quantidade de vento, é possível aumentar a troca térmica do equipamento com o meio, reduzindo a temperatura do gaseificador e prejudicando a ocorrência de determinadas reações.

Neste trabalho, as condições ambientais utilizadas seguem os valores recomendados por SOUZA-SANTOS (2006), que representam uma boa aproximação dos valores divulgados para a região de instalação do CRIEPI, e estão informadas na

Tabela 12.

Tabela 12 – Condições ambientes

Condições Ambientes	
Temperatura média do ar [K]	290
Pressão [bar]	1,01
Velocidade do vento [m/s]	2

9. SIMULAÇÕES

Uma vez validado o programa CeSFaMBTM para reproduzir o comportamento da gaseificação de borra oleosa em um gaseificador de fluxo de arraste, será avaliada a sensibilidade do gaseificador perante variações de razões estequiométricas, composição da borra e, até mesmo, mistura de mais de uma borra. Estas análises permitirão uma visão geral dos gases produzidos e sua futura aplicação em condições reais na indústria. Para realização desta análise, o estudo será dividido em três etapas.

No primeiro momento será reproduzido o modelo apresentado por ASHIZAWA *et al.* (2005), também já utilizado para validação do programa no item 7.5 do presente trabalho, porém variando a razão estequiométrica com os valores informados no item 8.4. Para efeito de identificação, a análise realizada com base no estudo de ASHIZAWA *et al.* (2005) será identificada como Caso 1 e, para cada variação de razão estequiométrica, será considerado um subcaso. Assume-se, portanto, as nomenclaturas Caso 1.1, Caso 1.2 e Caso 1.3 para as razões estequiométricas de 3,5, 3,8 e 4,1, respectivamente.

Em seguida, serão mantidas as mesmas características físicas do gaseificador, porém será alterada a composição do combustível. Uma vez que a composição da borra é de difícil determinação, será considerada uma composição alternativa de borra de petróleo que pode ser gerada em uma refinaria. Esta análise será nomeada como Caso 2. O estudo deste caso será feito para as mesmas razões estequiométricas do caso de validação do programa. Assim como feito anteriormente, foram adotadas as nomenclaturas Caso 2.1, Caso 2.2 e Caso 2.3 para as razões estequiométricas de 3,5, 3,8 e 4,1, respectivamente.

Por último, será analisada a possibilidade de misturar diferentes matérias-primas como combustível do gaseificador. Além da borra oleosa utilizada no Caso 1, será utilizado como matéria-prima a carga de uma unidade de coqueamento retardado. Esta análise é designada como Caso 3.

Essa análise permite avaliar a flexibilidade do sistema para operar com outras matérias-primas que podem existir em uma refinaria.

Um resumo dos casos analisados está apresentado na Tabela 13.

Tabela 13 – Resumo dos casos analisados.

Caso	Subcaso	Descrição
1	1	Análise do estudo de ASHIZAWA <i>et al.</i> (2005), considerando $RE = 0,35$.
	2	Análise do estudo de ASHIZAWA <i>et al.</i> (2005), considerando $RE = 0,38$.
	3	Análise do estudo de ASHIZAWA <i>et al.</i> (2005), considerando $RE = 0,41$.
2	1	Análise para uma composição distinta de borra oleosa, considerando $RE = 0,35$.
	2	Análise para uma composição distinta de borra oleosa, considerando $RE = 0,38$.
	3	Análise para uma composição distinta de borra oleosa, considerando $RE = 0,41$.
3	-	Análise da gaseificação de duas matéria-primas simultaneamente.

9.1. Caso 1: Variação da razão estequiométrica

Para o primeiro caso de simulação, Caso 1, será analisado o comportamento do processo de gaseificação em função da variação da razão estequiométrica.

Com base no experimento realizado por ASHIZAWA *et al.* (2005), serão consideradas duas outras razões estequiométricas, uma superior e outra inferior. Uma vez que na validação do modelo foi utilizado a razão de oxigênio de 0,38, serão avaliadas as composições de gás de síntese para as razões de 0,35 e 0,41. Para essas novas condições, as composições obtidas para os gases de síntese estão informadas na Tabela 14.

Analisando os resultados apresentados na Tabela 14, é possível observar que a variação na razão estequiométrica praticamente não exerceu influência sobre a porcentagem de H_2 , CO_2 e H_2O . Contudo, houve variação significativa na quantidade de CO e CH_4 produzidos. O aumento de oxigênio disponível para ocorrência das reações químicas favoreceu a combustão parcial do carbonizado e, em consequência disto, houve

uma redução na formação do CH_4 , já que o carbono presente no combustível está sendo consumido para formação de monóxido de carbono.

Tabela 14 – Resultados obtidos para diferentes razões estequiométricas.

<i>RE</i>	Composição do gás de síntese [% vol.]					Percentual de convergência
	H_2	CO	CO_2	CH_4	H_2O	
0,35	42,2	30,5	10,4	4,3	11,2	92,2%
0,38	42,2	31,1	10,4	3,7	11,3	94,9%
0,41	42,2	31,7	10,3	3,6	11,1	98,9%

Os gráficos da Figura 28 e da Figura 29 mostram o comportamento de formação dos elementos acima para a razão estequiométrica de 0,35, enquanto os gráficos apresentados na Figura 30 e na Figura 31 mostram o comportamento de formação para a razão estequiométrica de 0,41.

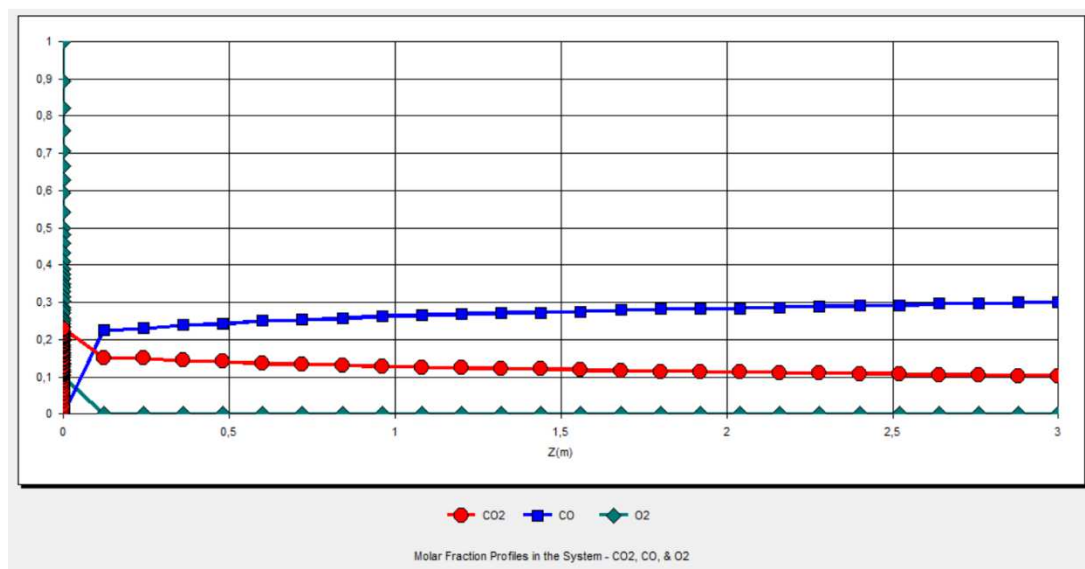


Figura 28 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO_2 , CO e O_2 – para $RE = 0,35$.

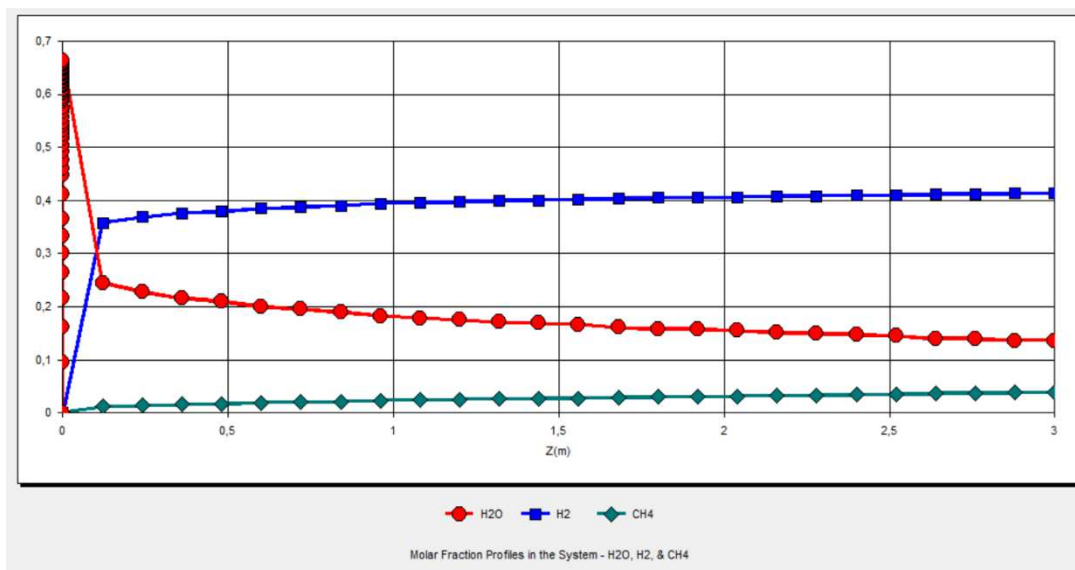


Figura 29 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H₂O, H₂ e CH₄ – para $RE = 0,35$.

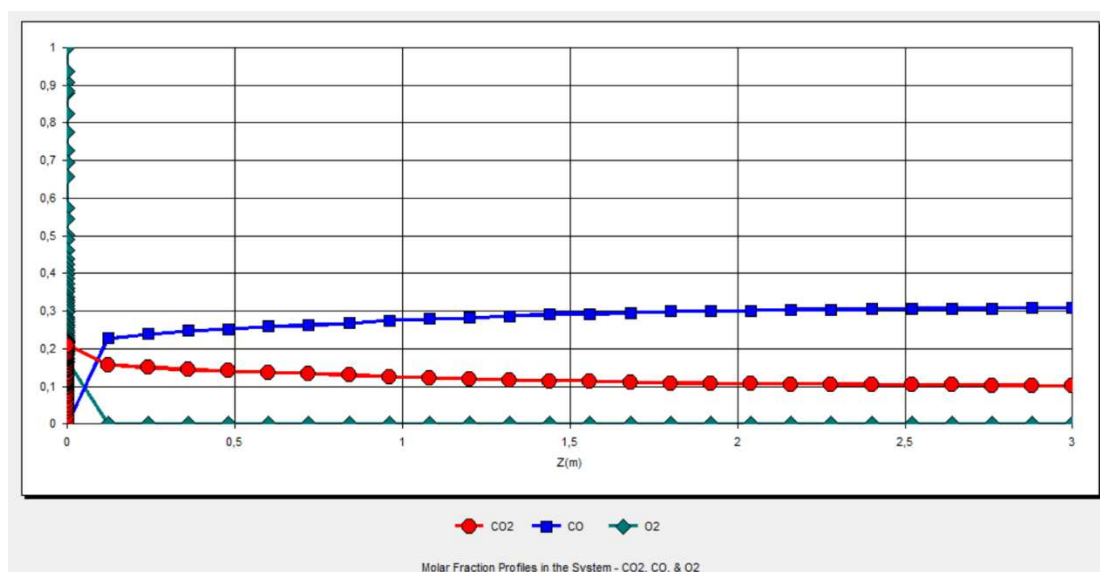


Figura 30 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO₂, CO e O₂ – para $RE = 0,41$.

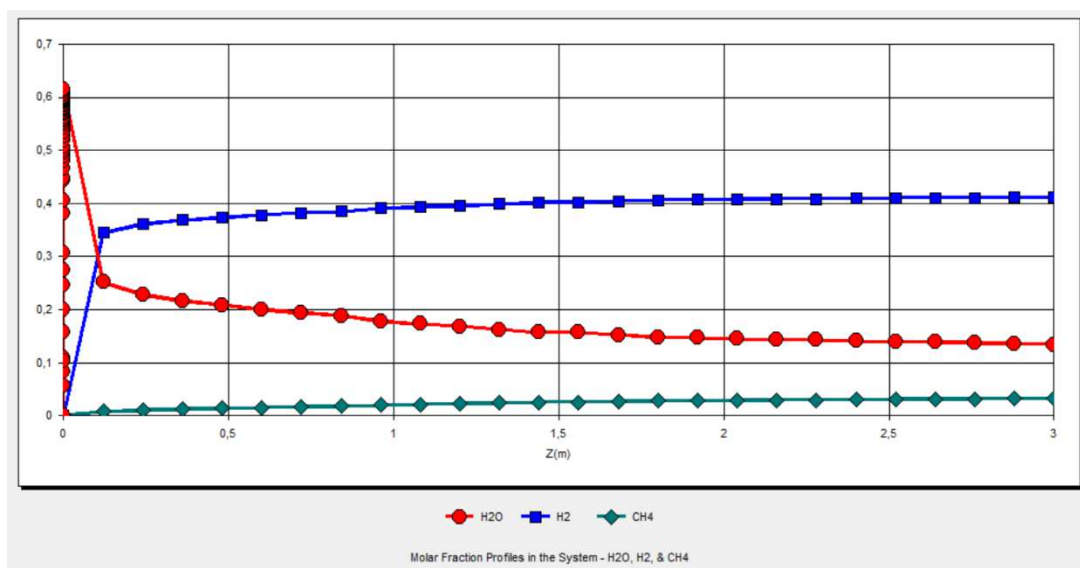


Figura 31 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H₂O, H₂ e CH₄ – para $RE = 0,41$.

Uma comparação da porcentagem dos elementos químicos no interior do gaseificador para cada uma das razões estequiométricas estudada pode ser observada na Figura 32.

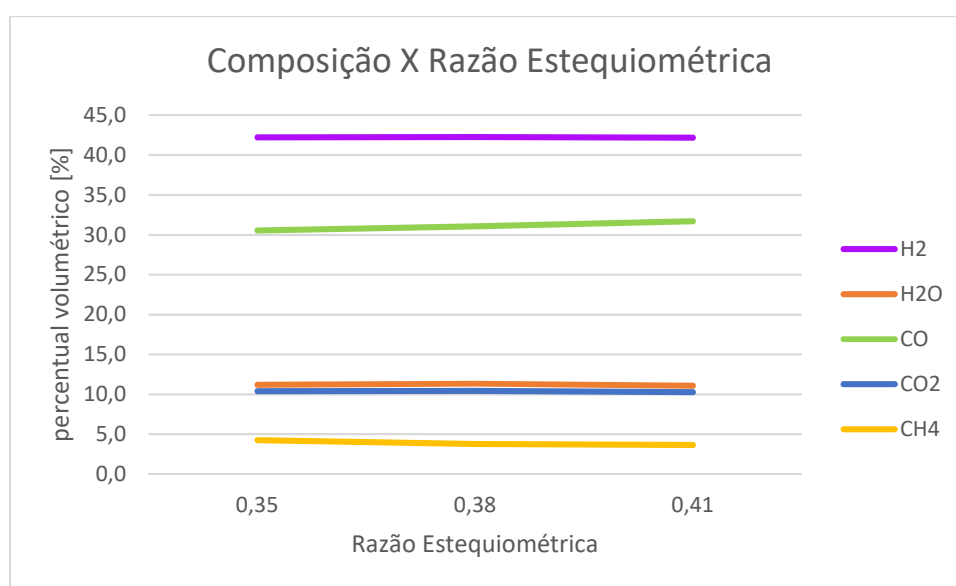


Figura 32 – Variação da fração volumétrica dos principais componentes no gaseificador em função da razão estequiométrica.

Analisando-se este comportamento, observa-se que:

- i) Para as três *RE* consideradas, o consumo total do oxigênio ocorre no trecho inicial do reator, enquanto as demais substâncias apresentam uma forte variação no trecho inicial, porém continuam a variar ao longo do comprimento do reator.
- ii) A variação de todas as substâncias é muito similar nas três *RE*, incluindo os valores atingidos. A variação de cerca de 16% no *RE* resultou em nenhuma variação no percentual de H_2 e de cerca de 1% nos H_2O e CO_2 ;
- iii) Por outro lado, esta mesma variação resultou em diferenças de 4% no teor de CO e 19% no de CH_4 , indicando uma forte sensibilidade destas substâncias em relação à *RE*.
- iv) Portanto, o controle do fluxo de ar é uma medida importante para a vazão de gás de síntese e de aproveitamento energético da borra.

Outro fator que sofre influência da alteração da razão estequiométrica é a temperatura final do gaseificador, e, por conseguinte, do gás de síntese. Essa variação deve-se às reações que ocorrem no gaseificador. No caso da maior razão estequiométrica, há o aumento no número de reações de gaseificação do carbonizado, que é um processo exotérmico, e uma redução nas reações de formação de metano, que é uma reação endotérmica. Ou seja, existe maior liberação de energia no gaseificador com menor absorção, resultando em um aumento de temperatura.

O contrário ocorre com a redução da razão estequiométrica. Há maior demanda energética por parte das reações de formação de metano, enquanto a redução de reações de gaseificação do carbonizado faz com que a energia liberada no interior do gaseificador seja menor, levando à uma menor temperatura final.

Os gráficos ilustrados na Figura 33 e na Figura 34 mostram o comportamento da temperatura no interior do gaseificador para cada uma das razões estequiométricas avaliada.

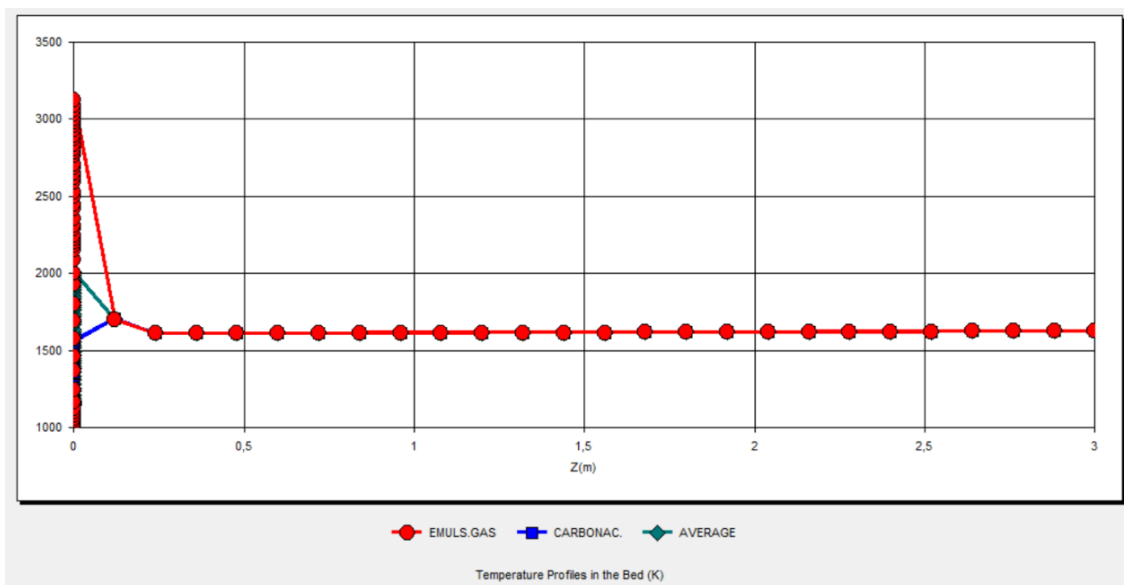


Figura 33 – Perfis de temperatura no leito para $RE = 0,35$.

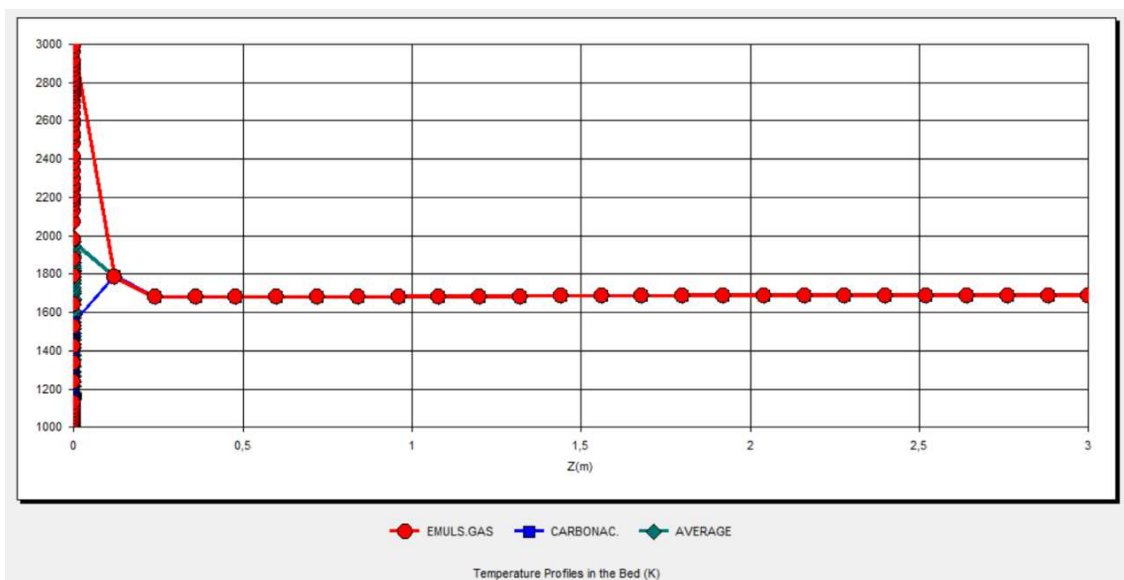


Figura 34 – Perfis de temperatura no leito para $RE = 0,41$.

As Tabela 15 e Tabela 16 apresentam valores de temperatura obtidos ao longo do gaseificador para os três casos simulados e os valores de temperatura máxima e final, respectivamente.

Tabela 15 – Valores de temperatura ao longo do gaseificador para cada caso.

Z [m]	Temperatura [K]		
	Caso 1.1	Caso 1.2	Caso 1.3
0,00	1147,82	1146,29	1146,11
0,25	1611,01	1650,41	1786,46
0,50	1611,52	1650,99	1678,60
0,75	1612,67	1652,27	1679,08
1,00	1614,79	1654,39	1681,41
1,25	1615,42	1654,95	1682,14
1,50	1617,00	1656,39	1684,13
1,75	1618,86	1657,88	1685,14
2,00	1618,74	1658,59	1686,23
2,25	1621,37	1660,12	1686,38
2,50	1622,97	1660,74	1686,70
2,75	1625,20	1660,74	1686,87
3,00	1626,70	1661,37	1687,25

Tabela 16 – Valores de temperatura inicial, final e máxima e valores de β para cada caso.

	Temperatura [K]		
	Caso 1.1	Caso 1.2	Caso 1.3
Inicial	1147,82	1146,29	1146,11
Final	1626,70	1661,37	1687,25
Máxima	2010,29	2002,40	1967,44
β inicial	0,54206	0,54234	0,54237
β final	0,50910	0,50841	0,50795

Pelos resultados da Tabela 16, pode-se observar que o coeficiente β é aproximadamente 0,5, devido às altas temperaturas alcançadas. Conforme explicado

anteriormente, esse valor faz com que as reações que ocorrem no leito sejam predominantemente de combustão parcial.

Além disso, pode-se observar que:

- i) Temperatura inicial (antes do início da combustão) é mesma para todas as RE, eliminando a influência desta variável nesta etapa.
- ii) Temperatura máxima, obtida no trecho onde ocorre a combustão, aumenta com a redução de RE, indicando que aumento da vazão mássica do gás oxidante tende a roubar calor do processo.
- iii) Temperatura Final aumenta com o valor de RE, indicando que este aumento de vazão mássica tende a reter mais o calor, aumentando a capacitância térmica do sistema. Este aumento da temperatura, nas faixas analisadas, permitiria reduzir o comprimento do reator necessário para atingir a estabilização da geração de gás de síntese.

9.2. Caso 2: Variação da composição do combustível

O segundo caso de simulação, denominado aqui de Caso 2, consiste na análise do comportamento do gaseificador para operar com borras de petróleo de diferentes composições químicas.

Neste cenário, será utilizado o mesmo gaseificador do caso anterior, Caso 1, com as mesmas condições de operação. É importante destacar que, em uma situação real, os parâmetros de pressão e temperatura podem ser modificados visando aumentar o desempenho do equipamento. Contudo, para efeito deste estudo, serão mantidas as mesmas condições de forma a tornar a comparação entre os casos equivalentes.

Para o combustível do gaseificador, será considerada uma nova composição de borra de petróleo, apresentada na Tabela 17, analisada por FURIMSKY (1999) durante seu estudo sobre coque retardado de petróleo.

Tabela 17 – Composição da nova borra em base mássica (Fonte: Adaptado de FURIMSKY, 1999)

Análise aproximada	
Umidade	5,96%
Cinzas	1,06%
Carbono fixo	84,47%
Voláteis	8,52%
Análise imediata (base seca)	
C	83,44%
H	3,35%
O	0,04%
N	1,71%
S	4,45%
Cinzas	7,01%
Poder calorífico superior [MJ/kg]	
HHV	33,80

Para verificação do comportamento do gaseificador, a análise será feita para as mesmas três razões estequiométricas utilizadas no caso anterior: 0,35, 0,38 e 0,41.

As composições calculadas para os gases de síntese das condições simuladas estão apresentadas na Tabela 18.

Tabela 18 – Resultados calculados para as três razões estequiométricas.

Razão estequiométrica	Composição do gás de síntese (% vol.)					Percentual de convergência
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
0,35	17,8	69,9	3,9	3,9	1,9	28,9%
0,38	18,3	68,8	4,2	4,0	2,0	31,7%
0,41	18,4	68,8	4,8	2,7	2,6	32,6%

Ao comparar os resultados obtidos para essa nova composição de borra é possível observar que houve uma redução brusca na porcentagem de hidrogênio presente no gás de síntese. Essa redução é acompanhada um crescimento exponencial da porcentagem de formação de monóxido de carbono.

Alguns fatores podem justificar este comportamento. Uma das justificativas está no percentual de umidade da borra. Com a redução do número de moléculas de água, existe uma redução da reação de formação de hidrogênio (R.2) e, o carbono dissociado reage com o dióxido de carbono aumentando a produção de CO.

Outro fator que justifica este comportamento é o fato deste reator não ter sido dimensionado para a nova composição de borra, o que faz com que o tempo de residência no interior do gaseificador não seja suficiente para que ocorram as reações de gaseificação, o que pode ser observado pela redução da convergência de carbono.

Com relação à variação da razão estequiométrica, é possível observar que, diferente do ocorrido no Caso 1, a composição do gás de síntese foi mais afetada pela variação da razão estequiométrica. O aumento da razão estequiométrica favoreceu a formação de H_2 , CO_2 e H_2O acompanhada por uma redução significativa na formação de CH_4 . Além disso, pode ser percebido uma ligeira redução na formação de CO, que pode ser justificada pelo favorecimento das reações de formação dos demais elementos.

Os gráficos apresentados nas Figura 35, Figura 36 e Figura 37 mostram o comportamento de formação dos elementos CO_2 , CO e O_2 para cada razão estequiométrica estudada.

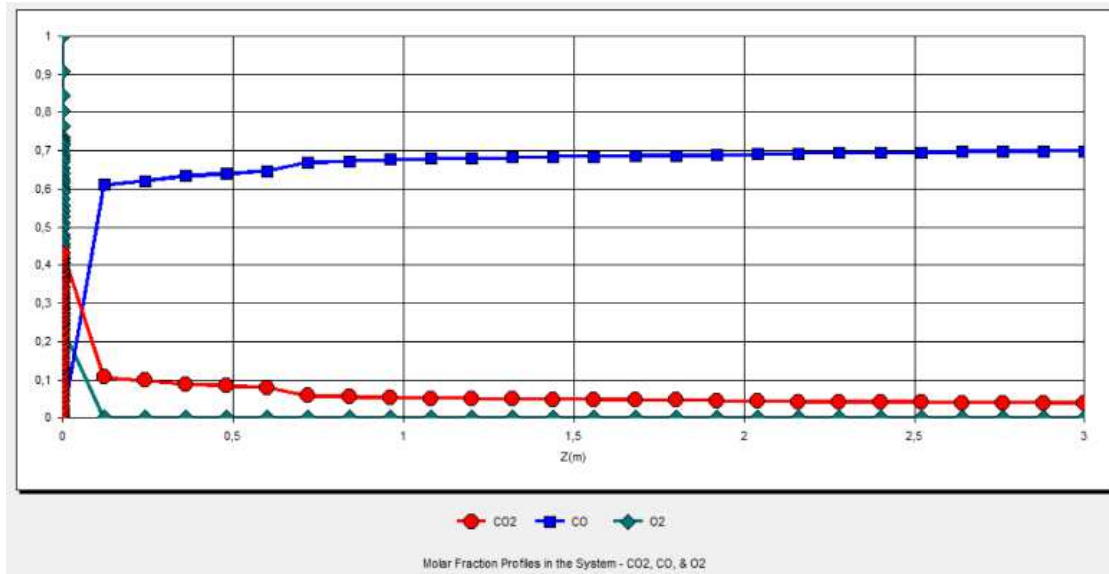


Figura 35 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO₂, CO e O₂ – para $RE = 0,35$.

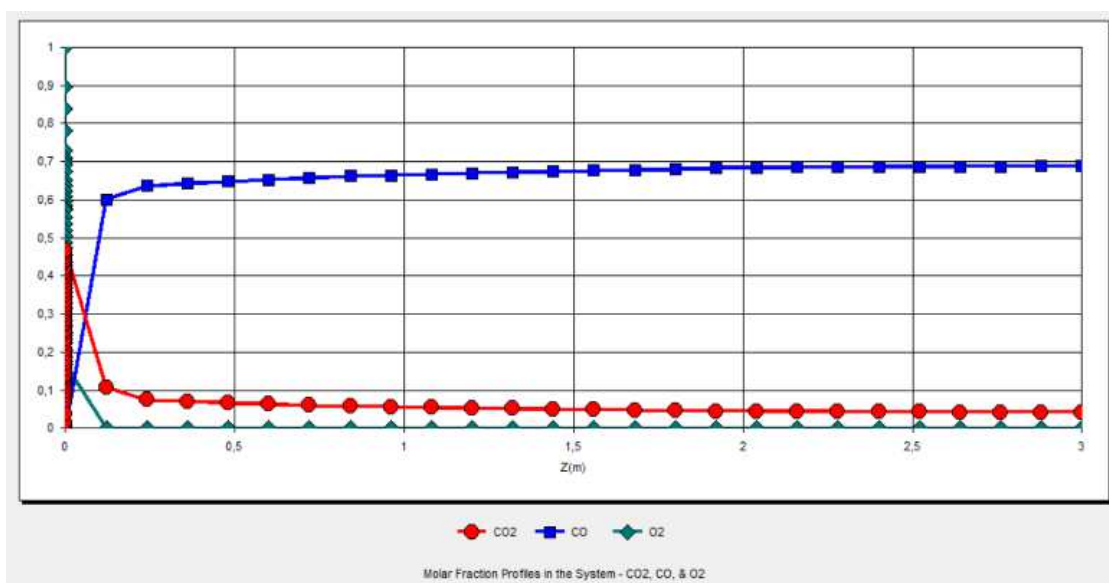


Figura 36 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO₂, CO e O₂ – para $RE = 0,38$.

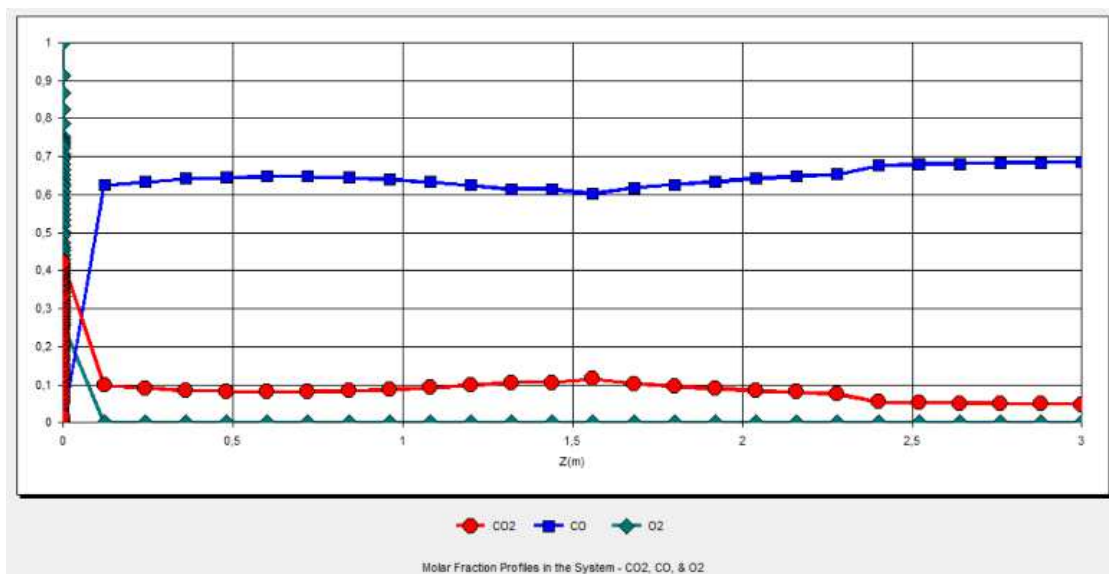


Figura 37 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO₂, CO e O₂ – para $RE = 0,41$.

Os gráficos apresentados nas Figura 38, Figura 39 e Figura 40 mostram o comportamento de formação dos elementos H₂O, H₂ e CH₄ para cada razão estequiométrica estudada.

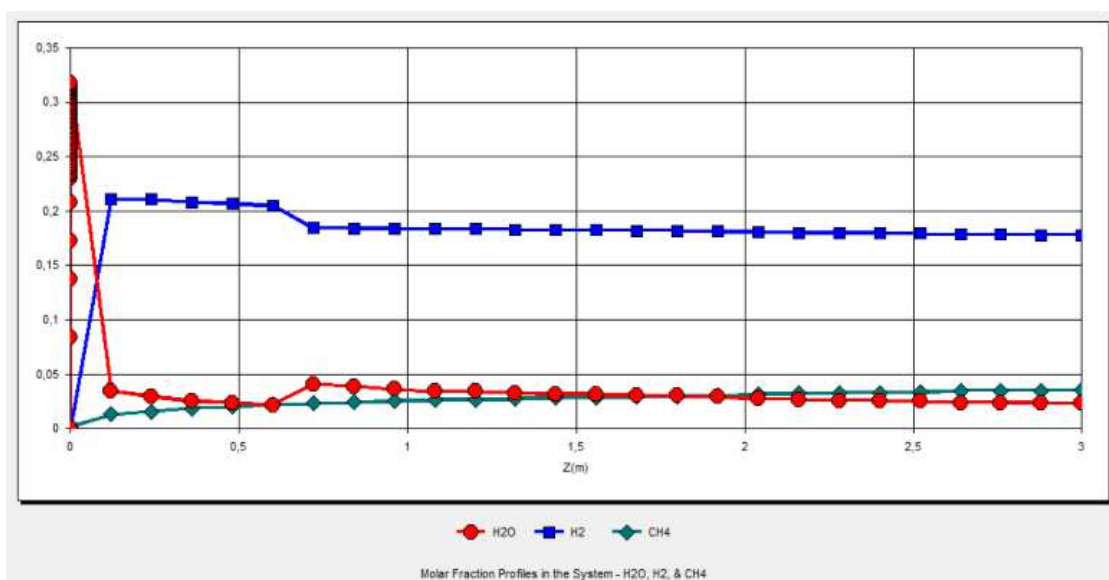


Figura 38 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H₂O, H₂ e CH₄ – para $RE = 0,35$.

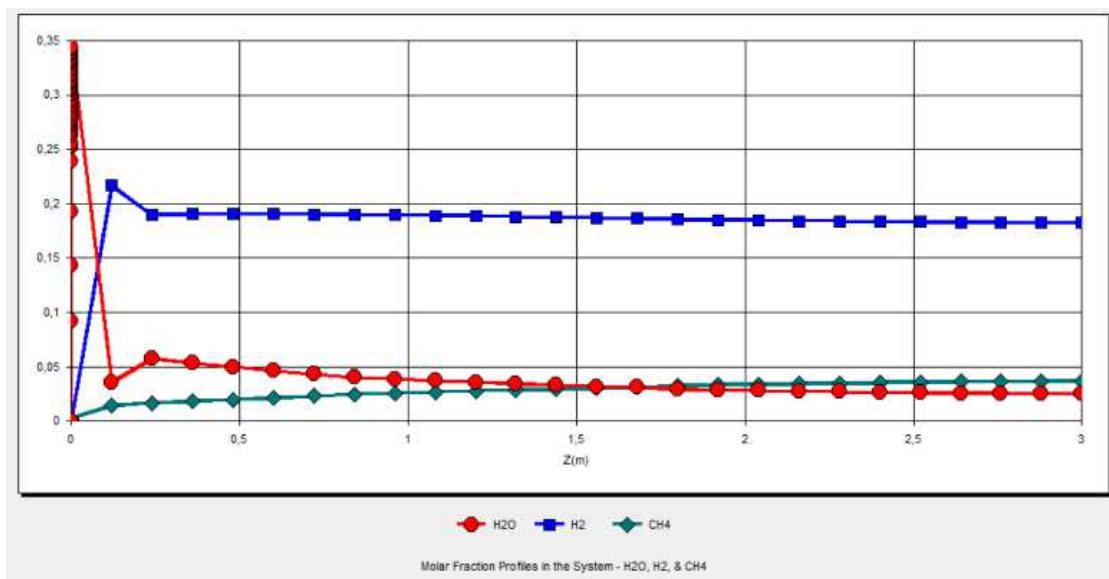


Figura 39 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H₂O, H₂ e CH₄ – para $RE = 0,38$.

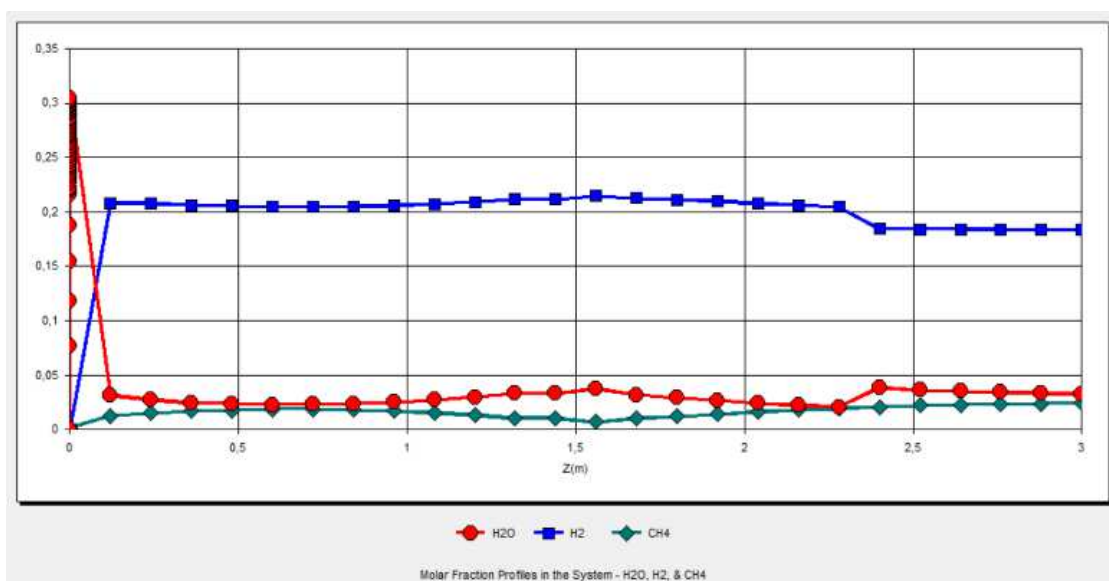


Figura 40 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H₂O, H₂ e CH₄ – para $RE = 0,41$.

A comparação da porcentagem dos elementos químicos no interior do gaseificador para cada uma das razões estequiométricas estudada pode ser observada na Figura 41.

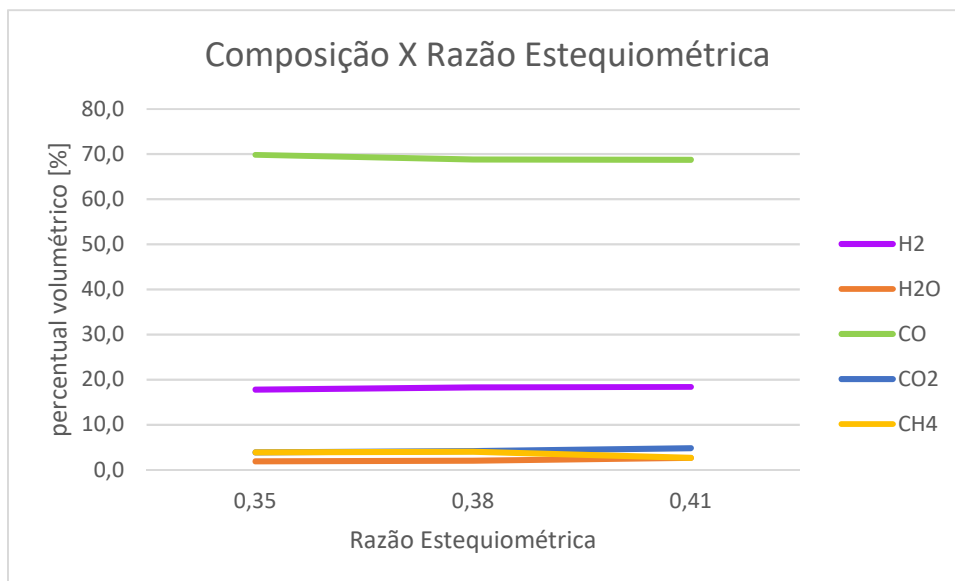


Figura 41 – Variação da fração volumétrica dos principais componentes no gaseificador em função da razão estequiométrica.

Com base nos gráficos acima, pode-se observar que:

- i) Assim como no Caso 1, o O_2 é totalmente consumido no início das reações nos três casos analisados, indicando que o processo de combustão está concentrado no trecho inicial do reator.
- ii) As variações bruscas nas concentrações de CO, CO_2 , H_2 e H_2O indicam a ocorrência de reações homogêneas retardadas ($CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$).
- iii) Para RE igual a 0,41 (Caso 3), a oscilação das frações dos elementos químicos indica que não foi alcançada a estabilidade química, ou seja, as reações continuam ocorrendo ao longo do reator.

Outro parâmetro a ser analisado é a temperatura dos gases no interior do gaseificador em função da razão estequiométrica. Assim como observado para o Caso 1, a maior razão estequiométrica provoca uma maior temperatura final do gás de síntese, em função do aumento no número de reações exotérmicas que ocorrem durante o processo de gaseificação.

Contudo, quando comparadas as temperaturas dos dois casos, é possível observar que as temperaturas obtidas no Caso 1 estão na ordem de 1600 K, superiores às temperaturas do Caso 2, que estão na ordem de 1400 K.

Assim como observado anteriormente, o Caso 1 teve um percentual de conversão de carbono muito superior ao Caso 2, significando um maior número de reações químicas ocorrendo no interior do gaseificador. Como as reações de gaseificação do carbonizado são de maioria exotérmica, uma maior ocorrência dessas reações provoca uma maior liberação energética, o que resulta em uma maior temperatura final.

Os gráficos das Figura 42, Figura 43 e Figura 44 mostram o comportamento da temperatura no interior do gaseificador para cada uma das razões estequiométricas avaliada.

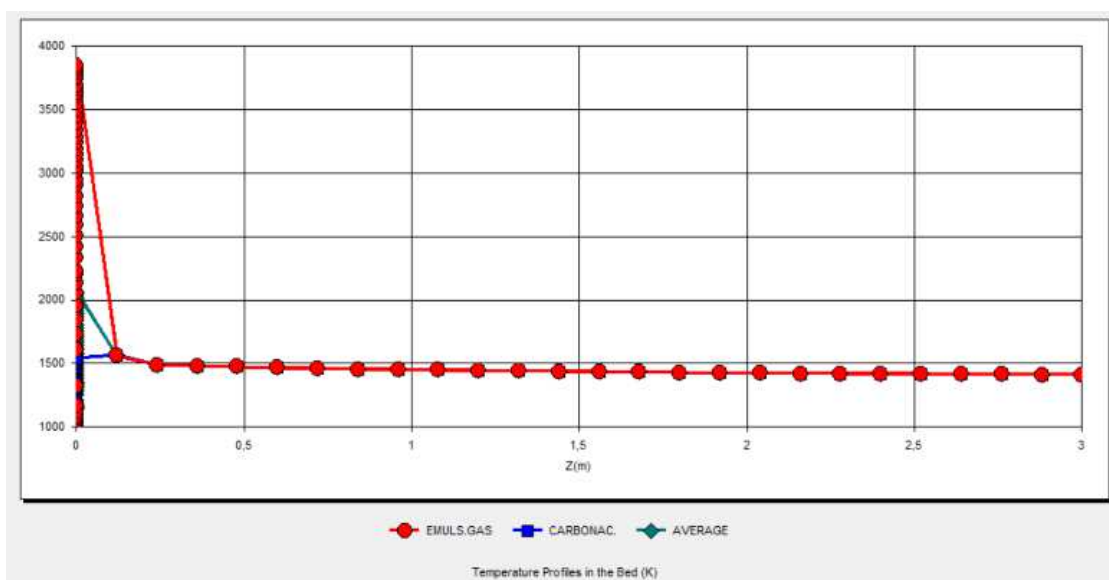


Figura 42 – Perfis de temperatura no leito para $RE = 0,35$.

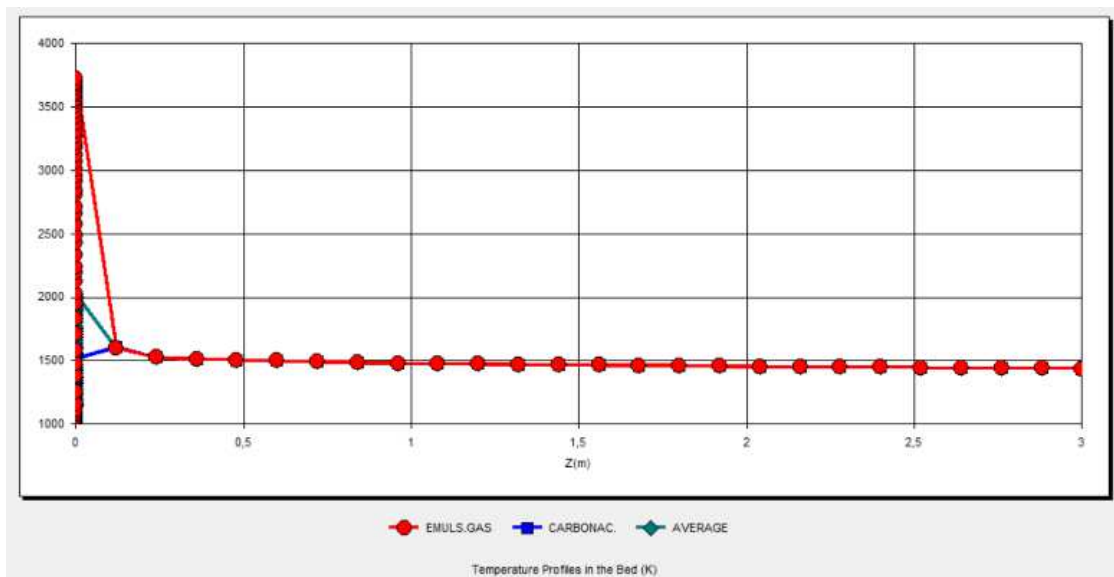


Figura 43 – Perfis de temperatura no leito para $RE = 0,38$.

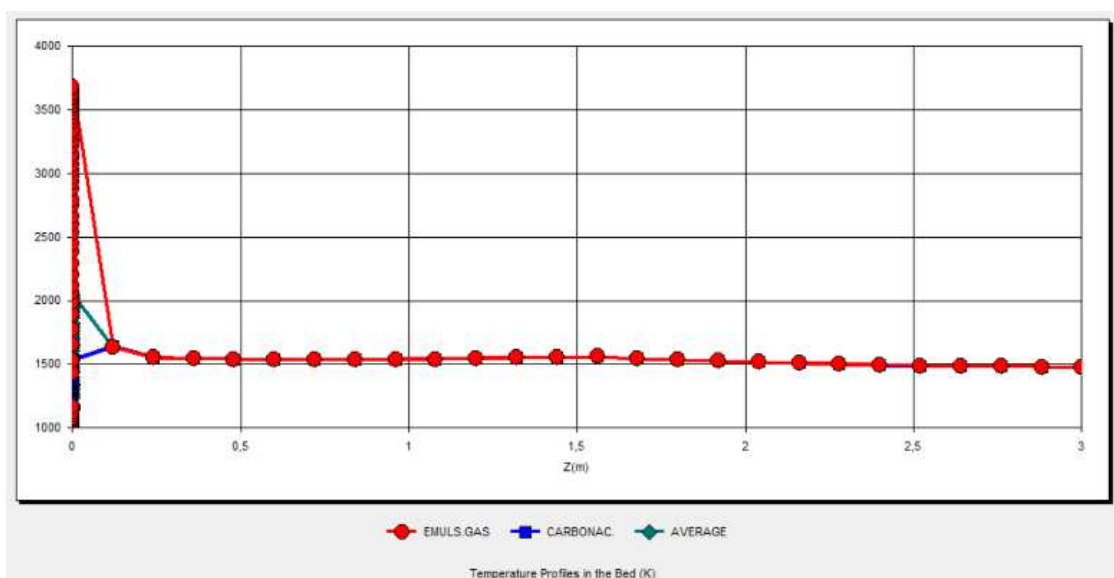


Figura 44 – Perfis de temperatura no leito para $RE = 0,41$.

As Tabela 19 e

Tabela 20 apresentam valores de temperatura obtidos ao longo do gaseificador para os três casos simulados e os valores de temperatura máxima e final, respectivamente.

Tabela 19 – Valores de temperatura ao longo do gaseificador para cada caso.

Z [m]	Temperatura [K]		
	Caso 2.1	Caso 2.2	Caso 2.3
0,00	1142,21	1140,91	1139,78
0,25	1490,17	1526,44	1555,36
0,50	1474,75	1507,89	1541,06
0,75	1461,31	1491,28	1534,67
1,00	1447,60	1473,91	1541,93
1,25	1444,16	1469,39	1547,19
1,50	1434,14	1465,48	1560,86
1,75	1427,75	1460,66	1534,47
2,00	1423,61	1452,81	1516,75
2,25	1419,93	1447,63	1504,12
2,50	1416,69	1445,26	1488,09
2,75	1413,85	1440,20	1482,26
3,00	1411,19	1437,51	1476,61

Tabela 20 – Valores de temperatura inicial, final e máxima e valores de β para cada caso.

	Temperatura [K]		
	Caso 2.1	Caso 2.2	Caso 2.3
Inicial	1142,21	1140,91	1139,78
Final	1411,19	1437,51	1476,61
Máxima	2067,21	2025,85	2049,03
β inicial	0,54310	0,54335	0,54356
β final	0,51611	0,51490	0,51332

Quando comparado ao Caso 1, é possível observar que:

- i) Embora as temperaturas máximas sejam superiores no Caso 2, a temperatura média é inferior, gerando valores para o coeficiente β ligeiramente superiores. Desta forma, a reação (R.10) fica mais próxima da reação (R.8) do que no Caso 1.
- ii) Temperaturas máxima para gás no Caso 2 (~4000K) são superiores às obtida no Caso 1 (~3000K), permanecendo elevadas por mais tempo, indicando a maior ocorrência de reações de combustão parcial nesta fase, o que pode ser observado pelo aumento de CO.
- iii) Ocorre oscilação da temperatura no ponto coincidente com a variação abrupta dos componentes.

Apesar dos resultados do Caso 2 não terem sido tão significativos como o do Caso 1, ainda ocorre a gaseificação da borra, produzindo um gás de alta temperatura que pode ser utilizado como fonte energética nos trocadores de calor da refinaria.

9.3. Caso 3: Mistura de Combustíveis

No terceiro caso de simulação será analisado o comportamento do gaseificador ao operar com uma mistura de combustíveis. O objetivo desta análise é simular um caso passível de ocorrer em uma refinaria devido à variedade de produtos operados em diferentes unidades.

Conforme discutido anteriormente, a composição da borra é variável e dependerá não somente do tipo de petróleo manipulado na refinaria, mas também do processo ao qual ele é submetido. A possibilidade de ter um sistema flexível, capaz de operar com diversas composições de borra simultaneamente, atenderia à demanda real da unidade produtiva, tornando a utilização da gaseificação como processo de conversão da borra de petróleo uma solução real e concreta.

Para esta análise, serão considerados como combustíveis a borra oleosa utilizada no Caso 1 e a carga da unidade de coqueamento retardado utilizada no Caso 2, apresentados na Tabela 21. Os dois combustíveis serão alimentados na mesma proporção mássica e com uma razão estequiométrica de 0,38.

Tabela 21 – Composição dos combustíveis considerados na análise em base mássica

Análise aproximada		
Umidade	28,80%	5,96%
Cinzas	0,18%	1,06%
Carbono fixo	55,37%	84,47%
Enxofre total	2,81%	-
Voláteis	12,84%	8,52%
Análise imediata (base seca)		
C	84,28%	83,44%
H	10,33%	3,35%
O	0,55%	0,04%
N	0,64%	1,71%
S	3,95%	4,45%
Cinzas	0,25%	7,01%
Poder calorífico superior [MJ/kg]		
HHV	29,76	33,80

O resultado da simulação está apresentado na Tabela 22.

Tabela 22 – Resultados obtidos para gaseificação de mistura de borras.

Razão estequiométrica	Composição do gás de síntese (% vol.)					Percentual de convergência
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
0,38	29,9	48,9	6,5	4,5	8,2	51%

Os gráficos da Figura 45 e da Figura 46 mostram o comportamento de formação dos elementos mencionados na Tabela 22 e o gráfico da Figura 47 mostra o perfil de temperatura durante a formação do gás de síntese.

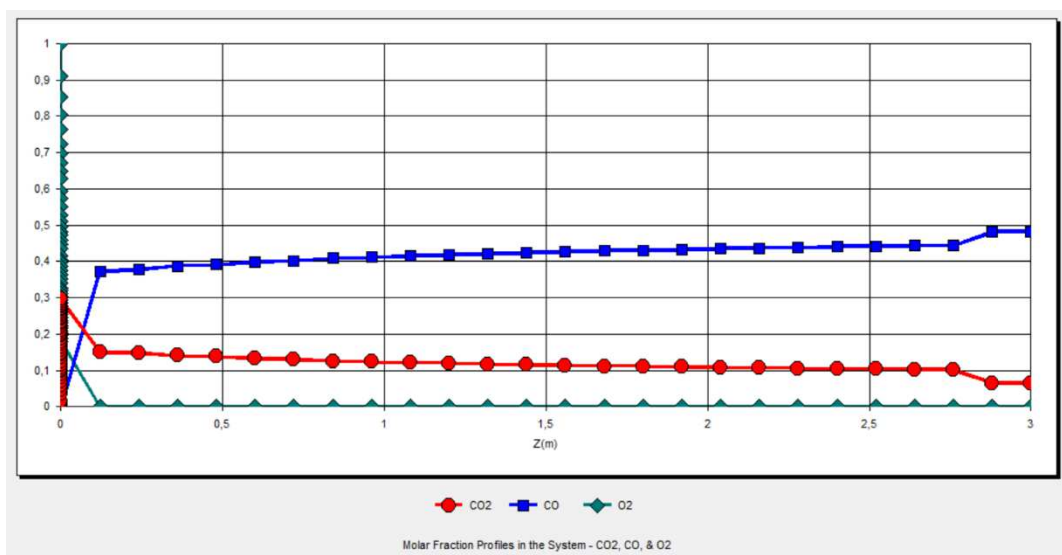


Figura 45 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – CO₂, CO e O₂.

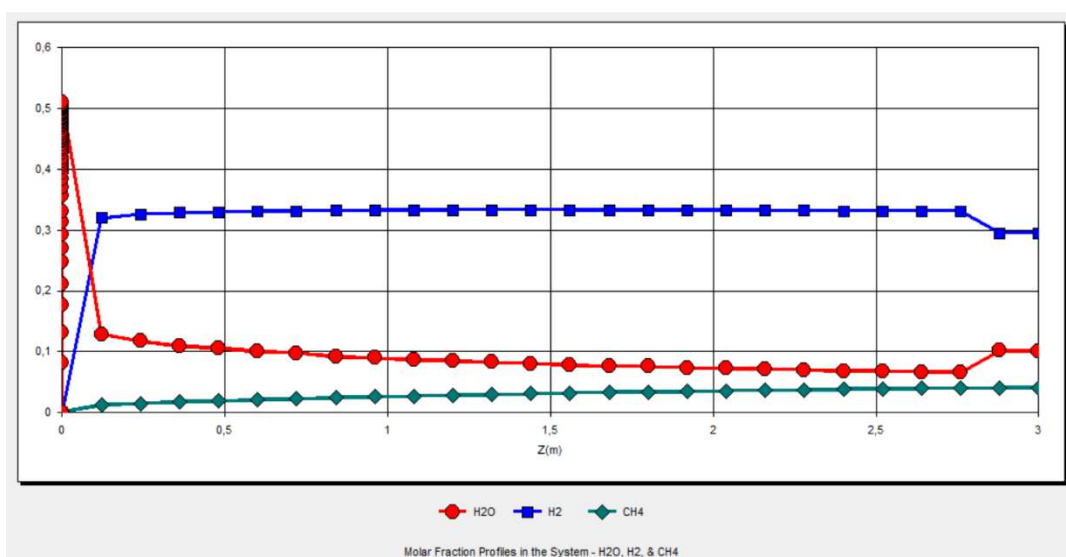


Figura 46 – Perfis da fração volumétrica dos componentes no gaseificador – H₂O, H₂ e CH₄.

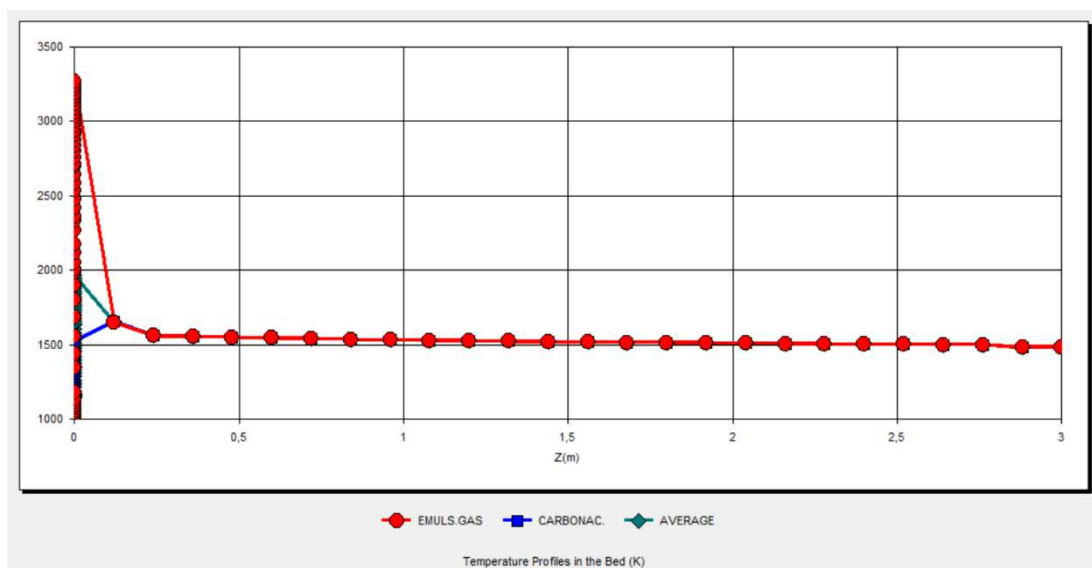


Figura 47 – Perfis de temperatura no leito.

Observando-se os resultados calculados, tem-se que:

- i) Como nas simulações anteriores, o O_2 é consumido inteiramente no trecho inicial do reator. Porém, há uma forte variação na concentração das substâncias no trecho final do reator, indicando que, caso o reator fosse mais longo, ainda haveria variação nas concentrações finais.
- ii) Analisando-se cada componente individualmente, tem-se que a carga do Caso 1 apresenta um comportamento mais homogêneo, sem grandes variações. Porém no Caso 2, relativo à borra de coque, nota-se uma variação brusca nos teores dos produtos da síntese, porém na região central do reator.
- iii) Portanto, a combinação das duas cargas teve o efeito de retardar o momento da perturbação na reação, indicando que o projeto do reator e/ou as condições operacionais devem ser ajustadas para cada carga;
- iv) Embora seja mais simples buscar a combinação ótima de temperatura, pressão ou RE , é interessante destacar que o aumento do comprimento do reator é uma alternativa válida na fase de projeto, demandando porém o conhecimento prévio dos tipos de borra a serem tratadas. Como tende a haver comportamento assintótico das concentrações, com certa estabilização a partir de um dado comprimento, pode-se definir esta dimensão para o pior caso e avaliar seu comportamento para as demais composições esperadas;

- v) O uso de ferramentas computacionais como a utilizada neste trabalho permite um projeto simultaneamente flexível e otimizado, respeitando as condições reais da unidade e do petróleo em questão.

Portanto, pela análise dos resultados obtidos por meio de simulação é possível concluir que o gaseificador é capaz de operar com dois combustíveis distintos simultaneamente.

A Tabela 23 compara os resultados obtidos nos Casos 1, 2 e 3 para a mesma razão estequiométrica.

Tabela 23 – Comparação entre os resultados para os diferentes casos de simulação.

Razão estequiométrica	Composição do gás de síntese (% vol.)					Percentual de convergência
	H ₂	CO	CO ₂	CH ₄	H ₂ O	
Caso 1	42,2	31,1	10,4	3,7	11,3	94,9%
Caso 2	18,3	68,8	4,2	4,0	2,0	31,7%
Caso 3	29,9	48,9	6,5	4,5	8,2	51%

Ao analisarmos os resultados obtidos nos três casos, nota-se que, o gás de síntese produzido apresenta uma composição intermediária entre os gases produzidos quando o gaseificador opera com os combustíveis individualmente. Além disso, a performance do equipamento também apresenta um valor intermediário aos Casos 1 e 2.

Porém, vale ressaltar que no caso do CH₄ o percentual volumétrico ficou superior aos outros casos analisados. Esse valor é resultante do erro relativo apresentado durante a validação do programa para esse componente;

A comparação da variação da fração volumétrica dos principais componentes de cada um dos casos analisados em função da composição da borra pode ser observada na Figura 48.

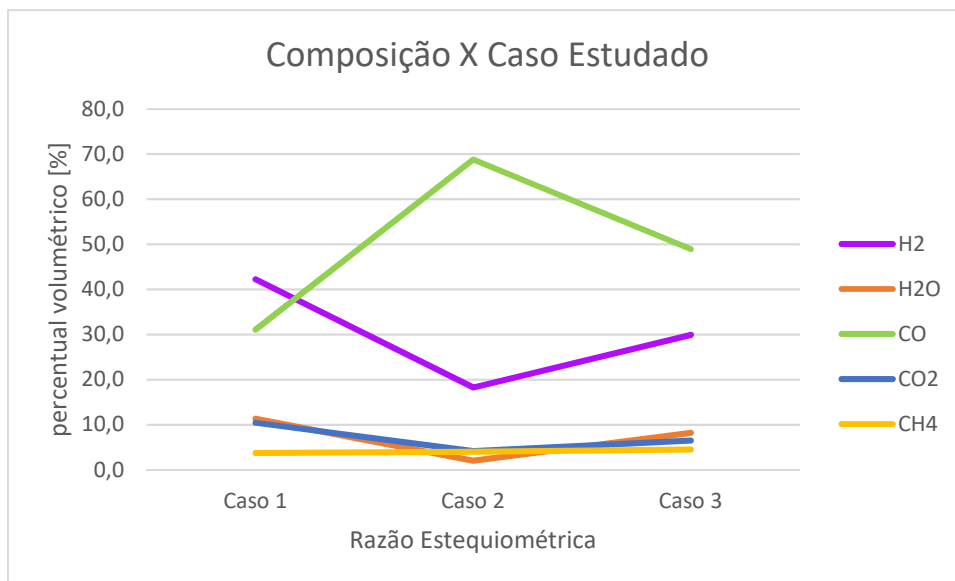


Figura 48 – Variação da fração volumétrica dos principais componentes no gaseificador em função da composição da borra.

10. CONCLUSÃO

Neste capítulo são apresentadas as conclusões obtidas das análises realizadas neste trabalho e também são feitas algumas sugestões para trabalhos futuros que possam ajudar na disseminação do tema.

Como já mencionado, mesmo com o crescimento das alternativas energéticas, o petróleo ainda constitui a maior parte da matriz energética brasileira e de boa parte do mundo. Porém, a produção e processamento do petróleo para torná-lo um bem de consumo gera como subproduto a borra oleosa de petróleo, um subproduto tóxico, ambientalmente agressivo e de baixo valor agregado.

Tendo em vista a dificuldade de manipulação, baixo interesse comercial e características nocivas ao meio-ambiente, a borra oleosa de petróleo se tornou um grande problema socioambiental. Algumas alternativas foram criadas a fim de dar um destino à borra, contudo a maioria esbarrava em problemas como altos custos operacionais, dificuldade em operar com diferentes composições de borra ou, até mesmo, impactos ambientais.

Buscando uma solução que pudesse atender à demanda, a gaseificação surgiu como alternativa interessante para o reaproveitamento dos hidrocarbonetos presentes na borra. Estudos mostram que a gaseificação de subprodutos é uma alternativa economicamente atrativa tendo em vista sua capacidade de agregar valor aos subprodutos e a facilidade em lidar com diferentes matérias-primas.

Além disso, a possibilidade de implantação de uma unidade de gaseificação de borra dentro da refinaria eliminaria custos relacionados ao transporte da mesma, além de gerar produtos que podem ser utilizados em outras unidades da refinaria, como por exemplo o hidrogênio.

Para avaliar o comportamento de um gaseificador operando com borra oleosa, este trabalho buscou analisar o processo de gaseificação com duas borras de composições distintas e diferentes razões estequiométricas. Além disso, também foi estudado o comportamento do equipamento ao operar com mais de uma borra simultaneamente.

Para tornar o estudo possível, optou-se por utilizar o software CeSFaMBTM, que é reconhecido internacionalmente devido à sua utilização em diversos trabalhos

publicados, principalmente no estudo de gaseificação. O CeSFaMB™ é capaz de trabalhar com diferentes produtos, incluindo subprodutos de petróleo, e diversos tipos de gaseificadores, fazendo uso de um modelo unidimensional e permanente para simulação de um processo de gaseificação.

Para simulação do processo de gaseificação, o programa necessita de alguns dados iniciais, como, por exemplo, características geométricas do equipamento e da matéria-prima (tipo, granulometria, etc...), composição das correntes envolvidas no processo (matéria-prima e gás de entranhamento), propriedades das correntes (vazão, temperatura e pressão) e parâmetros de convergência numérica, entre outros.

Porém, nem todas as informações solicitadas pelo programa são conhecidas ou disponibilizadas pelos exemplos publicados. Para contornar esse problema, foram utilizados dados de exemplos do programa que tivessem condições similares àquelas do processo a ser simulado. Apesar de serem casos similares, vale ressaltar que o uso deste recurso pode afetar a qualidade dos resultados obtidos nas simulações.

Nos resultados obtidos através do simulador constatou-se que este foi capaz de reproduzir, com um grau de acurácia adequado e suficiente, os resultados obtidos experimentalmente para a gaseificação de um óleo extra-pesado em um gaseificador de escala laboratorial. Essa análise permitiu atribuir confiabilidade nas simulações subsequentes realizadas no mesmo programa.

Ao analisar o comportamento do gaseificador para diferentes razões estequiométricas, observou-se que a variação desta grandeza influencia no comportamento geral das reações que ocorrem no interior do gaseificador. Contudo, o percentual de hidrogênio, principal produto do gás de síntese, sofreu pouca influência com a variação da razão estequiométrica, sendo os produtos com maior sensibilidade o metano e o monóxido de carbono.

Adicionalmente, o aumento na razão estequiométrica proporcionou ligeiro aumento no percentual de convergência de carbono. Embora esse aumento seja benéfico para a gaseificação como um todo, uma razão estequiométrica muito alta pode levar a um processo de combustão completa, o que geraria como gás de síntese apenas CO_2 e H_2O , deixando de produzir H_2 e CH_4 , produtos de maior valor agregado.

Com relação à temperatura do gás de síntese, observou-se que a razão estequiométrica tem uma influência direta nas reações que correm no interior do gaseificador, afetando a temperatura de saída dos gases. Uma maior razão estequiométrica favorece o acontecimento das reações exotérmicas, provocando uma liberação maior de energia no interior do equipamento. Essa liberação extra de energia é responsável pelo aumento da temperatura final. O inverso ocorre quando há uma redução na razão estequiométrica.

Quando a análise é repetida para uma borra oleosa com uma composição diferente, porém considerando os mesmos parâmetros do caso anterior, é possível observar que o desempenho do gaseificador cai drasticamente. Esse comportamento é esperado pois não houve nenhum ajuste de parâmetros que permitisse o gaseificador encontrar um novo ponto ótimo de operação, ou seja, uma composição diferente promoverá diferenças nas reações químicas. Como consequência, pode haver demanda maior ou menor de oxigênio nas reações e, também, uma alteração na demanda energética para favorecimento de algumas reações.

Quando comparada à análise feita para o caso anterior, um dos pontos interessantes observado é que os elementos que sofreram influência da razão estequiométrica no Caso 2 (H_2 , CO_2 e H_2O) foram justamente os elementos que sofreram pouca ou nenhuma alteração no Caso 1. Como relatado anteriormente, um dos fatores que justifica esse comportamento é o fato dos parâmetros de gaseificação não estarem adequados para a nova composição, ou seja, a razão de ar considerada ótima para a composição do caso anterior é insuficiente para a gaseificação da nova composição, de forma que, uma pequena variação na razão de ar promove uma alteração significativa no gás de síntese.

Por fim, foi avaliado a possibilidade do gaseificador operar com mais de uma matéria-prima simultaneamente. O objetivo desta análise foi tentar reproduzir um cenário plausível de ocorrer em uma refinaria, devido a vasta gama de processos que ocorrem em diferentes unidades, capazes de gerar borras de composições distintas.

O estudo mostrou que é possível utilizar mais de um tipo de borra no gaseificador sem comprometer seu desempenho. Essa análise é importante para mostrar que o gaseificador de fluxo de arraste possui um grau de flexibilidade suficiente para operar

com borras de diversas composições geradas em uma refinaria. Tornando-se, assim, uma opção viável para a destinação da borra oleosa.

Com base nos resultados obtidos e analisados, constatou-se que a gaseificação é sim uma solução plausível para a destinação da borra, que além de resolver problemas como o descarte, ainda gera produtos que podem ser consumidos na própria refinaria.

Adicionalmente, a composição do gás de síntese e a eficiência do processo dependem do projeto do reator e do ajuste das condições operacionais (pressão e temperatura). No caso de uma refinaria que possa trabalhar com produtos diferentes, as borras geradas também serão diferentes. Neste caso, embora seja mais simples buscar a combinação ótima de temperatura, pressão ou *RE*, é interessante destacar que, durante a fase de projeto do reator, pode-se definir as dimensões do reator com o conhecimento prévio dos tipos esperados de borra a serem tratadas.

Esta conclusão baseia-se na observação dos resultados aqui obtidos, onde se percebe um comportamento assintótico das concentrações dos sub-produtos gerados, com certa estabilização a partir de um dado comprimento do reator. Pode-se então definir esta dimensão para o pior caso e avaliar seu comportamento para as demais composições esperadas.

Neste processo de dimensionamento, o uso de ferramentas computacionais como a utilizada neste trabalho permite um projeto simultaneamente flexível e otimizado, respeitando as condições reais das diferentes unidades geradoras de borra e dos tipos de petróleo a serem processados.

Face a importância da ferramenta computacional, para trabalhos futuros, sugere-se que os resultados obtidos neste trabalho utilizando a ferramenta CeSFaMBTM sejam analisados em outro software que faça uso de modelo(s) matemático(s) distinto(a), visando verificar a influência do modelo escolhido.

Além disso, propõe-se que seja feito um estudo experimental, analisando a influência de diferentes parâmetros no produto final. Conforme seja alterada a composição da borra oleosa utilizada como matéria-prima, deve ser feito um ajuste nos parâmetros de processo a fim de se obter a melhor configuração para cada cenário, buscando sempre a otimização do processo.

E, por fim, outro fator interessante a ser futuramente estudado é a viabilidade econômica da unidade de gaseificação de borra, considerando seus custos de implantação (CAPEX) e custos de operação (OPEX) contra os ganhos energéticos, de fornecimento de matéria-prima (H_2 obtido no gás de síntese) e economias em logística de descarte da borra oleosa de petróleo.

11. BIBLIOGRAFIA

AHMED, R.; SINNATHAMBI, C.M.; ELDMERDASH, U.; SUBBARAO, D. *Thermodynamics analysis of refinery sludge gasification in adiabatic updraft gasifier. The Scientific World Journal*. 2014.

ABNT NBR 10004. **Resíduos sólidos – Classificação**. 2004.

ANDRADE, M.R.A.; BRITO, A.L.F.; MUNIZ, A.C.S. **Tratamento da borra oleosa de petróleo e estudo cinético do processo de estabilização por solidificação**. Revista Brasileira de Ciências Ambientais, Número 31. 2014.

ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis). **Produção do petróleo no pré-sal ultrapassa pela primeira vez a do pós-sal**. 2017.

ASHIZAWA, M.; HARA, S.; KIDOGUCHI, K.; INUMARU, J. *Gasification characteristics of extra-heavy oil in a research-scale gasifier. Energy*. 30. p. 2194-2205. 2005.

BASU, P. **Biomass gasification and pyrolysis - Practical Design**. Ed. Academic Press. Burlington. 2010.

British Petroleum (BP). *BP Statistical Review of World Energy*. 2018.

CASTELLANOS, A.B.V. **Análise unidimensional detalhada da gaseificação de bagaço de cana em reator de leito fluidizado borbulhante**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2012.

CORTEZ, L. A. B.; LORA, E. E. S.; GÓMEZ, E. O. **Biomassa para energia**. Editora Unicamp. 2009.

DOMENICHINI, R.; GALLIO, M.; LAZZARETTO A. *Combined production of hydrogen and power from heavy oil gasification: Pinch analysis, thermodynamic and economic evaluations. Energy*. 35. p. 2184-2193. 2010.

FURIMSKY, E.; *Gasification in Petroleum Refinery of 21st Century. Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 54. No. 5, p. 597-618. 1999.

GHASSEMI, H.; BEHESHTI, S.M.; SHAHSAVAN-MARKADEH, R. *Mathematical modeling of extra-heavy oil gasification at different fuel water contents. Fuel.* 162. p. 258-263. 2015.

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

GUIMARÃES, A.K.V. **Extração do óleo e caracterização dos resíduos da borra de petróleo para fins de reuso.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte. 2007.

GUIMARÃES, A.K.V.; CHIAVONE-FILHO, O.; NASCIMENTO, C.A.O.; TEIXEIRA, A.C.S.C; MELO, H.N.S. **Estudo da caracterização da borra de petróleo e processo de extração do óleo.** Engenharia Sanitária e Ambiental. 21 (2). p. 265-274. 2016.

HIGMAN, C., BURGT, M.V. **Gasification.** Ed. Elsevier. 2ª edição. 2008.

HU, G.; LI, J.; ZENG, G. *Recent development in the treatment of oily sludge petroleum industry. Journal of Hazardous Materials.* 261. p. 470-290. 2013.

KIDOGUCHI, K., HARA, S., ASHIZAWA, M., INUMARU, J. *Study on Extra Heavy Oil Gasification Reaction Process. JSME International Journal. Series B, Vol. 45, No. 3,* 2002.

LI, X.T.; GRACE, J.R.; LIM, C.J.; WATKINSON, A.P.; CHEN, H.P.; KIM, J.R. *Biomass gasification in a circulating fluidized bed. Biomass and Bioenergy.* 26. p. 171–193. 2004.

LIDOINO, V.G. **Análise unidimensional da gaseificação de bagaço de cana em reator de leito fluidizado circulante.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2015.

LOPES, C.E. **Classificação das reações.** Carlos Edison – trata-se de uma miscelânea sobre a engenharia química e áreas afins. 2009.

LUBES EM FOCO. **Limpeza de tanques de petróleo rápida e sem riscos.** 2011.

MANDAL, P. C.; CHOWDHURY, S. *Catalytic Gasification of Oil Sludge Wastes from Petroleum Industries for Hydrogen Production. Advanced Materials Research.* Vol. 1133, p. 557-560. 2016.

MELO, P.M.G.; CORIOLANO, A.C.F.; ARAÚJO, A.S. **Análise e proposta de destinação de resíduo de petróleo, borra oleosa e seu impacto no meio ambiente.** Revistaea. 2013.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA. Disponível em: <<http://www.mme.gov.br>>. Acessado em 08 mar. 2017.

NEVES, D.; THUNMAN, H.; MATOS, A.; TARELHO, L.; GÓMEZ-BAREA, A. *Characterization and prediction of biomass pyrolysis products. Progress in Energy and Combustion Science.* 37 (5). p. 611-630. 2011

PEDRONI, A.F. **Simulação baseada em planejamento experimental de um reator de leito fluidizado para gaseificação de bagaço de cana.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2015.

PENROSE, C.F., WALLACE, P.S., KASBAUM, J.L., ANDERSON, M.K., PRESTON, W.E. *Enhancing Refinery Profitability by Gasification, Hidroprocessing & Power Generation.* TEXACO Power & Gasification. 1999.

PERRY, R.H.; GREEN, D.W.; *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th Ed. Ed. McGraw-Hill. 2007.

PETROBRAS. Disponível em: <<http://www.investidorpetrobras.com.br>>. Acessado em 06 mar. 2017.

RODRIGUEZ, C. *Orimulsion is the best way to monetise the orinoco's bitumen.* 2004.

SHELL GLOBAL SOLUTION. *Residue Gasification. Converting the bottom of the barrel into valuable products.* 2014.

SILVA, D.V.A. **Aprimoramento de métodos numéricos para a integração numérica de sistemas algébrico-diferenciais.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2013.

SILVA, L.J. **Gerenciamento de borras oleosas provenientes de refinaria de petróleo.** Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2013.

SOUZA-SANTOS, M. L. *Solid Fuels Combustion and Gasification. Modeling, Simulation, and Equipment Operation.* Ed. Marcel Dekker, Inc. 2004.

SOUZA-SANTOS, M. L. *A new version of CSFB, comprehensive simulator for fluidized bed equipment. Fuel.* 86. p. 1684-1709. 2007.

SOUZA-SANTOS, M.L. *CSFB applied to fluidized-bed gasification of special fuels. Fuel*. 88. p. 826-833. 2009.

SOUZA-SANTOS, M. L. *CeSFaMB™/CSFMB©. Comprehensive Simulator of Fluidized and Moving Bed Equipment. Series 67*. 2016.

SOUZA-SANTOS, M. L. *CeSFaMB™/CSFMB©. Comprehensive Simulator of Fluidized and Moving Bed Equipment. 4th Generation. Series 100*. 2019.

TAMAMUSHI, F., SHIMOJO, M., FUJII, N. *Study of Heavy Oil Gasification for IGCC. International Journal Series B Fluids and Thermal Engineering*. Vol. 41, p. 1067-1070. 1998.

TURNER, S.R. *An introduction to combustion. Concepts and applications*. Ed. McGraw-Hill. 2000.

UNIVERSO FÓSSIL, Disponível em <http://universofossil.blogspot.com/2011/10/curiosidades.html>. Acessado em 09 set. 2018.

VDOVENKO, S., BOICHENKO, S., KOCHUBEI, V. *Composition and properties of petroleum sludge produced at the refineries. Chemistry & Chemical Technology*. Vol. 9, No. 2, 2015.

WIKIPEDIA, Disponível em <https://en.wikipedia.org/wiki/Gasification>. Acessado em 30 jun. 2019.

ZHU, Y., FREY, H.C. *Integrated gasification combined cycle (IGCC) power plant design and technology. Advanced Power Plant Material, Design and Technology*. 2010.