



Estudo e Simulação do Processo de
Gaseificação Voltado para a Utilização de
Coque de Petróleo como Matéria-Prima

Luciano Dyballa

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof. Krishnaswamy Rajagopal, Ph.D.

Ian Hovell, Ph.D.

Novembro de 2008

ESTUDO E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO VOLTADO PARA A UTILIZAÇÃO DE COQUE DE PETRÓLEO COMO MATÉRIA-PRIMA

Luciano Dyballa

Projeto Final de curso submetido ao corpo docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

Aprovado por:

Osvaldo Galvão Caldas da Cunha, Ph.D.

Daniel Weingart Barreto, D.Sc.

Silvia Maria Cruzeiro da Silva, D.Sc.

Orientado por:

Krishnaswamy Rajagopal, Ph.D.

Ian Hovell, Ph.D.

Rio de Janeiro, RJ - Brasil

Novembro de 2008

Ficha Catalográfica

Dyballa, Luciano.

Estudo e simulação do processo de gaseificação voltado para a utilização de coque de petróleo como matéria-prima / Luciano Dyballa. Rio de Janeiro: UFRJ/EQ, 2008.

x, 130 p.; (Projeto Final) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2008.

Orientadores: Krishnaswamy Rajagopal e Ian Hovell.

1. Gaseificação. 2. Coque de petróleo. 3. Simulação. 4. Gás de síntese. 5. Projeto Final. (Graduação – UFRJ/EQ) 6. Krishnaswamy Rajagopal e Ian Hovell. I. Estudo e simulação do processo de gaseificação voltado para a utilização de coque de petróleo como matéria-prima.

AGRADECIMENTOS

À minha maravilhosa família, aos meus incríveis amigos e aos meus estimados e inesquecíveis professores.

Resumo do projeto final de curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Engenheiro Químico.

**ESTUDO E SIMULAÇÃO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO
VOLTADO PARA A UTILIZAÇÃO DE COQUE DE PETRÓLEO
COMO MATÉRIA-PRIMA**

Luciano Dyballa

Novembro, 2008

Orientadores: Krishnaswamy Rajagopal, Ph.D.

Ian Hovell, Ph.D.

O processo de gaseificação é uma forma de se converter um combustível sólido carbonífero (carvão, por exemplo) em um gás composto principalmente por monóxido de carbono e hidrogênio, o chamado gás de síntese, que pode ser utilizado em uma vasta quantidade de aplicações, apresentando uma alternativa à simples queima do combustível.

Nos últimos anos, a gaseificação vem ganhando uma renovada importância em todo o mundo, em especial por possibilitar o processamento de matérias-primas fósseis sem contribuir para o agravamento de problemas ambientais. Uma de suas principais aplicações em uso atualmente é a geração de eletricidade, utilizando o gás de síntese para alimentação de turbinas a gás.

Este trabalho investiga a utilização de coque de petróleo como matéria-prima no processo de gaseificação, com o objetivo de agregar valor a esse subproduto do refino de petróleo cuja produção vem crescendo no Brasil e no mundo.

Através de simulação computacional no software UniSim Design, deseja-se obter uma melhor compreensão do processo e analisar se há possibilidade de otimização da produção de gás de síntese, propondo condições ótimas de operação e eventuais modificações no processo.

Além disso, é feita uma pesquisa bibliográfica detalhada acerca dos diferentes processos de gaseificação existentes para que se possa apontar a tecnologia mais adequada para o processamento do coque de petróleo brasileiro.

Índice

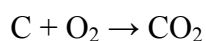
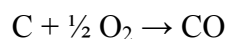
1 – Introdução.....	1
1.1 - Gaseificação.....	1
1.2 - Objetivos.....	4
1.3 - Organização do texto.....	5
2 – Desenvolvimento histórico do processo de gaseificação.....	7
3 – Combustíveis sólidos carboníferos.....	13
3.1 - Propriedades físicas.....	13
3.2 - Propriedades químicas.....	14
3.3 - Tratamento térmico.....	15
3.4 - Classificação.....	16
3.5 - Panorama da utilização de coque de petróleo.....	23
4 – Gaseificação: processos e aplicações.....	28
4.1 - Processos.....	28
4.2 – Aplicações.....	60
5 - Simulação.....	70
5.1 - Reações químicas.....	70
5.2 - Reator.....	72
5.3 - Condições de simulação.....	74
5.4 - Resultados da simulação.....	74
6 - Recomendações.....	121
7 - Referências bibliográficas.....	126

1. INTRODUÇÃO

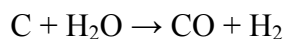
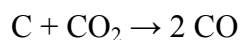
1.1. Gaseificação

Em termos gerais, gaseificação é a transformação total ou parcial de componentes de combustíveis carboníferos, como carvão, petróleo, coque ou biomassa, em uma mistura gasosa composta, entre outros, por monóxido de carbono e hidrogênio. Trata-se basicamente de um processo de oxidação parcial (diferente da combustão, onde ocorre a oxidação total dos compostos) conduzido a altas temperaturas, envolvendo uma série de reações químicas, algumas exotérmicas e outras endotérmicas, que podem ser resumidas pelas equações a seguir.

Exotérmicas:



Endotérmicas:



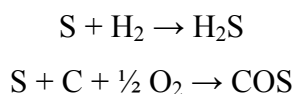
Um esquema simplificado do processo é apresentado na figura abaixo:



Figura 1-1. Esquema básico do processo de gaseificação

A mistura gasosa produzida é chamada de “gás de síntese”, já que CO e H₂ são precursores na síntese de diversos compostos químicos.

Durante a gaseificação, o enxofre presente na matéria-prima também reage, produzindo principalmente gás sulfídrico e sulfeto de carbonila:



O enxofre pode ser posteriormente recuperado em sua forma elementar ou como ácido sulfúrico.

Ao contrário de processos biológicos como a digestão anaeróbica, que produz biogás, a gaseificação baseia-se em processos químicos que ocorrem a temperaturas elevadas, acima de 700°C.

Cabe mencionar que tanto a liberação dos compostos voláteis presentes na matéria-prima (pirólise) quanto a combustão são partes do processo de gaseificação. No entanto, o termo gaseificação é normalmente empregado no que se refere às reações que ocorrem com o combustível sólido pirolisado (chamado de *char*, em inglês). Além disso, deve-se levar em conta que os processos de pirólise, gaseificação e combustão podem ocorrer simultaneamente, ao menos durante certo período de tempo. Na verdade, é praticamente impossível haver combustão sem outras reações típicas da gaseificação, já que quase todos os combustíveis possuem, por exemplo, hidrogênio, que forma água durante a combustão, que por sua vez reage com o carbono.

As etapas básicas de um processo de gaseificação podem ser resumidas em:

- etapa preliminar, em que o sólido combustível é processado para chegar à granulometria e ao teor de umidade desejados, ou ainda misturado a outros compostos; se for utilizado oxigênio puro como oxidante, esse é obtido através de uma unidade de separação atmosférica;
- etapa de gaseificação, em que o sólido e os agentes de gaseificação são introduzidos no gaseificador, onde as reações citadas acima acontecem a altas temperaturas e, muitas vezes, a altas pressões; as cinzas são recolhidas e podem ser utilizadas como material de construção;
- etapa de tratamento do gás produzido, em que impurezas e poluentes como enxofre, metais pesados e gás carbônico são removidos utilizando-se processos tradicionais na indústria química;
- etapa de processamento do gás limpo, em que reações catalíticas ou processos de separação são efetuados para adequar o gás de síntese à aplicação desejada.

A figura a seguir ilustra essas etapas.

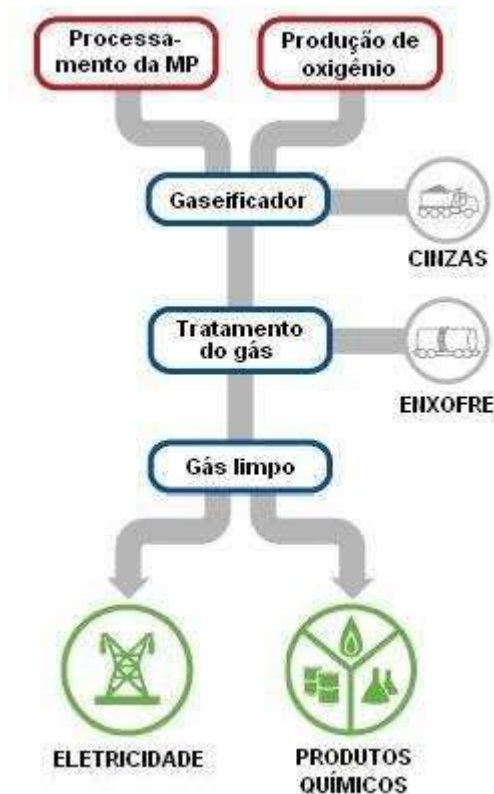


Figura 1-2. Etapas do processo de gaseificação (Adaptado de Gasification, 2008)

Espera-se que a capacidade mundial de gaseificação aumente em 70% até 2015 (GTC, 2008). Existem muitas vantagens na utilização desse tipo de processo em comparação com o de combustão que justificam essa previsão:

- a produção de gás de síntese proporciona a flexibilidade de se produzir tanto eletricidade quanto compostos químicos;
- como o gás de síntese produzido passa por um tratamento, plantas de gaseificação produzem quantidades significativamente menores de poluentes como óxidos de nitrogênio e enxofre;
- materiais de baixo valor agregado, como coque de petróleo e rejeitos sólidos municipais, podem ter seu conteúdo energético melhor aproveitado, reduzindo tanto o impacto ambiental quanto os custos de descarte desse tipo de material;
- os subprodutos da gaseificação (enxofre e cinzas) são considerados não-perigosos e podem ser comercializados;
- plantas de gaseificação utilizam quantidades consideravelmente menores de água que as de combustão;

- o gás carbônico produzido pode ser capturado utilizando-se tecnologias tradicionais antes da queima do gás de síntese em turbinas, fazendo com que usinas geradoras de eletricidade baseadas em gaseificação possibilitem uma forma barata e eficiente de captura de CO₂.

No atual cenário mundial, com uma escassez de petróleo e gás natural prevista ainda para este século e o agravamento dos problemas ambientais causados por gases de efeito estufa, a gaseificação desponta, portanto, como uma solução energética que possibilita emissões nulas de gás carbônico. Isso se torna mais evidente considerando-se a previsão de que as reservas de carvão do planeta ainda devem durar por mais de dois séculos e que a combustão desse material é uma das maiores fontes de emissão de CO₂.

1.2. Objetivos

O presente trabalho se propõe a estudar os diferentes processos de gaseificação e suas aplicações, investigando a possibilidade de utilização de coque de petróleo como matéria-prima. A produção desse material, um resíduo do refino de frações pesadas de petróleo, vem crescendo continuamente no Brasil e no mundo. Sua conversão em gás de síntese, ao invés de sua combustão, não apenas é uma forma de agregar valor a esse subproduto como também de permitir sua utilização em uma série de aplicações sem que sejam emitidos gases de efeito estufa.

Como motivação para a realização do trabalho está também o fato de que, apesar de o processo de gaseificação já ser conhecido desde o século XIX, sua utilização para o processamento de coque de petróleo ainda é recente e pouco documentada. Além disso, a literatura carece de textos com análises detalhadas sobre o efeito de diferentes alimentações e condições de pressão e temperatura do reator. Através de simulação computacional, deseja-se obter uma melhor compreensão do processo, verificar até que ponto ele pode ser simulado em um software comercial e analisar se há possibilidade de otimização da produção de gás de síntese, propondo condições ótimas de operação e eventuais modificações no processo.

Para isso, primeiramente será feito um levantamento bibliográfico a fim de se conhecerem:

- o desenvolvimento da tecnologia de gaseificação e suas modificações e aperfeiçoamentos ao longo dos dois últimos séculos;
- as propriedades dos diferentes materiais que servem como matéria-prima para a gaseificação, para que as conseqüências da utilização de coque de petróleo possam ser analisadas;
- dados sobre a produção de coque de petróleo e o papel desse combustível na economia mundial, para que se tenha uma dimensão de seu potencial de utilização como matéria-prima;
- os diferentes processos de gaseificação existentes, as variáveis de operação relevantes e a influência que a aplicação do gás de síntese produzido pode exercer sobre a escolha do processo.

A reunião desses conhecimentos tem como objetivo apontar quais as tecnologias mais indicadas ao processamento do coque de petróleo brasileiro.

A simulação do processo será feita através do software Honeywell UniSim Design R370.1, que tem o pacote Aspen HYSYS incorporado. Esta etapa inclui como objetivos:

- verificar as vantagens ao se utilizar o simulador;
- apontar as possíveis formas de simulação do reator;
- comparar os resultados com os dados obtidos na pesquisa bibliográfica, a fim de se avaliar até que ponto a simulação é fiel ao processo real;
- determinar os parâmetros e condições ótimas de operação para diferentes aplicações do gás produzido, sugerindo possíveis modificações.

Espera-se, com isso, contribuir para o desenvolvimento da tecnologia e propor uma melhor utilização para o coque de petróleo brasileiro.

1.3. Organização do texto

O texto apresenta, após a descrição geral do processo de gaseificação feita acima, um resumo histórico do desenvolvimento dessa tecnologia e o papel por ela desempenhado ao longo das últimas décadas. Em seguida são apresentados os combustíveis sólidos comumente gaseificados e as principais diferenças entre eles. Isso é decisivo para a escolha do tipo de processo de gaseificação a ser utilizado. A produção e a utilização do coque de petróleo no Brasil e no mundo são também analisadas.

Cada tipo de processo, então, é estudado, ressaltando-se os fatores que justificariam sua escolha. Essa seção é um tanto extensa e é feita desta forma com o objetivo de reunir, em um mesmo texto, informações gerais acerca do maior número de processos de gaseificação possível, já que tal conteúdo ainda é bastante restrito e difícil de ser encontrado de forma objetiva na literatura. Em seguida, as principais aplicações do gás de síntese são exploradas, demonstrando com isso a gama de possibilidades que uma unidade de gaseificação propicia.

As etapas da simulação realizada são descritas no capítulo 5 e seus resultados analisados. As escolhas feitas para as condições de simulação e a discussão sobre a fidelidade dos resultados em relação aos dados reais são feitas com base em tudo o que foi apontado anteriormente no texto, tanto a respeito das propriedades das matérias-primas quanto das particularidades de cada tipo de processo.

São sugeridas possíveis otimizações para a produção de gás de síntese de acordo com a aplicação desejada e as modificações cabíveis, de forma a maximizar o teor de componentes específicos no gás.

Finalmente, é discutida a escolha de um processo mais adequado para a gaseificação do coque de petróleo brasileiro. O texto se encerra com comentários e considerações a respeito das informações e resultados obtidos.

2. DESENVOLVIMENTO HISTÓRICO DO PROCESSO DE GASEIFICAÇÃO

A história da humanidade está intimamente ligada ao domínio do fogo e, portanto, à utilização de combustíveis. O primeiro combustível empregado pelo homem, e que é utilizado até hoje, foi a madeira, de fácil aquisição e abundante na maior parte do planeta.

Mas a madeira é um material que também é utilizado para construção e em certos processos industriais, como a redução de minérios. Em áreas densamente povoadas isso provocou, por volta do século XVII, uma queda dramática no número de árvores, com graves conseqüências. A produção de ferro na Inglaterra, por exemplo, caiu de 180.000 para 18.000 t/ano no período de 1620 a 1720 (Higman e van der Burgt, 2003). A solução encontrada foi o uso de carvão.

Apesar de o carvão mineral já ser um antigo conhecido do homem àquela época, foi somente na segunda metade do século XVIII que sua produção realmente passou a prosperar, iniciando-se, por razões evidentes, no país onde ocorreu a primeira Revolução Industrial, a Inglaterra. Utilizado inicialmente para produzir coque para a indústria metalúrgica, foi apenas no final do referido século que a produção de gás por pirólise do carvão começou a ser realizada em larga escala, estabelecendo-se comercialmente com a fundação, em 1812, da *London Gas, Light and Coke Company* (Britannica, 2008). Desde então, a produção de gás a partir de fontes de carbono passou a cumprir um papel determinante no desenvolvimento industrial.

O combustível gasoso mais importante no primeiro século de industrialização foi o “gás de cidade”, ou “gás urbano” (*town gas*, em inglês), para iluminação dos centros urbanos. Esse gás era produzido por dois processos: pirólise em fornos em batelada, gerando coque e um gás com relativo poder calorífico, e o processo “gás de água” (*water gas*, em inglês), em que o coque era convertido em uma mistura de hidrogênio e monóxido de carbono, também em batelada.

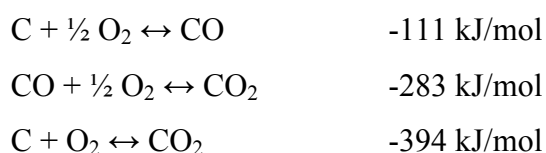
No início da 1ª Guerra Mundial, gaseificava-se carvão e turfa na Europa devido à grande disponibilidade desses produtos e de sua boa qualidade. Onde não havia tais recursos, as instalações foram adaptadas para a gaseificação de biomassa.

Inicialmente, o gás produzido por gaseificação era caro, fazendo com que as pessoas o utilizassem somente para iluminação e na cozinha. Nessas aplicações ele apresentava

vantagens claras frente às alternativas: velas e carvão. Mas, por volta de 1900, as lâmpadas elétricas substituíram o gás como fonte de luz, e somente mais tarde, com o crescimento cada vez maior das cidades, o gás passou a ocupar uma parcela significativa do mercado de aquecimento de ambientes, que durou até o surgimento de uma grande disponibilidade de gás natural barato e derivados de petróleo como GLP, querosene e óleo combustível para o mesmo fim. Convém observar, entretanto, que o uso de gás natural no ambiente doméstico foi bem aceito em parte porque as pessoas já estavam acostumadas a utilizar o gás industrial em seus lares.

Até o final da década de 1920, os únicos gases que podiam ser produzidos por processos contínuos eram o gás de alto-forno e o “gás produtor” (*producer gas*, em inglês), obtido por oxidação parcial de coque com ar umidificado. Entretanto, ambos tinham um baixo poder calorífico e, portanto, só podiam ser utilizados nas vizinhanças imediatas de sua produção. Os equipamentos da época não permitiam o uso de pressões elevadas, tornando inviável o transporte desses gases por longas distâncias (sem compressão).

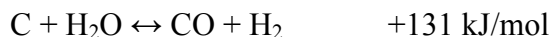
O sucesso da produção de gases por oxidação parcial não pode ser atribuído somente ao fato de um gás ser mais facilmente manipulado que um sólido. Existe também um motivo de natureza química que pode ser ilustrado pelas seguintes reações:



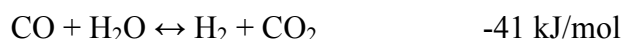
Elas mostram que, empregando-se 28% do poder calorífico total do carbono puro (sólido) em sua conversão no gás monóxido de carbono, 72% desse poder calorífico é conservado no gás. Na prática, o combustível sólido conterá não só carbono mas também uma parcela de hidrogênio, e com isso a porcentagem de calor do combustível sólido original que é fornecida por sua forma gasosa fica, nos processos modernos, entre 75% e 88%. Além disso, a parte da energia original que é liberada como calor pode ainda ser utilizada para conduzir as reações endotérmicas da gaseificação.

Embora a gaseificação tenha surgido como uma fonte para iluminação e aquecimento, de 1900 em diante o processo “gás de água”, que produzia um gás que

consistia em partes aproximadamente iguais de hidrogênio e monóxido de carbono, passou a se tornar importante também para a indústria química. A reação endotérmica “gás de água” pode ser escrita como:



Convertendo-se parte ou todo o monóxido de carbono em hidrogênio através da reação de *shift* de CO,



torna-se possível produzir hidrogênio ou gás de síntese para a síntese de amônia e metanol, respectivamente. Entre outras aplicações do gás de síntese estão a síntese de hidrocarbonetos, através da reação de Fischer-Tropsch, e a cogeração de eletricidade (mais na seção 4.2).

Foi somente após o alemão Carl von Linde, na década de 1920, tornar o processo de separação criogênica do ar economicamente viável, que processos totalmente contínuos de gaseificação usando injeção de oxigênio puro tornaram-se disponíveis para a produção de gás de síntese e hidrogênio. Foi nesta época que surgiram importantes processos que seriam os precursores de grande parte das unidades em atividade hoje: o processo Winkler de leito fluidizado (1926), o processo Lurgi de gaseificação pressurizada em leito móvel (1931) e o processo Koppers-Totzek em leito de arraste, na década de 1940.

Durante a 2ª Guerra Mundial, devido à dificuldade de se obterem combustíveis derivados do petróleo, popularizaram-se os pequenos gaseificadores móveis chamados gasogênios. No mundo chegaram a ser usados em aproximadamente um milhão de veículos. No Brasil, cerca de 20 mil veículos usaram os gasogênios. Esses veículos utilizavam pedaços de madeira, turfa e carvão antracito como combustível.



Figura 2-1. Veículo da década de 1940 equipado com gasogênio
(Fonte: Wikipédia, 2008)

Com o estabelecimento destes processos, houve pouco avanço tecnológico adicional na gaseificação de combustíveis sólidos ao longo dos quarenta anos seguintes. Não obstante, a capacidade de produção foi ampliada continuamente, desempenhando papel importante no programa alemão de combustíveis sintéticos no período de guerra e, no resto do mundo, no desenvolvimento da indústria da amônia. Nessa época também surgiu a *South African Coal Oil and Gas Corporation*, conhecida hoje como Sasol. Essa empresa utiliza gaseificação de carvão e síntese de Fischer-Tropsch como a base para seu complexo de combustíveis sintéticos. As expansões feitas no fim dos anos 1970 tornaram a Sasol o maior centro de gaseificação do mundo.



Figura 2-2. Planta da *Sasol Synfuels* em Secunda, África do Sul
(Fonte: Govan Mbeki, 2008)

Com a disponibilidade de grandes quantidades de gás natural e nafta nos anos 1950, a importância da gaseificação de carvão sofreu um considerável declínio em várias partes do mundo. A necessidade de gás de síntese, entretanto, não apenas continuou existindo como cresceu exponencialmente com o aumento da demanda por amônia para a produção de fertilizantes nitrogenados, e só pôde ser satisfeita com a introdução em larga escala da reforma a vapor de nafta e gás natural. Para dar números, a produção mundial de amônia passou de 5,5 milhões t/ano, em 1945, para 54 milhões t/ano em 1969. A produção de hidrogênio e metanol também acompanhou este crescimento, ainda que não tão dramaticamente.

Na década de 1950 também foram desenvolvidos os processos Texaco e Shell de gaseificação de petróleo. Embora bem menos difundidos que a reforma a vapor na produção de amônia, eles puderam atender à demanda onde havia falta de nafta ou gás natural.

Então veio a crise do petróleo no começo dos anos 1970 e com ela um renovado interesse na gaseificação de carvão como um processo importante na produção de combustíveis líquidos e gasosos. Um investimento considerável foi feito no desenvolvimento de novas tecnologias, em especial quanto à hidrogenação de carvão para liquefação direta e para a chamada hidro-gaseificação, que tem como objetivo a hidrogenação de carvão a metano, como substituto ao gás natural. Estes processos não foram muito à frente devido à operação a altas pressões exigida pela termodinâmica do processo, que contribuía para uma baixa atratividade comercial.

A onda de investimentos em tecnologia de combustíveis levou principalmente a um desenvolvimento dos processos já existentes. Uma nova versão do processo Lurgi operando com fundição das cinzas foi criada em parceria com a British Gas; a Koppers e a Shell produziram uma versão pressurizada do gaseificador Koppers-Totzek; Rheinbraun desenvolveu o Winkler de Alta Temperatura; e a Texaco estendeu seu processo de gaseificação de petróleo de modo permitir a alimentação de resíduos líquidos de carvão.

No entanto, nos anos 1980, o petróleo voltou a ser economicamente viável, reduzindo com isso o interesse na gaseificação e liquefação de carvão. Como resultado, muitos destes novos processos tiveram que esperar mais uma década para serem finalmente postos em prática.

Não obstante, nos últimos dez anos houve um resgate das tecnologias de gaseificação, com a geração de eletricidade emergindo como um novo grande mercado

para esse desenvolvimento, já que a gaseificação é tida como uma forma de melhorar a aceitação ambiental do uso do carvão e aumentar a eficiência global de conversão da energia química contida no carvão em eletricidade.

O desenvolvimento de tecnologias de cogeração e integração energética para geração de eletricidade através da gaseificação está avançando cada vez mais e tudo leva a crer que desempenhará um papel fundamental para enfrentar os desafios energéticos e ambientais com os quais o planeta precisará lidar daqui para a frente. Os chamados *Integrated Gasification Combined Cycles* – IGCC utilizam o gás gerado na gaseificação para a produção de vapor e a alimentação de turbinas em ciclos termodinâmicos. A idéia de se utilizar gás de síntese como combustível para turbinas a gás não é nova, mas foi o desenvolvimento de tecnologias que permitissem temperaturas de entrada da ordem de 1.400°C que tornou esta aplicação viável, e plantas já foram construídas nos Estados Unidos e na Europa. O IGCC é também uma maneira mais eficiente de seqüestro de CO₂, se comparado com tecnologias convencionais, e vem sendo utilizado comercialmente desde os anos 1990.

Uma segunda frente de desenvolvimento foi a de gaseificação de resíduos de frações pesadas de petróleo em refinarias, que passam tanto por uma pressão econômica para produzir frações mais leves quanto por uma pressão ambiental para reduzir a emissão de compostos de enxofre, seja no processo de produção ou nos próprios produtos. Os resíduos, que eram queimados como combustível, agora são gaseificados gerando hidrogênio, usado para hidro-craqueamento de outras frações pesadas e produzindo com isso produtos mais leves, como gasolina, querosene e diesel automotivo. Ao mesmo tempo, uma parte do enxofre é removida na refinaria, reduzindo seu teor nos produtos finais. A exigência crescente em relação aos níveis de poluição emitidos e os altos preços de insumos energéticos primários como óleo e gás, bem como o custo cada vez mais elevado para o descarte de resíduos de processos como os de refino, fazem com que se intensifique o desenvolvimento de tecnologias alternativas.

Além disso, nos últimos anos vêm-se desenvolvendo tecnologias de gaseificação que utilizam material rico em plástico como alimentação. Na Alemanha, uma planta utiliza essa tecnologia para converter resíduos plásticos em metanol, via gás de síntese.

3. COMBUSTÍVEIS SÓLIDOS CARBONÍFEROS

A composição e estruturas moleculares encontradas em qualquer combustível carbonífero são bastante complexas e envolvem uma enorme variedade de compostos orgânicos e inorgânicos. A maior parte desses compostos é uma mistura complexa de polímeros orgânicos consistindo principalmente em cadeias aromáticas ligadas por hidrocarbonetos onde, além de C, H, O e N, diversos outros átomos estão presentes, como S, Fe, Ca, Al, Si, Zn, Na, K, Mg, Cl, metais pesados e mais. Embora exista uma vasta literatura a respeito da estrutura do carvão, por exemplo, grande parte de sua organização ainda é desconhecida. Apesar de a gaseificação também se aplicar à oxidação parcial de petróleo e outros combustíveis líquidos, o enfoque deste texto será principalmente no processamento de materiais sólidos.

É importante, portanto, que se conheçam as características físicas e químicas desses materiais que são relevantes ao processo de gaseificação.

3.1. Propriedades físicas

Entre os principais aspectos relacionados às propriedades físicas dos combustíveis sólidos estão:

- tamanho ou distribuição de tamanho de partícula;
- formato das partículas;
- porosidade das partículas.

O tamanho das partículas claramente desempenha um papel fundamental nos processos de combustão e gaseificação. Antes de ser alimentado em algum equipamento, um combustível sólido geralmente passa por um processo de cominuição para redução do tamanho das partículas. O grau de redução dependerá da aplicação, mas a maioria dos combustores e gaseificadores cobre um intervalo entre 10^{-6} e 10^{-2} m, aumentando, assim, a superfície de contato da amostra. Modelos de distribuição de tamanhos são utilizados juntamente com métodos analíticos experimentais para que se possa determinar o diâmetro médio das partículas.

Além do tamanho, outro aspecto que influencia diversos fenômenos encontrados em combustores e gaseificadores é o formato das partículas. As taxas de reações sólido-gás, como a de combustão ou oxidação de combustíveis sólidos, dependem da área superficial disponível da partícula. Assim, para um mesmo volume, a partícula com maior área superficial deve ser consumida mais rapidamente e, portanto, um mínimo seria encontrado para partículas esféricas. No entanto, devem ser considerados também a área dos poros disponíveis no interior das partículas e os fenômenos de transferência de massa. Além disso, a forma das partículas tem uma grande influência sobre a transferência de momento entre elas e a corrente de gás que as carrega.

Combustíveis sólidos costumam ser bastante porosos. Normalmente, mais da metade do volume das partículas é de espaço vazio devido aos túneis microscópicos que percorrem seu interior. Isso leva a áreas superficiais consideravelmente altas por unidade de massa de partícula, e valores em torno de 500 m²/g são comuns (Souza-Santos, 2004).

A porosidade é definida como a razão entre o volume ocupado por todos os poros no interior de uma partícula e seu volume total, incluindo-se os poros. Valores típicos para a porosidade giram em torno de 0,5 (ou 50%).

3.2. Propriedades químicas

Uma das principais diferenças entre os combustíveis é a razão carbono-hidrogênio. Por exemplo, o carvão apresenta uma proporção maior de carbono que a biomassa, e essa razão C/H pode ser vista como um indicador de tempo. O motivo principal para isso está no fato de que produtos de decomposição são gases e líquidos orgânicos com maior proporção de hidrogênio (ou menor razão C/H) que a biomassa original. Como exemplo, biomassa apresenta valores para a razão C/H em torno de 10, lenhito em torno de 14 e carvão betuminoso por volta de 17, enquanto antracito em geral tem valores de 30. Portanto, o estágio final de decomposição é praticamente carbono puro.

Existem análises relativamente simples para se determinarem as frações básicas e composições atômicas, que podem ser aplicadas a quase todos os combustíveis sólidos de natureza carbonífera. A mais simples é a chamada “análise aproximada” e inclui as seguintes categorias (Souza-Santos, 2004):

- teor de umidade, determinado mantendo-se uma amostra em atmosfera inerte a 104-110°C e pressão próxima da ambiente até que mais nenhuma variação em sua massa seja detectada. O teor de umidade em base úmida é dado pela razão entre a massa perdida durante a secagem e a massa original da amostra.
- teor de voláteis, determinado mantendo-se a amostra em atmosfera inerte em torno de 1.000°C, até que mais nenhuma variação de massa seja detectada. O teor de voláteis em base úmida é dado pela razão entre a massa perdida durante a pirólise e a massa original da amostra.
- teor de carbono fixo, determinado reagindo-se a amostra previamente pirolisada com oxigênio até que mais nenhuma variação de massa seja observada. O teor de carbono fixo em base úmida é expresso pela razão entre a massa perdida durante a combustão e a massa original da amostra.
- teor de cinzas, determinado pela razão entre a massa do resíduo da combustão e a massa original da amostra.

Os laboratórios costumam fornecer outra análise, chamada de análise elementar, que é dada pelas frações mássicas dos elementos no sólido carbonífero. Os elementos mais comuns são carbono, hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e enxofre. As cinzas, em geral uma mistura de óxidos de Fe, Zn, K, Na, Al, Ca, Mg, Ti e Si, também são incluídas como uma fração única. Os resultados são expressos normalmente em base seca.

Ambos os tipos de análise devem ser realizados seguindo-se as normas previstas por instituições de padronização como ASTM, ISO etc.

No que se refere ao poder calorífico dos combustíveis, seu valor pode ser obtido por combustão da amostra em um calorímetro. Ele pode ser expresso pelo poder calorífico superior (PCS), que é a energia liberada por uma certa quantidade de material após sua combustão e posterior resfriamento a 25°C, ou pelo poder calorífico inferior (PCI), que é a energia liberada por uma certa quantidade de material após sua combustão e posterior resfriamento a 150°C. Isto significa que, ao contrário do PCI, o PCS inclui o calor latente de vaporização da água.

3.3. Tratamento térmico

Uma série de eventos ocorre quando as partículas de um combustível sólido são aquecidas. As características do processo de aquecimento dependem das propriedades

físicas e químicas do combustível, bem como de condições como temperatura, pressão e composição do meio. Além disso, a taxa com que é conduzido o aquecimento também influi diretamente na maneira com que se dá a decomposição térmica do combustível, que é dividida em três estágios:

- 1) secagem, onde a água é removida do material sob a forma de vapor. Ocorre na faixa de temperatura entre a ambiente e 115°C.
- 2) pirólise ou “desvolatilização”, onde gases como H₂, CH₄, CO, CO₂, H₂O e alcatrão (uma mistura de diversos compostos, em sua maioria orgânicos aromáticos) são liberados e é formado o *char*, o resíduo sólido remanescente. Ocorre na faixa de temperatura entre 350°C e 800°C.
- 3) gaseificação ou combustão (dependendo da quantidade de oxigênio presente), onde os componentes sólidos da partícula reagem com os gases do meio. Os voláteis liberados na etapa de pirólise são decompostos. Ocorre tipicamente acima de 700°C.

3.4. Classificação

Os combustíveis sólidos utilizados na indústria podem ser classificados em quatro principais categorias:

- 1) Carvão
- 2) Biomassa
- 3) Coque
- 4) Coque de petróleo

1) Carvão

O carvão é essencialmente o resultado da lenta deterioração de biomassa, sob a influência do tempo, pressão e temperatura. Sua classe é determinada por seu grau de deterioração. Por exemplo, o menor grau de deterioração é encontrado no linhito e o maior no antracito. Estágios intermediários correspondem aos carvões sub-betuminoso e betuminoso, também chamado de hulha. Portanto, as propriedades físicas e químicas do carvão são função de sua idade.

A classificação do carvão em forma de classes (*ranks*, em inglês) pode ser feita através de sua composição, e existem diversos trabalhos dedicados a isto. A classificação mais comumente utilizada é apresentada na tabela seguir:

Tabela 3-1
Classificação do Carvão

Classe	Material volátil (% peso)	Carbono fixo (% peso)	Razão C/H	Poder calorífico (MJ/kg)
Antracito	<8	>92	23-46	36-37
Betuminoso	8-22	78-92	14-19	32-36
Sub-betuminoso	22-27	73-78	14-15	28-32
Linhito	27-35	65-73	14	26-28

Fonte: Higman e van der Burgt, 2003, e Souza-Santos, 2004.

A tabela abaixo mostra as análises aproximada e elementar de carvões de diferentes partes do mundo.

Tabela 3-2
Análise de Diferentes Tipos de Carvão

Carvão		Análise aproximada, % peso				Análise elementar, % peso					PCI
País	Classe	Carbono fixo	Material volátil	Água	Cinzas	C	H	O	N	S	MJ/kg (seco e sem cinzas)
Alemanha	linhito	17,3	20	60	2,7	67,5	5,0	26,5	0,5	0,5	26,2
EUA	linhito	27,8	24,9	36,9	10,4	71,0	4,3	23,2	1,1	0,4	26,7
EUA	sub-betum.	43,6	34,7	10,5	11,2	76,4	5,6	14,9	1,7	1,4	31,8
EUA	betum.	39,3	37,0	13,0	10,7	78,4	5,4	9,9	1,4	4,9	33,7
Polônia	betum.	54,9	35,6	5,3	4,2	82,8	5,1	10,1	1,4	0,6	36,1
África do Sul	betum.	51,3	32,7	2,2	13,8	83,8	4,8	8,4	2,0	1,0	34,0
China	betum.	50,9	28,1	11,9	9,1	84,4	4,4	9,5	0,9	0,8	33,4
Índia	betum.	30	23	7	40	75,5	6,4	15,2	1,5	1,4	32,1
Austrália	betum.	44,9	41,1	4,5	9,5	81,3	5,8	10,0	2,0	0,9	33,8
Alemanha	antracito	81,8	7,7	4,5	6,0	91,8	3,6	2,5	1,4	0,7	36,2

Fonte: Higman e van der Burgt, 2003.

A umidade e os constituintes das cinzas são determinantes para a qualidade do combustível. Por exemplo, alguns carvões podem chegar a um teor de 40% de cinzas, o que acarreta em problemas na ignição das partículas. Por outro lado, não se deve relacionar diretamente a classe do combustível à sua qualidade para aplicações. Como exemplo, o alto teor de voláteis encontrado nas classes inferiores é muito importante na combustão pulverizada por facilitar a ignição do combustível sólido.

2) Biomassa

O termo “biomassa” é aplicado a uma vasta gama de materiais que servem como combustível ou matéria-prima e que têm em comum a origem em um organismo recentemente vivo. Essa definição obviamente exclui os combustíveis fósseis tradicionais, já que, embora esses também sejam derivados de plantas (no caso do carvão) e animais (no caso de petróleo e gás), foram necessários milhões de anos para que chegassem à sua forma atual. Exemplos de biomassa comumente utilizada na indústria são bagaço de cana-de-açúcar, carvão vegetal, madeira, cascas de coco, arroz, cacau e café, maisena, serragem, caules e outros.

Embora não estando entre os combustíveis sólidos mais utilizados, a biomassa representa 15-20% de todo o combustível usado no mundo (Higman e van der Burgt, 2003). Ela é atrativa como uma fonte de energia por apresentar as seguintes características:

- é uma fonte renovável, e sua aplicação como combustível gera uma emissão global nula de CO₂ para o ambiente;
- em geral, apresenta um teor baixo de cinzas, o que reduz os problemas relacionados a descarte de resíduos, limpeza de equipamentos e muitos outros aspectos operacionais (embora cascas de arroz e caules, entre outros, sejam exceções a esta característica);
- proporciona flexibilidade no tocante à localização das usinas porque, em diversas situações, as plantações podem ser feitas próximas à usina, diferentemente do que acontece com a maior parte das unidades baseadas em carvão, em que a usina deve ser construída próxima à fonte de energia;
- unidades industriais que utilizam biomassa para outras finalidades podem utilizá-la também para geração de eletricidade para seu próprio consumo ou como subproduto.

Por outro lado, se comparada com o carvão, a biomassa apresenta algumas desvantagens, como altos teores de umidade, álcalis (K, Na) e cloro. A secagem necessária demanda uma parte da energia obtida com a combustão, e os álcalis e o cloro contribuem para processos de corrosão no interior de caldeiras e gaseificadores.

A composição da biomassa pode variar bastante e uma análise caso a caso é necessária. Ainda assim, a tabela abaixo apresenta os valores típicos de uma análise de biomassa, para fins de comparação.

Tabela 3-3
Análise de uma Biomassa Típica

Componente	% massa
Análise aproximada	
Voláteis (base seca)	>70
Umidade (base úmida)	20
Carbono fixo (base úmida)	12
Cinzas (base úmida)	1,5
PCS (MJ/kg)	19,04
Análise elementar (base seca)	
C	54,7
H	6,0
O	38,9
N	0,3
S	0,1

Fonte: Higman e van der Burgt, 2003, e Souza-Santos, 2004.

A maior diferença entre as cinzas de carvão e de biomassa é que para a maioria das biomassas as cinzas são constituídas principalmente de sais de potássio, cálcio, magnésio e fósforo, além de sódio, magnésio, ferro e silício. Isto resulta em pontos de fusão menores da ordem de, por exemplo, 800°C para essas cinzas. Como elas são extremamente agressivas para materiais refratários (K_2CO_3 é usado para dissolver minerais em análises), a biomassa não é utilizada em reatores que operam com fusão das cinzas (como será visto no capítulo 4), a não ser quando misturada com grandes quantidades de carvão (Higman e van der Burgt, 2003).

3) Coque

O coque é um material que consiste essencialmente no carbono fixo e nas cinzas presentes no carvão mineral. No passado, chegou a ser um combustível comum em plantas do processo “gás de água” (ver capítulo 2), mas, por ser mais caro que carvão, o antracito é preferível para esse tipo de processo hoje em dia. Dessa forma, o coque virtualmente nunca é usado em plantas de gaseificação (Higman e van der Burgt, 2003).

Seu papel importante é em fornalhas e alto-fornos, onde é utilizado para redução de minério de ferro por ter um poder calorífico muito superior ao do carvão.

4) Coque de petróleo

O coque de petróleo, também conhecido como *petcoke*, ou “petrocoque”, é um combustível fóssil sólido derivado do petróleo, de elevada dureza e cor negra, com uma alta relação C/H. É produzido nas refinarias através da decomposição térmica de resíduos pesados da destilação do petróleo (BR Distribuidora, 2008).

O coque de petróleo produzido pode ser denominado “verde” ou “calcinado”. O primeiro é o produto do processo de coqueamento, e é comumente utilizado como combustível, enquanto o segundo é obtido por tratamento adicional do coque verde a temperaturas e pressões mais elevadas, sendo usado principalmente na fabricação de eletrodo (Petroleum HPV, 2000).

Coque verde de petróleo pode ser produzido por três principais processos: *delayed coking* (coqueamento retardado), em que o coque é produzido de maneira semi-contínua em dois tambores; *fluid coking*, um processo contínuo utilizando leitos fluidizados e resultando em um menor teor de voláteis; e *flexicoking*, uma variação do *fluid coking* em que parte do coque é convertido em um gás de baixo poder calorífico para uso na própria refinaria. O processo mais utilizado, tanto nos EUA quanto no Brasil, é o de coqueamento retardado (BR Distribuidora, 2008, e Petroleum HPV, 2000).

Dependendo de sua forma, o coque pode ser classificado como “*shot*”, “esponja” ou “agulha”. O coque tipo *shot* é formado por partículas esféricas e é produzido por resíduos ricos em asfaltenos, enquanto o agulha tem uma forma alongada que dá origem a seu nome, sendo derivado de material com alto teor de hidrocarbonetos aromáticos. O do tipo esponja tem uma aparência amorfa a olho nu e constitui-se de uma mistura dos tipos *shot* e agulha (Petroleum HPV, 2000). Esse último é o tipo produzido no Brasil (BR Distribuidora, 2008).



Figura 3-1. Aglomerados de coque de petróleo em uma unidade de coqueamento retardado na Refinaria Presidente Bernardes, Cubatão-SP
(Fonte: Petrobras, 2008)

Sobre as características do coque de petróleo podem ser citadas, entre as positivas, um elevado poder calorífico, um reduzido teor de cinzas e o baixo custo de aquisição. Esses fatores levam as empresas a terem grande interesse em sua utilização, em especial devido ao preço.

No entanto, o coque de petróleo também possui características negativas, como um baixo teor de materiais voláteis (embora, como será visto mais adiante, isso nem sempre seja uma desvantagem), um alto teor de enxofre (dependendo da origem) e cinzas contendo metais pesados, o que implica em desafios técnicos para sua utilização nos equipamentos industriais. Uma característica importante do coque brasileiro é que ele contém um menor teor de enxofre que o coque típico de outros países.

A gaseificação desse material ao redor do mundo vem ganhando aceitação crescente, principalmente à medida que as leis ambientais tornam cada vez mais restrita a queima de materiais com alto teor de enxofre em usinas termoelétricas.

A tabela a seguir compara a composição típica do coque de petróleo com a do carvão linhito:

Tabela 3-4
Comparação das Composições Típicas de Linhito e Coque de Petróleo

Componente	% massa	
Análise aproximada		
	Linhito	Coque de petróleo
Carbono volátil	25,3	9,6
Carbono fixo	35,9	80,6
Cinzas	36,2	0,5
Análise elementar		
C	44,20	89,23
H	2,76	3,59
O	0,70	1,35
N	9,76	0,10
S	0,76	5,22
H no carbono fixo	10%	70%

Fonte: Nagpal *et al.*, 2005.

A análise do coque de petróleo revela que, além das características já citadas, em comparação com o carvão mineral ele também apresenta um maior teor de carbono e poder calorífico e menor porosidade. Estas propriedades tornam a cinética da gaseificação do coque diferente da do carvão (Zou *et al.*, 2007).

A tabela a seguir mostra a composição típica do coque de petróleo produzido no Brasil.

Tabela 3-5
Características do Coque de Petróleo Brasileiro

Componentes	% massa (base seca)
C	90,18
H	4,12
O	2,15
N	2,75
S	0,8
Características gerais	
Carbono fixo	mín. 87%, típico 89%
Enxofre	máx. 1%, típico 0,7%
Voláteis	máx. 12%, típico 10%
Poder calorífico	8.200-8.600 kcal/kg

Fonte: BR Distribuidora, 2008.

3.5. Panorama da utilização de coque de petróleo

O coque de petróleo é o produto final do refino de um petróleo cru mais pesado. A oferta deste tipo de óleo cresce mundialmente e, portanto, a produção de coque vem aumentando significativamente, evidenciando a importância de se desenvolverem processos que se encarreguem do descarte deste material, em especial do coque com alto teor de enxofre (Zou *et al.*, 2007).

Os Estados Unidos são o maior produtor, conforme ilustrado no gráfico abaixo, e sua produção corresponde a 66% do total mundial. Cerca de 35 refinarias produzem coque em grandes quantidades (por volta de 1.000 t/dia) e sua produção está concentrada principalmente na costa do Golfo do México. A Venezuela passou a ser o segundo maior produtor de coque de petróleo nos últimos anos.

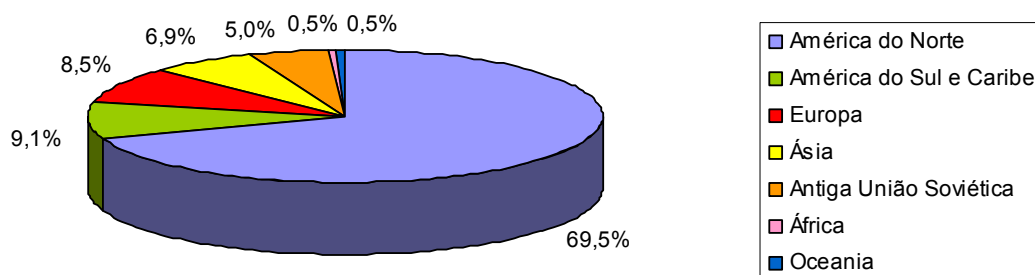


Figura 3-2. Produção mundial de coque de petróleo por região
(Fonte: Dynamis, 2004)

O coque pode ser utilizado em siderurgia (sinterização, pelotização, alto-forno, fabricação de coque metalúrgico, PCI), cimento, termoelétricas, carbetos, ferro-gusa, ferro-ligas, fundição metalúrgica de não-ferrosos (cobre, chumbo, níquel, alumínio, zinco), calcinação, cerâmica, gaseificação, secagem de grãos e alguns usos químicos (BR Distribuidora, 2008). Seu maior uso é como insumo energético em refinarias, termoelétricas e na indústria de cimento, com 75% de sua produção destinada a esse fim. Na fabricação de eletrodos para produção de alumínio e aço é empregado o coque

calcinado, correspondendo a 20% de sua utilização, e os 5% restantes são utilizados na confecção de autopeças, pneus, peças de grafite e outros (Dynamis, 2004).

Os maiores consumidores são os países membros da OECD (*Organization for Economic Cooperation and Development*), em especial EUA, Japão (o maior importador mundial), Canadá, Espanha, Itália, Alemanha e Reino Unido. O gráfico abaixo mostra a evolução do consumo de coque de petróleo pela OECD e sua produção mundial ao longo das duas últimas décadas (Dynamis, 2004).

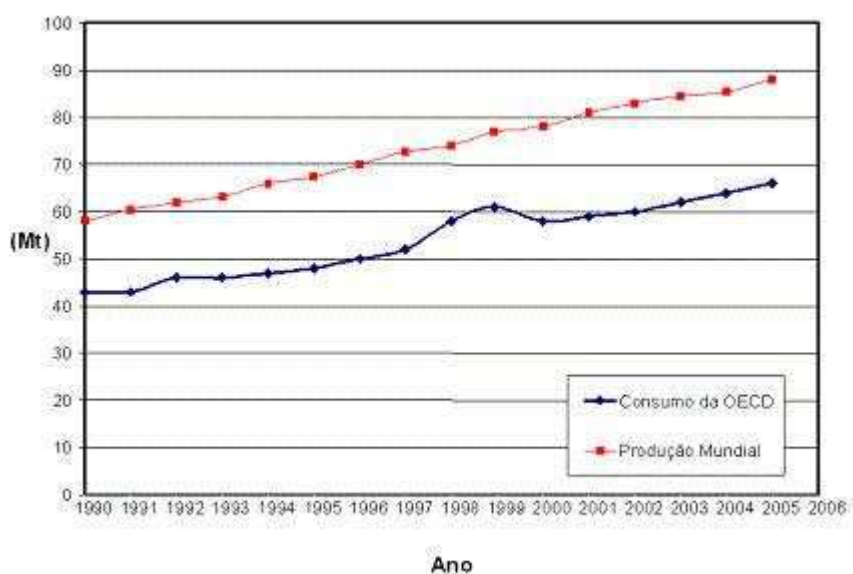


Figura 3-3. Evolução de produção e consumo de coque de petróleo
(Fonte: Dynamis, 2004)

No Brasil, a produção de coque de petróleo pela Petrobras iniciou-se na década de 70. Hoje em dia a produção total anual é de cerca de 2 milhões de toneladas. O gráfico abaixo mostra que ela vinha crescendo a cada ano entre 2000 e 2002 e, após um pequeno decréscimo em 2003 e 2004, sofreu um aumento de quase 40% em 2005 com a implementação de novos projetos de mudança nos perfis de processamento e refino. Em 2006 a produção manteve-se no mesmo nível.

Quatro refinarias produzem coque no país: a REGAP, em Minas Gerais, a REPLAN e a RPBC (esta com duas unidades), em São Paulo, e, desde outubro de 2006, a REFAP, no Rio Grande do Sul (Anuário ANP, 2008). Além disso, estão aprovadas as construções de novas unidades inclusive em outras refinarias como REDUC, REVAP, REPAR e RLAM (Bria, 2004) que deverão elevar a produção para cerca de 3,0 milhões t/ano (BR Distribuidora, 2008).

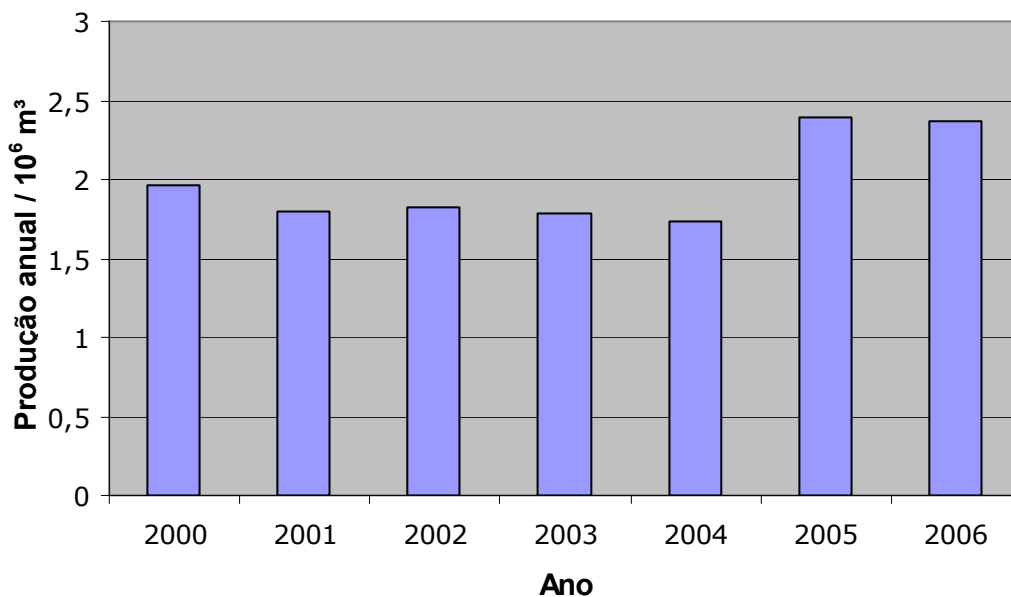


Figura 3-4. Produção de coque de petróleo no Brasil (Fonte: Anuário ANP, 2008)



Figura 3-5. Unidade de coque da REGAP (Fonte: Bria, 2004)

A análise dos dados de mercado mostra que há uma tendência de expansão da capacidade de produção de coque de petróleo a longo prazo, e que esse crescimento se dará a uma taxa maior que a taxa de crescimento de seu consumo. Isso deverá contribuir para uma diminuição dos preços internacionais nos próximos anos. Algumas empresas inclusive afirmam que já não há compradores suficientes para absorver todos os estoques disponíveis (Dynamis, 2004).

Atualmente, o maior obstáculo para a ampliação do uso do coque é que o produtor tem somente dois grupos principais para atingir: as companhias de cimento e as geradoras de energia, sendo que a indústria de cimento está chegando a um ponto de

saturação e seu ritmo de crescimento é inferior ao da produção de coque. Pode haver um aumento na utilização do coque pelas geradoras de energia, já que somente 50% das plantas à base de combustível sólido no mundo utilizam alguma mistura contendo coque de petróleo como combustível (Dynamis, 2004).

Há um crescente interesse no uso de coque de petróleo em plantas termoeletricas futuras. Nos EUA, empresas já demonstraram a intenção de usar o coque em novas plantas de até 1.000 MW, em associação com companhias petrolíferas. Com isso, cada planta consumiria de 2 a 4 milhões de toneladas de coque por ano, absorvendo teoricamente o incremento anual previsto na produção de coque, o que poderia vir a ser um fator de influência no preço desse produto (Dynamis, 2004).

Em 2006 foi feito o anúncio de adições significativas à capacidade de produção de coque para implantação entre 2006 a 2012 em todo o mundo, que incluía 23 projetos com capacidade de 24,3 milhões t/ano já em fase de construção e mais 30 projetos com capacidade estimada de 20,9 milhões t/ano em fase de planejamento, totalizando um aumento de 45,2 milhões t/ano de coque de petróleo (Gaalaas e Randall, 2006).

O preço do coque de petróleo é fortemente influenciado pelo preço do carvão. Quando o preço do carvão aumenta, a demanda por coque de petróleo também aumenta, ocasionando um conseqüente aumento em seu preço, com um atraso de três meses, normalmente. Em contrapartida, quando há diminuição no preço do carvão, o preço do coque de petróleo cai quase que instantaneamente, já que os usuários voltam a consumir o produto cujo uso é mais conveniente para sua tecnologia de processamento (Dynamis, 2004).

No mercado brasileiro, o comportamento dos preços do coque de petróleo deve seguir dois rumos diferentes, conforme a origem do produto. O coque com alto teor de enxofre, importado, deve seguir a tendência do mercado internacional. O preço do coque nacional, com baixo teor de enxofre, em geral segue atrelado ao preço do óleo combustível, sempre em patamares superiores aos do produto importado (Dynamis, 2004).

O mercado de coque com alto teor de enxofre tem algumas peculiaridades associadas ao fato de apresentar oferta essencialmente inelástica. Os analistas observam que o coque de petróleo é um combustível cujo preço é instável, já que ele é essencialmente um subproduto. Além disso, a quantidade de coque de petróleo que uma refinaria produz tem pouco ou nada a ver com o mercado de coque de petróleo. De fato, as refinarias não decidem produzir mais coque de petróleo quando o mercado cresce ou o

preço sobe. A única razão para a produção de coque de petróleo crescer é quando maiores quantidades de frações pesadas de petróleo são convertidas em frações mais leves, como combustível de aviação, que criam mais resíduos. Por outro lado, se uma refinaria está produzindo mais frações pesadas, como óleo combustível, o processo produz menos coque de petróleo (Dynamis, 2004).

O preço do coque de petróleo não se mostrou estável nos últimos anos. Espera-se que ele diminua, impulsionado por expansões nas capacidades de coqueificação das refinarias. De fato, essa capacidade deve aumentar muito nos próximos anos, já que as refinarias trabalham para obter maiores volume de frações leves partindo de frações pesadas do petróleo, principalmente na Ásia, América do Sul e Caribe (Dynamis, 2004).

Pesquisas recentes indicam que o uso de coque de petróleo como alimentação em processos de gaseificação aumenta continuamente e deve subir de 3% para 8% nos próximos anos (Gasification, 2008).

A tecnologia de ciclo combinado de gaseificação integrada (IGCC) vem ganhando aceitação cada vez maior e a capacidade instalada no mundo é crescente. As refinarias em todo o mundo começam a considerar o uso do IGCC não só como uma forma de utilizar o coque produzido, mas como uma maneira de atender às suas demandas de energia e de hidrogênio (Souza-Santos, 2004).

Uma alternativa de mercado que está crescendo são as próprias refinarias, que estão utilizando o coque produzido como fonte de aquecimento para seus equipamentos, bem como na gaseificação para geração de eletricidade e obtenção de produtos petroquímicos e hidrogênio, como é o caso da ExxonMobile, ChevronTexaco e Shell.

Os processos de gaseificação mostram-se vantajosos em face da alta dos preços de petróleo e gás, bem como das reservas energéticas incertas e uma necessidade crescente de se cumprirem leis de preservação ambiental. Com o devido tratamento, uma grande variedade de materiais baseados em carbono pode ser gaseificada e com isso produzir gás de síntese para geração de energia, produtos químicos e combustíveis líquidos. Além disso, para a maioria das matérias-primas utilizadas o processo é particularmente limpo e eficiente, atuando, portanto, na diminuição da emissão de carbono (Uhde, 2008).

No caso do Brasil, a estas vantagens pode-se acrescentar o aproveitamento da grande quantidade de coque de petróleo que é gerada nas refinarias e que, em sua maior parte, atualmente não é aproveitada de uma maneira economicamente vantajosa.

4. GASEIFICAÇÃO: PROCESSOS E APLICAÇÕES

4.1. Processos

Há diversas opções para o tipo de equipamento em que se deseja promover reações do tipo gás-sólido. Uma maneira é a injeção das partículas sólidas pulverizadas em uma câmara com gases reagentes. Se as partículas têm densidade ou tamanho relativamente pequenos, elas podem ser mantidas em suspensão enquanto reagem com a corrente gasosa ascendente. Este processo de suspensão é chamado de arraste, transporte pneumático, ou ainda combustão ou gaseificação pulverizadas. A maioria das câmaras de combustão e fornalhas de caldeiras tradicionais encontradas na indústria opera dessa forma.

Outro método é a passagem de uma corrente gasosa através de um leito de partículas. Se as partículas permanecem fixas em suas posições, tem-se um reator de “leito fixo”. Se elas puderem se mover, mas sem se separar umas das outras, o processo é chamado de “leito móvel”. Há ainda os “leitos fluidizados”, em que as partículas permanecem ligeiramente separadas umas das outras devido à ação de um fluido que percola todo o leito, mantendo a queda de pressão constante. Tais leitos podem ser “borbulhantes”, quando a velocidade do fluido é maior que a mínima necessária para a fluidização, ou “circulantes”, quando há um arraste parcial das partículas para fora do leito, que em geral são coletadas e retornadas ao reator.

Pode-se classificar os diversos processos já desenvolvidos para a gaseificação de acordo, portanto, com o tipo de gaseificador utilizado: reator de leito móvel, reator de leito fluidizado e reator de arraste. Os gaseificadores em cada grupo compartilham certas características, que podem ser resumidas na tabela a seguir.

Tabela 4-1
Características das Diferentes Categorias de Processos de Gaseificação

Categoria	Leito Móvel		Leito Fluidizado		Arraste
Condição das cinzas	sólida	fundente	sólida	aglomerante	fundente
Processos típicos	Lurgi	BGL	Winkler, CFB	KRW, U-Gas	Shell, Texaco, E-Gas, Noell
Alimentação					
Diâmetro de partícula	6–50 mm	6–50 mm	6–10 mm	6–10 mm	<100 µm
Aceitação de finos	limitada	regular	boa	melhor	ilimitada
Rank de carvão preferível	qualquer	alto	baixo	qualquer	qualquer
Características de Operação					
Temperatura do gás de saída	baixa 425–650°C	baixa 425–650°C	moderada 900–1050°C	moderada 900–1050°C	alta 1.250–1600°C
Tempo de residência	15-30 min	15-30 min	5-50 s	5-50 s	1-10 s
Demanda de oxidante	baixa	baixa	moderada	moderada	alta
Demanda de vapor	alta	baixa	moderada	moderada	baixa
Outras características	presença de hidrocarbonetos no gás	presença de hidrocarbonetos no gás	baixa conversão de carbono	baixa conversão de carbono	gás puro, alta conversão de carbono

Adaptado de Higman e van der Burgt, 2003.

Um ponto importante a ser notado ao longo da descrição dos diferentes processos que será feita a seguir é o estado físico das cinzas. A temperaturas acima de seu ponto de amolecimento, as cinzas se tornam grudentas e tendem a se aglomerar, bloqueando os leitos ou formando depósitos nos trocadores de calor. Acima da temperatura de fusão, na qual as cinzas passam a ter o comportamento de um líquido de baixa viscosidade, é possível removê-las do sistema sem problemas, como quando elas estão no estado sólido.

Desta forma, em todos os processos existe uma faixa de temperatura proibitiva, específica para cada tipo de material de alimentação, entre o início do amolecimento das cinzas e sua fusão completa.

A principal referência bibliográfica para este capítulo foi o livro *Gasification*, de Higman e van der Burgt, que apresenta a grande maioria dos processos de gaseificação de forma clara e até mesmo didática. Assim, a menos quando especificado, essa terá sido a referência para as informações contidas no texto.

Uma descrição sucinta dos três principais tipos de processo é feita abaixo, e em seguida cada um deles será visto em detalhes.

a) Leito móvel

Os gaseificadores de leito móvel — às vezes chamados também de leito fixo — são reatores onde o material a ser gaseificado desce lentamente para o fundo, sob a ação da gravidade, à medida que é gaseificado, em geral em contracorrente (ou *downdraft*) com a injeção de oxigênio. Nesse arranjo em contracorrente, o gás de síntese quente que é formado no fundo é usado para pré-aquecer e pirolisar o material descendente nas regiões superiores do leito. Isso faz com que o consumo de oxigênio seja baixo, mas provoca a presença de produtos da pirólise no gás de síntese produzido. A temperatura de saída do gás de síntese é em geral baixa, por mais altas que sejam as temperaturas atingidas no cerne do leito.

Os processos de leito móvel operam em sua maioria com carvão em pedaços (*lump coal*). Uma quantidade excessiva de finos, particularmente se o carvão forma torta com facilidade, pode obstruir a passagem do gás ascendente.

Gaseificadores e combustores de leito móvel foram e ainda são amplamente utilizados devido à sua simplicidade e facilidade de controle. Apesar de algumas desvantagens frente a processos modernos, ainda há diversas unidades comerciais de gaseificadores de leito móvel em atividade para a geração de gás de síntese (Souza-Santos, 2004).

b) Leito fluidizado

Gaseificadores de leito fluidizado proporcionam uma excelente mistura entre o material de alimentação e o oxidante, promovendo transferências de massa e calor. Isso garante uma distribuição homogênea no leito, mas faz com que uma pequena fração de material parcialmente reagido seja inevitavelmente removida junto com as cinzas, o que impõe uma restrição na conversão do carbono neste tipo de processo.

A operação de leitos fluidizados em geral é restrita a temperaturas abaixo do ponto de fusão das cinzas, uma vez que sua fusão irá prejudicar a fluidização do leito. Em razão disso, já foram feitas algumas tentativas de se operar na zona de amolecimento das

cinzas, promovendo-se uma aglomeração limitada e controlada deste material com o objetivo de se aumentar a conversão de carbono.

A distribuição de tamanho de partículas na alimentação é fundamental para os leitos fluidizados, pois materiais muito finos são arrastados pelo gás de síntese e deixam o leito pelo topo. Esses, em geral, são parcialmente coletados em um ciclone e retornados ao leito.

As temperaturas intermediárias de operação dos leitos fluidizados sugerem que este tipo de gaseificador seja mais adequado para materiais com maior reatividade, como biomassa e carvão de classe baixa.

c) Arraste

Gaseificadores de arraste operam com fluxo concorrente, ou seja: o material carbonífero e o gás oxidante seguem o mesmo sentido dentro do reator. O tempo de residência em processos deste tipo não ultrapassa poucos segundos, e a alimentação é restrita a partículas finas menores que 100 μm para promover a transferência de massa e possibilitar o transporte das partículas na corrente gasosa.

Como o tempo de residência é curto, altas temperaturas são necessárias para garantir uma boa conversão, e, portanto, todos os gaseificadores de arraste operam na região de fusão das cinzas. As temperaturas elevadas ao mesmo tempo exigem uma demanda maior de oxigênio para este tipo de processo.

Gaseificadores de arraste não apresentam qualquer limitação técnica quanto ao tipo de material de alimentação utilizado, embora compostos com altos teores de umidade ou de cinzas possam levar o consumo de oxigênio a níveis em que outros tipos de processo sejam mais vantajosos economicamente. Este tipo de reator pode aceitar inclusive lamas aquosas de carvão.

4.1.1. Leito móvel

Os processos de leito móvel são os mais antigos e, portanto, os mais conhecidos e estudados. Dois processos foram particularmente importantes no começo da produção de gás de síntese: o “gás produtor” (*producer gas*) e o “gás de água” (*water gas*). A alimentação preferida era em geral coque ou antracito, para minimizar a necessidade de remoção posterior de alcatrão do gás. Ambos os processos operam a pressão ambiente.

Esse tipo de gaseificador pode apresentar diversos tipos de configurações, que determinam a forma com que os reagentes são introduzidos através de diferentes geometrias, entre elas a de “entrada lateral”, “entrada central”, “ampulheta”, “tubo em J”, entre outras (ALL Power Labs, 2008). A escolha da melhor arquitetura é de fundamental importância na construção do reator.

a) “Gás produtor”

Nesse processo, ar umidificado flui de baixo para cima através de um leito de carvão ou coque. O carvão é alimentado na parte superior e desce lentamente, à medida que é consumido. As cinzas são removidas no fundo por uma grelha rotativa. O ar reage com o carvão, produzindo um gás com poder calorífico (PCI) de 6500 kJ/m^3 , que é baixo devido à presença de um elevado teor de nitrogênio. A vantagem desse processo era o fato de ele ser contínuo. A principal desvantagem era o baixo poder calorífico do gás produzido.

Alguns reatores de “gás produtor” são construídos até hoje em locais onde se precisa de gás localmente, em geral para iniciar a combustão em fornalhas industriais.

b) “Gás de água”

O “gás de água” é um processo descontínuo em que vapor reage com coque em brasa formando hidrogênio e monóxido de carbono. Inicialmente, o leito de carvão ou coque é aquecido até temperaturas da ordem de 1.300°C por um sopro ascendente de ar. Então a corrente de ar é interrompida para dar lugar a um fluxo de vapor, primeiro ascendente e em seguida descendente, produzindo assim o gás de síntese. O motivo para os dois sentidos da injeção de vapor é fazer um uso mais eficiente do calor no leito, necessário para conduzir a reação endotérmica de “gás de água”. Quando a temperatura cai para algo em torno de 900°C , o fluxo de vapor é cessado e o ciclo é repetido.

Depois de purificado, o gás produzido pode ser utilizado na síntese de amônia e metanol. O processo é realizado em batelada e, para se obter um fluxo contínuo, pelo menos três reatores são necessários.

c) Lurgi

O processo Lurgi, ou “Lurgi de cinzas secas” (*Lurgi Dry Ash Process*), teve sua patente estabelecida em 1927 e leva o nome do alemão que o desenvolveu. Trata-se de uma versão pressurizada da tecnologia de “gás produtor”, tendo sua primeira planta construída em 1936 (Rudolf, 1984). Por ser o único processo de gaseificação pressurizado durante muitos anos, muitos avanços e aperfeiçoamentos foram desenvolvidos para ele, o que contribuiu para o sucesso comercial dessa tecnologia.

O reator é alimentado ciclicamente pelo topo por um compartimento pré-pressurizado com gás de síntese (Figura 4-1). A maioria dos gaseificadores comerciais opera a pressões de 25 a 30 bar. As paredes do tanque são duplas, formando uma camisa na qual entra água em ebulição, que promove o resfriamento do reator e, ao mesmo tempo, gera vapor com o calor da reação desprendido através das paredes. Esse vapor é gerado a uma pressão similar à do interior do tanque, permitindo assim uma parede interna mais fina e, com isso, aumentando o resfriamento.

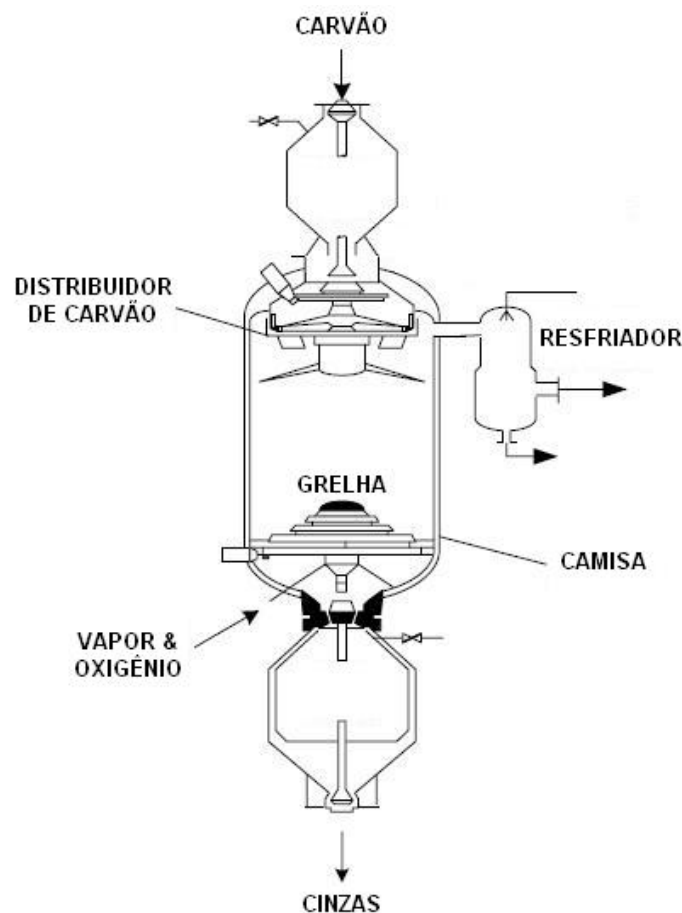


Figura 4-1. Esquema de um gaseificador Lurgi
(Adaptado de Higman e van der Burgt, 2003)

O carvão alimentado é distribuído mecanicamente por toda a área do reator e vai movendo-se em direção ao fundo à medida que passa pelos processos de secagem, pirólise, gaseificação e combustão. As cinzas resultantes da combustão de carvão não-gaseificado são removidas da câmara de reação por uma grelha rotativa, onde são pré-resfriadas pela corrente gasosa que entra no reator até 300-400°C.

Oxigênio e vapor entram no reator pelo fundo e são distribuídos pela grelha, sendo pré-aquecidos pelas cinzas antes de atingir a zona de combustão, onde o oxigênio reage com o carvão produzindo CO₂ (Figura 4-2). Nesse ponto atingem-se as temperaturas mais altas dentro do reator. Vapor e CO₂ então reagem na zona de gaseificação formando CO, H₂ e CH₄, de modo que a composição do gás que deixa a zona de gaseificação é regida pelas três reações heterogêneas de gaseificação: “gás de água”, Boudouard e metanação (ver seção 5.1). O gás que deixa a zona de gaseificação chega então às zonas superiores do reator, onde seu calor é usado para pirolisar, pré-aquecer e secar o carvão que entra. Nesse processo o gás é resfriado de 800°C, ao deixar a zona de gaseificação, para cerca de 550°C, na saída do reator.

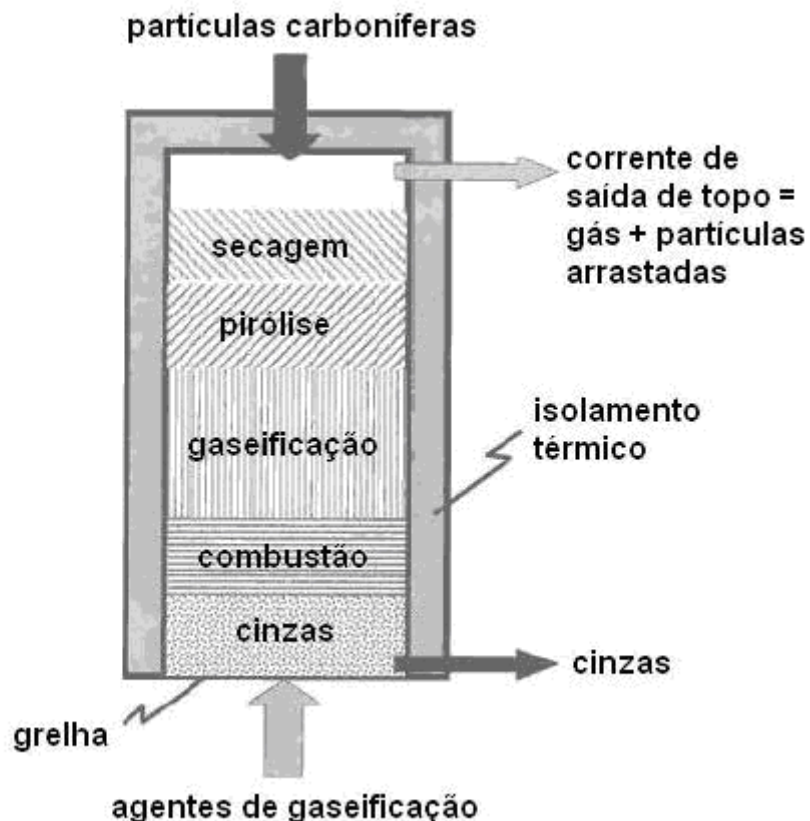


Figura 4-2. Esquema de gaseificação em leito móvel
(Adaptado de Souza-Santos, 2004)

É importante ressaltar que, durante o processamento em um gaseificador, não há uma distinção clara entre as quatro zonas citadas. Uma partícula pode estar sofrendo pirólise em sua superfície e secagem em seu interior, bem como estar sob pirólise, gaseificação e combustão simultâneas.

Essa disposição em contracorrente resulta em um teor relativamente alto de metano no gás de saída, oriundo em sua maior parte do processo de pirólise (Souza-Santos, 2004). Além disso, parte dos produtos da pirólise sai não-reagida com o gás de síntese, em especial alcatrão, fenóis e amônia, bem como uma vasta variedade de hidrocarbonetos. A remoção desses compostos é feita imediatamente após a saída do reator por um resfriador tipo *quencher* (a corrente gasosa entra em contato direto com água), que utiliza o licor de gás gerado posteriormente no processo para condensar e carregar a maior parte dos hidrocarbonetos de altos pontos de fusão e o material particulado que foi arrastado junto com o gás.

O gás produzido segue então para mais três estágios de resfriamento, onde o licor é gerado e a água que resfria o reator é pré-aquecida. No final, uma parte do gás de síntese produzido é utilizada para a pressurização da câmara de alimentação no topo do reator.

Uma característica importante do processo Lurgi é seu baixo consumo de oxigênio e alta demanda de vapor. Outro fator importante é a impossibilidade de se usarem carvões com grande quantidade de finos e conseqüente formação de torta, o que obstrui a circulação gasosa no leito.

A tabela a seguir mostra dados típicos de composição do gás produzido para diferentes tipos de carvão.

Tabela 4-2
Desempenho típico de um gaseificador Lurgi

Tipo de Carvão	Linhito	Betuminoso	Antracito
Composição (base seca)			
C, %p/p	69,50	77,30	92,10
H, %p/p	4,87	5,90	2,60
S, %p/p	0,43	4,30	3,90
N, %p/p	0,75	1,40	0,30
O, %p/p	24,45	11,10	1,10
Composição do gás bruto (base seca)			
CO ₂ + H ₂ S, %mol	30,4	34,2	30,8
CO, %mol	19,7	15,2	22,1
H ₂ , %mol	37,2	42,3	40,7
CH ₄ , %mol	11,8	8,6	5,6
C _n H _m , %mol	0,4	0,8	0,4
N ₂ , %mol	0,5	0,7	0,4

Fonte: Supp, 1990.

Os modelos atuais de gaseificadores Lurgi, chamados de MK, estão dispostos na tabela a seguir. A Sasol, na África do Sul, possui em seu complexo de produção de combustíveis sintéticos (o maior do mundo) treze reatores MK III, oitenta e três MK IV e um MK V, produzindo cerca de 55 milhões de Nm³/dia de gás de síntese, utilizados para produzir combustíveis líquidos via Fischer-Tropsch (Erasmus e van Nierop, 2002). Esses reatores são utilizados pela Sasol porque eram o único tipo de gaseificador pressurizado disponível na época de construção do complexo e bastante adequados às cinzas com altos pontos de fusão presentes no carvão a ser processado.

Tabela 4-3
Modelos de Gaseificadores Tipo Lurgi *Dry Ash*

Modelo	Diâmetro nominal (m)	Quantidade de carvão processada (t/h)	Produção de gás, base seca (1000 Nm³/dia)
MK III	3	20	1000
MK IV	4	40	1750
MK V	5	60	2750

Fonte: Rudolf, 1984.

Além da África do Sul, os Estados Unidos, a Alemanha, a República Tcheca e a China possuem plantas operando com gaseificadores do tipo Lurgi. As aplicações do gás de síntese produzido variam de combustível para turbinas em ciclos energéticos integrados (IGCC), na Alemanha e República Tcheca, substituto para gás natural

(GNS), nos Estados Unidos, e produção de “gás de cidade”, amônia e hidrogênio, na China. Para as aplicações em IGCC e como GNS ou “gás de cidade”, o alto teor de metano gerado por este processo é vantajoso, já que no GNS este é o composto desejado e, para IGCC e “gás de cidade”, o gás tem seu poder calorífico aumentado com a presença de metano.

d) British Gas/Lurgi (BGL)

O processo BGL de cinzas fundentes (*slagging*) é uma extensão da tecnologia Lurgi de gaseificação pressurizada desenvolvida em conjunto pela *British Gas* e por Lurgi com a descarga de cinzas projetada para material fundente. O trabalho começou nos anos 1950, mas foi interrompido na década seguinte com a descoberta de gás natural no Mar do Norte, continuando somente em 1974, após a “crise do petróleo”.

Um gaseificador Lurgi em Westfield, na Escócia, foi modificado para operação com cinzas fundentes e operado durante muitos anos, mostrando-se eficiente para diferentes tipos de carvão e outros materiais, inclusive coque de petróleo.

As principais razões para se desenvolver uma versão do reator Lurgi para cinzas fundidas foram:

- aumentar a fração de CO e H₂ no gás produzido (reduzindo a de CO₂ e CH₄);
- aumentar a capacidade dos reatores;
- ter um reator adequado a carvões com cinzas de baixos pontos de fusão;
- ter um reator que aceitasse a presença de finos;
- reduzir o consumo de vapor e conseqüente produção de condensado.

Apenas na década de 1990 o BGL foi efetivamente comercializado na Alemanha, onde uma mistura de linhito e rejeitos sólidos passou a ser gaseificada e o gás produzido utilizado para síntese de metanol e geração de energia elétrica (Hirschfelder *et al.*, 1997). Outros projetos para gaseificação de rejeitos estão atualmente em andamento.

O topo do reator BGL é basicamente igual ao do reator Lurgi. O fundo, entretanto, é completamente diferente. Não há grelha: a distribuição da mistura oxigênio-vapor é realizada por tubos localizados logo acima do banho de cinzas fundidas. Esses tubos também podem introduzir outros combustíveis no reator, incluindo produtos da pirólise do gás bruto produzido e finos de carvão que não podem ser alimentados pelo topo, com

risco de bloqueio. Na base do reator tem-se um banho de material líquido, que é drenado para uma câmara de resfriamento, onde as cinzas entram em contato com água e solidificam. As cinzas sólidas passam para outro compartimento isolado, de onde são descarregadas.

A composição típica do gás de síntese produzido pelo processo BGL é informada a seguir.

Tabela 4-4
Desempenho típico de um gaseificador BGL

Composição do gás bruto (base seca)	
CO ₂ , %mol	3,46
CO, %mol	54,96
H ₂ , %mol	31,54
CH ₄ , %mol	4,54
C _n H _m , %mol	0,48
N ₂ , %mol	3,35
H ₂ S + COS, %mol	1,31
NH ₃ , %mol	0,36

Adaptado de Supp, 1990.

O reator BGL citado, em operação na Alemanha, tem 3,6 m de diâmetro e utiliza uma pressão de 25 bar. Suas cinzas são descartadas como uma frita vitrificada, e testes demonstraram que esse resíduo não sofre lixiviação e está enquadrado dentro das especificações alemãs de descarte de rejeitos.

e) Ruhr 100

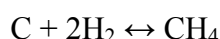
Nesta outra modificação do processo Lurgi, o gaseificador Ruhr 100 é projetado para operar a uma pressão de cerca de 100 bar. Além disso, o topo do reator conta com duas câmaras de alimentação ao invés de uma, reduzindo as perdas de gás — que seriam ainda maiores com o aumento de pressão — e operando alternadamente. Outra implementação é uma retirada intermediária de gás entre as zonas de gaseificação e pirólise, já que nem todo o gás é necessário para promover a pirólise do material alimentado. Com isso, o excesso é removido como “gás limpo”. Na tabela a seguir, a composição deste gás é comparada com a do gás que deixa o reator pelo topo.

Tabela 4-5
Composição dos produtos do processo Ruhr 100 a 90 bar

Composição do gás bruto (base seca)	Saída de topo	Saída lateral (“gás limpo”)
CO ₂ , %mol	29,52	35,47
CO, %mol	18,15	17,20
H ₂ , %mol	35,11	39,13
CH ₄ , %mol	15,78	7,93
C _n H _m , %mol	1,02	0,04
N ₂ , %mol	0,35	0,19

Fonte: Higman e van der Burgt, 2003.

Uma planta piloto com capacidade para 240 t/dia utilizando essa tecnologia foi iniciada em 1979, e muitas das metas esperadas foram alcançadas. Aumentar a pressão de 25 para 95 bar fez com que a capacidade do reator praticamente dobrasse. A pressão mais elevada também fez a fração de metano no produto final aumentar de 9% para 16% molar, aproximadamente. Isso ocorreu devido à contração de volume presente na reação de metanação abaixo, que é favorecida com o aumento de pressão.



A tabela a seguir reúne os dados de composição do gás produzido pelos gaseificadores Lurgi, BGL e Ruhr 100, para comparação.

Tabela 4-6
Desempenho comparativo dos gaseificadores Lurgi, BGL e Ruhr 100

Composição do gás bruto (base seca)	Lurgi	BGL	Ruhr 100 (topo)	Ruhr 100 (lateral)
CO ₂ , %mol	30,89	3,46	29,52	35,47
CO, %mol	15,18	54,96	18,15	17,20
H ₂ , %mol	42,15	31,54	35,11	39,13
CH ₄ , %mol	8,64	4,54	15,78	7,93
C _n H _m , %mol	0,79	0,48	1,02	0,04
N ₂ , %mol	0,68	3,35	0,35	0,19

Adaptado de Supp, 1990, e Higman e van der Burgt, 2003.

O consumo muito menor de vapor e, em menor proporção, de oxigênio, do reator BGL resulta em uma maior quantidade de gás de síntese por unidade de massa de

carvão alimentada e uma quantidade menor de produtos de pirólise no gás produzido comparando-se com a versão de cinzas secas (Lurgi).

f) 2sv

Uma variação importante dos processos em leito móvel são os gaseificadores “*downdraft*” (corrente descendente) ou concorrente, em que o gás e o sólido se movem na mesma direção. Um exemplo é o processo alemão *Sauerstoff-Schmelz-Vergasung* (2sv).

Nesse modelo, o gás que deixa a região de pirólise, rico, portanto, em alcatrão, é forçado através da região de combustão, onde grande parte desse alcatrão é queimada e decomposta. Assim, o gás produzido é mais limpo do que o equivalente ao modelo contracorrente. Por outro lado, comparando-se os dois modelos, o concorrente apresenta limitações no controle para grandes diâmetros de reator e maiores capacidades. Isso se deve principalmente à formação de caminhos preferenciais que impedem que a corrente rica em alcatrão atinja o núcleo mais quente da região de combustão. Ainda assim, esse problema pode ser contornado com a utilização de pás rotativas, promovendo uma distribuição uniforme das partículas no leito (Souza-Santos, 2004).

O gás produzido deixa o gaseificador a uma temperatura elevada, e a maior parte do calor costuma ser transferida para os agentes gasosos a serem injetados no topo do leito, resultando em uma eficiência energética próxima à do modelo contracorrente.

4.1.2. Leito fluidizado

A história e o desenvolvimento das tecnologias de gaseificação e leito fluidizado estão intimamente ligados desde o surgimento do processo Winkler, no começo dos anos 1920. Na gaseificação desse tipo de processo, a injeção gasosa tem duas funções: a de reagente e a de meio fluidizante para o leito. Sistemas como esse, onde uma variável cumpre mais de uma função, tendem a ter condições de operação mais limitadas e por vezes mais difícil. Isto é sentido especialmente nas partidas e paradas de planta.

Na maioria dos processos modernos, misturas de oxigênio e vapor são injetadas no leito. No entanto, quando o gás produzido é utilizado para geração de eletricidade, a gaseificação pode ser feita utilizando-se ar, em especial quando se processa biomassa.

Todo leito fluidizado depende da presença de partículas com um tamanho tal que permita a elas serem sustentadas pela corrente gasosa ascendente. Uma grande porção (mais de 95%) da fase sólida do leito é de cinzas, já que essa permanece no leito enquanto o carbono deixa o reator na forma de gás de síntese. Se as cinzas começarem a amolecer formando aglomerados, esses descerão até o fundo do leito, e sua remoção é um problema significativo. Por essa razão, todos os gaseificadores de leito fluidizado operam a temperaturas inferiores ao ponto de amolecimento das cinzas, que fica tipicamente na região entre 950°C e 1.100°C para carvões e entre 800°C e 950°C para biomassas.

Por outro lado, quanto menor a temperatura de operação, maior a quantidade de alcatrão produzida junto com o gás de síntese, em parte devido ao fato de que, quando partículas de carvão são aquecidas lentamente, mais voláteis são produzidos, e também por haver menor craqueamento térmico do alcatrão produzido.

Os melhores gaseificadores de leito fluidizado que não apresentam problemas com alcatrão são os regeneradores de unidades de craqueamento catalítico que operam em condições redutoras (ou seja, de gaseificação), encontrados em algumas refinarias. O resíduo de carbono que permanece nessas unidades é gaseificado em um leito fluidizado borbulhante operando a uma pressão de poucos bar e temperaturas abaixo de 800°C, com capacidade máxima para 500 t/dia de carbono.

Tradicionalmente, gaseificadores de leito fluidizado tendem a ser utilizados com carvões de classe baixa como linhito, turfa e biomassa, mas não exclusivamente. Isso se justifica por esse material ser mais reativo, o que compensa de certa forma a temperatura mais baixa do reator. Desde que as propriedades das cinzas permitam, operando-se a temperaturas mais altas pode-se processar carvões de classe superior e menos reativos, como os betuminosos.

No que se refere ao tamanho de partícula, material com diâmetro acima de 10 mm deve ser evitado, bem como material com uma porcentagem alta de finos. Como as partículas de carvão podem diferir tanto no tamanho quanto no formato, esse não é um material fácil de se fluidizar. Leitos borbulhantes exigem monitoramento constante, tanto devido à desfluidização por deposição de partículas maiores no fundo do leito quanto pelo arraste de muitos finos para fora do leito junto com o gás produzido, o que é agravado pelo fato de as partículas terem seu tamanho naturalmente reduzido à medida que são gaseificadas. A maioria das partículas levantadas é recolhida em um

ciclone e retornada ao reator, mas uma quantidade muito grande de finos pode fazer o sistema “engasgar”.

Uma das principais vantagens de um leito fluidizado é a mistura intensa proporcionada, que possibilita excelentes transferências de calor e massa e faz um reator desse tipo se aproximar bastante do ideal de um CSTR (reator de tanque continuamente agitado), principalmente em regime borbulhante. (No caso de haver fluidização com transporte, como ocorre em alguns processos, o resultado é uma mistura de um reator de mistura com um empistonado, ou *plug-flow reactor*.) Isso, no entanto, também tem suas desvantagens. Há uma grande variação do tempo de residência das partículas individuais distribuídas por todo o volume do leito. Portanto, a remoção das partículas totalmente reagidas, que consistem somente de cinza, será inevitavelmente acompanhada da remoção de carbono não-reagido. Uma ilustração disso está no fato de os melhores processos de gaseificação em leito fluidizado apresentarem uma conversão de carbono de 97%, o que é considerado baixo em comparação com os 99% que costumam ser obtidos nos processos em leito móvel e com arraste. Eficiências de 99% para leitos fluidizados só foram reportadas na gaseificação pressurizada de biomassa (Kersten, 2002). As partículas de cinza são removidas pelo fundo do reator e/ou pelo topo, em ciclones. No primeiro caso, elas às vezes são usadas para pré-aquecer a injeção gasosa.

Muitas tentativas (por exemplo, *Synthane* e *HyGas*) foram e vêm sendo feitas no sentido de se incorporarem reatores estagiados ao processo, fazendo com que o restante do carbono nas cinzas a serem descarregadas seja convertido com parte da injeção gasosa no leito, mas isso se torna difícil devido às faixas de temperatura de amolecimento das cinzas.

O consumo de oxigênio nos gaseificadores de leito fluidizado é maior que nos de leito móvel e menor que nos de arraste. A tabela a seguir mostra resultados típicos para diferentes alimentações nesse tipo de processo.

Tabela 4-7
Desempenho Típico de Reatores de Leito Fluidizado

Tipo de Carvão	Biomassa	Linhito	Betuminoso	Betuminoso
Injeção gasosa	ar	O ₂ + vapor	O ₂ + vapor	ar
Temperatura (°C)	900	1000	1000	1000
Pressão (bar)	30	30	30	30
Composição (base seca)				
C, %p	50,45	66,66	81,65	81,65
H, %p	5,62	4,87	5,68	5,68
S, %p	0,10	0,41	1,13	1,13
N, %p	0,10	1,14	1,71	1,71
O, %p	43,73	26,92	9,83	9,83
Composição do gás bruto (base seca)				
CO ₂ , %mol	6,7	6,2	5,3	1,9
CO, %mol	31,0	56,7	52,0	30,7
H ₂ , %mol	18,9	32,8	37,3	18,7
CH ₄ , %mol	2,1	2,6	3,5	0,9
C _n H _m , %mol	0,5	0,6	0,6	0,6
N ₂ , %mol	40,8	0,9	1,0	47,0
H ₂ S, %mol	0,03	0,2	0,3	0,2

Fonte: Higman e van der Burgt, 2003.

a) Winkler

O processo Winkler de leito fluidizado operando a pressão atmosférica foi o primeiro processo moderno de gaseificação contínua a usar oxigênio ao invés de ar. A primeira planta foi construída em 1925, e, desde então, cerca de setenta reatores desse tipo foram colocados em operação (Bögner e Wintrup, 1984). Esse processo, porém, hoje em dia é de interesse apenas histórico, já que todas essas plantas, à exceção de uma, foram fechadas por razões econômicas.

O gaseificador Winkler pode ser operado com praticamente qualquer combustível. Plantas comerciais já utilizaram carvão do tipo linhito, sub-betuminoso e betuminoso. A preparação do material exige moagem até tamanhos de partículas inferiores a 10 mm, mas não requer secagem se o teor de umidade for menor que 10%. Sua alimentação é feita por sistema parafuso, e a injeção gasosa entra no reator através de uma grelha cônica em sua base, com uma quantidade adicional sendo injetada acima do leito para ajudar na gaseificação dos finos arrastados. Essa região passa a ter temperatura superior à do leito e contribui para reduzir o teor de alcatrão no gás produzido.

A parede do reator é de material refratário e a temperatura de operação é mantida abaixo do ponto de fusão das cinzas, com valores típicos entre 950°C e 1.050°C.

Após deixar o reator, o gás de síntese é resfriado gerando vapor e, em seguida, passado por um ciclone para remover sólidos carregados. As cinzas recolhidas contêm uma quantidade considerável de carbono não-reagido e podem ser usadas como combustível para uma caldeira.

b) Winkler de Alta-Temperatura (*High-Temperature Winkler* – HTW)

Este processo foi desenvolvido nos anos 1970 pela empresa alemã Rheinbraun (que já utilizava reatores Winkler desde 1956) a princípio para gaseificação de linhito, a fim de utilizar as reservas existentes desse material no país. O foco era na produção de metanol a partir do gás de síntese produzido e na geração de hidrogênio para o desenvolvimento em paralelo de um gaseificador de hidrogenação para produção de substituto de gás natural (GNS). Apesar de seu nome, o maior aperfeiçoamento neste processo foi o aumento da pressão de operação, que pode chegar a 30 bar.

Os objetivos desse processo eram: aumentar a pressão para, com isso, aumentar a taxa de alimentação e reduzir os gastos de energia para compressão do gás produzido; aumentar a temperatura para melhorar a qualidade do gás e a conversão de carbono; e ainda incluir um reciclo de sólidos do ciclone de volta ao leito para também contribuir para maiores conversões (Teggars e Theis, 1980).

O sistema de alimentação é composto de uma câmara de pressurização e de um alimentador tipo parafuso (Figura 4-3). O processo inclui recuperação de calor através do resfriamento do gás de síntese na saída do reator de 900°C para cerca de 300°C. Um filtro de mangas de cerâmica é usado na saída do resfriador para remoção de material particulado. A remoção das cinzas no fundo do leito é feita também por parafuso, onde ocorre um pré-resfriamento das mesmas.

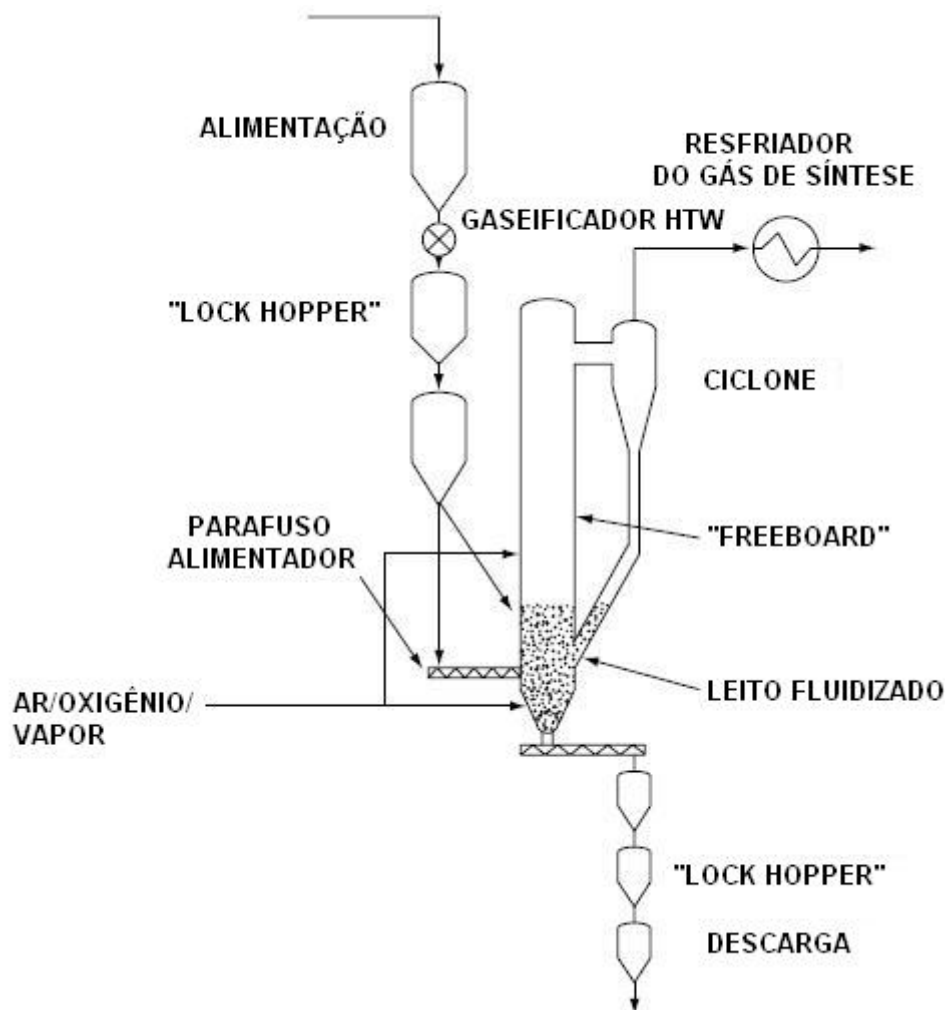


Figura 4-3. Esquema de gaseificador HTW
(Adaptado de Higman e van der Burgt, 2003)

Plantas utilizando esse processo foram operadas com sucesso produzindo gás para síntese de metanol e IGCC na Alemanha e na Finlândia, e atualmente duas unidades com capacidade para 980 t/dia estão em fase de projeto na República Tcheca. No Japão foi demonstrado que o processo também é aplicável à gaseificação de rejeitos (Adlhoch *et al.*, 2000).



Figura 4-4. Planta para gaseificação de rejeitos, no Japão
(Fonte: Adloch *et al.*, 2000)

c) Leitos Fluidizados Circulantes (*Circulating Fluid-Bed – CFB*)

Um leito circulante combina muitas vantagens do leito fluidizado simples com outras do reator de transporte. Mistura e transferências de calor e massa excelentes entre as fases gasosa e sólida são conseguidas. As partículas pequenas são convertidas em uma passagem, caso contrário são arrastadas, separadas do gás e retornadas por um reciclo externo. Partículas maiores são consumidas mais lentamente e recicladas internamente no leito até terem tamanhos pequenos o suficiente para o reciclo externo. O CFB opera com uma taxa de recirculação muito maior que um leito fluidizado convencional, criando uma taxa superior de aquecimento das partículas que são alimentadas ao reator e reduzindo significativamente, com isso, a formação de alcatrão.

Recentemente o foco no projeto de gaseificadores de leito fluidizado tem mudado dos leitos borbulhantes, de menores velocidades, para os circulantes ou de transporte, com maior conversão final de carbono. Outra vantagem é que o tamanho e formato das

partículas passam a ser de menor importância, o que é especialmente importante no processamento de biomassa e rejeitos sólidos, para os quais esses fatores são ainda mais difíceis de se controlar do que no caso do carvão.

O sistema CFB é oferecido por duas empresas: a Lurgi e a Foster Wheeler, e é formado pelo reator, um ciclone de reciclo integral e um *seal pot*. As velocidades do gás de 5 a 8 m/s garantem que a maioria das partículas maiores seja arrastada para o topo do reator. Os sólidos são separados do gás no ciclone e retornados ao reator pelo *seal pot*. O agente de gaseificação em geral é o ar, injetado pelo fundo através de uma grelha (Figura 4-5).

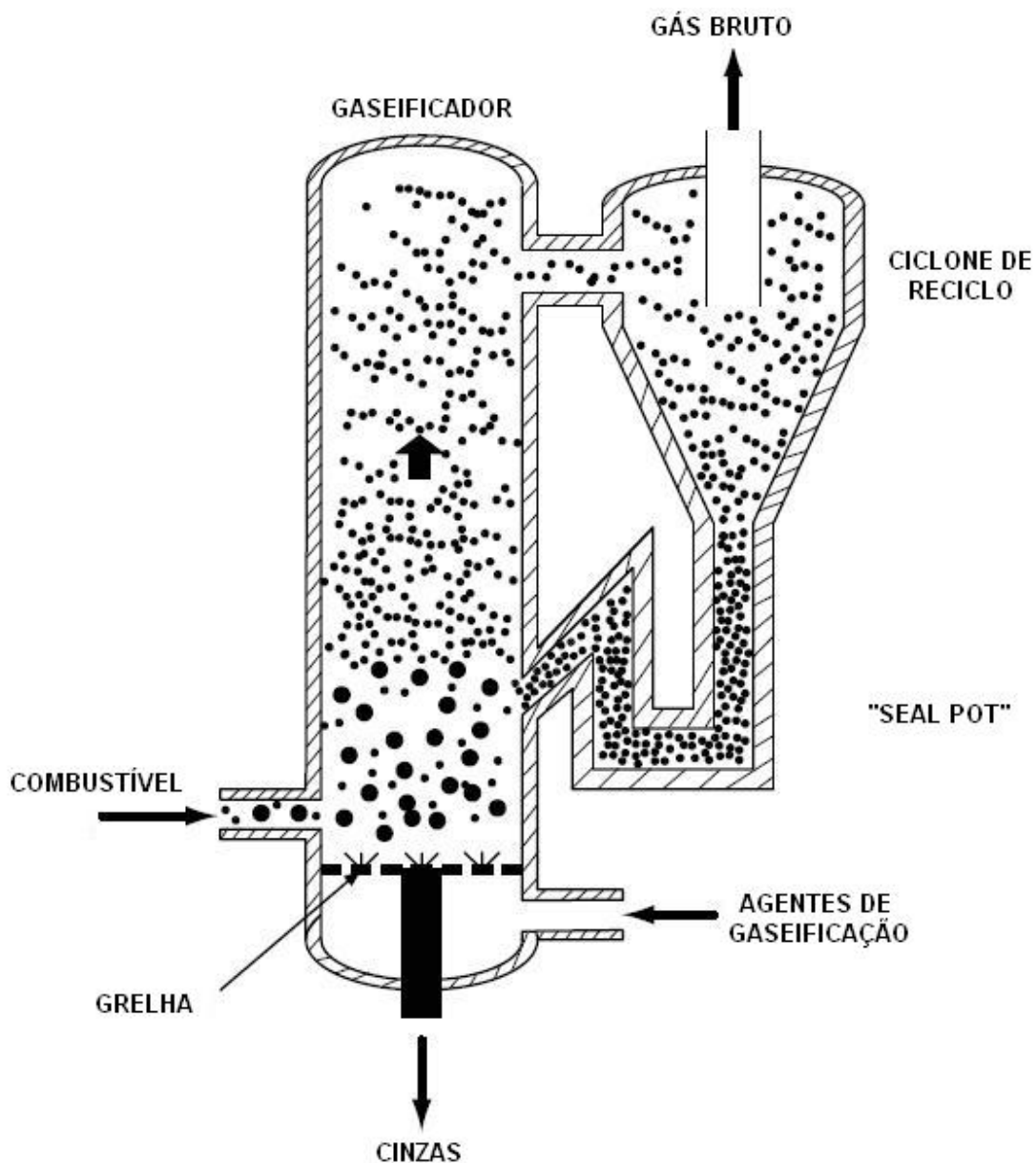


Figura 4-5. Esquema de gaseificador Lurgi de leito circulante
(Adaptado de Higman e van der Burgt, 2003)

d) KBR

Um exemplo da gaseificação de leito fluidizado no regime de altas velocidades é o gaseificador de transporte *Kellogg Brown and Root* (KBR), onde o gás atinge de 11 a 18 m/s (Smith *et al*, 2002).

Neste processo, o material carbonífero é alimentado juntamente com calcário para remoção de enxofre na chamada “região de mistura” do reator, onde eles entram em contato com o oxidante, o vapor e os sólidos recirculados. A saída do *riser* do reator faz duas curvas antes de entrar numa câmara de poeira, por sua vez ligada a um ciclone. Os sólidos coletados por estes dois equipamentos são retornados à região de mistura por um sistema de canos.

O gás produzido é resfriado antes da remoção de particulado fino em um filtro de mangas que podem ser de cerâmica ou metal sinterizado.

O calcário reage com o enxofre presente formando CaS, que, junto com as cinzas, deixa o reator pelo encanamento de reciclo através de um parafuso resfriador. Esses sólidos, juntamente com os coletados no filtro de mangas, são queimados em um combustor de leito fluidizado, a pressão atmosférica.

O gaseificador opera a temperaturas entre 900°C e 1.000°C e pressões entre 11 e 18 bar, geralmente usando-se ar como oxidante. A conversão média de carbono é de 95%, embora valores de 98% já tenham sido atingidos.

4.1.3. Arraste

As principais vantagens dos processos com arraste de partículas estão na utilização de praticamente qualquer material carbonífero para produzir um gás de síntese com elevado grau de pureza e na facilidade de remoção das cinzas na forma líquida ou de frita. Como foi apontado no começo desse capítulo, isso exige um consumo elevado de oxigênio, especialmente no caso de carvões com teores altos de umidade e cinzas.

Há uma grande variedade de alternativas para o projeto de um gaseificador de arraste, que incluem o número de estágios do reator e o sentido do fluxo gasoso em seu interior (ascendente ou descendente), bem como o tipo de parede (encamisada, de membrana ou refratária) e a técnica utilizada no resfriamento do gás produzido.

A maioria dos processos de gaseificação mais bem-sucedidos, desenvolvidos após os anos 1950, tem-se baseado em reatores de arraste operando a pressões de 20 a 70 bar e a

altas temperaturas de pelo menos 1.400°C. Esses gaseificadores tornaram-se os preferidos para carvões mais duros e são os escolhidos para a maioria das aplicações em IGCC.

Nos gaseificadores de arraste, as partículas finas do material carbonífero reagem com o jato concorrente de vapor e oxigênio. Todos os reatores desse tipo operam com cinzas líquidas, o que significa temperaturas altas o suficiente para ultrapassar seu ponto de fusão. Isso assegura a decomposição dos hidrocarbonetos liberados e uma conversão que pode chegar a mais de 99%.

Além disso, esses gaseificadores produzem o gás de síntese com menor teor de metano. Em função de seu alto consumo de oxigênio, o gás bruto produzido possui calor sensível elevado, gerando diferentes configurações possíveis para a recuperação desse conteúdo energético.

Ao contrário dos leitos fluidizados, a conversão chega a ser de quase 100% porque as cinzas líquidas que deixam o reator contêm um baixíssimo teor de carbono. Mesmo quando as partículas alimentadas são maiores, podem-se tomar medidas para garantir que estas permaneçam tempo suficiente dentro do reator.

4.1.3.1. Gaseificadores de arraste com estágio único

Estes gaseificadores produzem gás de síntese de alta pureza, contendo apenas traços de hidrocarbonetos e um teor de metano bem abaixo de 0,1% molar. Além disso, o baixo teor de CO₂ não só garante que quase todo o carbono foi convertido a CO como possibilita que se empregue uma remoção de gases ácidos não-seletiva, já que a razão H₂S/CO₂ resultante é tal que o efluente pode ser encaminhado diretamente a uma unidade Claus para a recuperação do enxofre.

Uma das mais importantes características dos gaseificadores de estágio único é que a composição do gás produzido é bastante insensível à classe do carvão alimentado, embora o volume de produção caia com a utilização de carvão de classe baixa e com alto teor de cinzas. A tabela a seguir mostra o desempenho desse tipo de reator em diferentes casos.

Tabela 4-8
Desempenho de Gaseificadores de Arraste
Com Diferentes Tipos de Carvão

Carvão			Análise do gás em base seca, %mol					
País	Região	Classe	CO	H ₂	CO ₂	N ₂	C _n H _m	H ₂ S
Alemanha	Rhein	linhito	61	29	8	1	1	0,2
EUA	Dakota do Norte	linhito	62	26	10	1	1	0,1
EUA	Montana	sub-betum.	63	34	1	1	1	0,4
EUA	Illinois	betum.	61	35	1	1	1	1,5
Polônia	Típico	betum.	58	39	1	1	1	0,2
África do Sul	Típico	betum.	64	33	1	1	1	0,3
China	Datung	betum.	66	31	1	1	1	0,2
Índia	Típico	betum.	62	33	2	1	1	0,5
Austrália	Típico	betum.	62	34	1	1	1	0,3
Alemanha	Ruhr	antracito	65	31	1	1	1	0,2

Adaptado de Higman e van der Burgt, 2003.

a) Koppers-Totzek

Como nos processos de leitos móvel e fluidizado, o primeiro gaseificador de arraste operava a pressão atmosférica. O processo Koppers-Totzek (KT) foi desenvolvido na década de 1950 e unidades foram construídas na Finlândia, Grécia, Turquia, Índia, África do Sul, Zâmbia e outros países, em sua maioria para produção de amônia. Nos anos recentes não se construiu nenhuma nova unidade desse tipo.

O reator KT possui queimadores laterais para introdução de carvão e oxigênio, uma saída de gás no topo e uma saída para as cinzas no fundo. As primeiras unidades tinham capacidade para 5.000 Nm³/h e contavam com dois queimadores diametralmente opostos no fundo de cones horizontais (ver Figura 4-6). As últimas unidades construídas possuíam quatro queimadores, o que aumentava sua capacidade para 32.000 Nm³/h.

O gás deixa o topo do reator a cerca de 1.500°C e passa por um *quench* com água até uma temperatura de 900°C antes de entrar num resfriador de tubos para produção de vapor.

O reator, de parede refratária, é encamisado com vapor para proteger seu casco das altas temperaturas. Isso faz com que uma parcela significativa de calor sensível seja transformada em vapor de baixa pressão na camisa.

As cinzas fundidas são resfriadas e granuladas em um banho de água sob o reator. Essa água também funciona como um selo para evitar o escape de gás pelo fundo do reator.

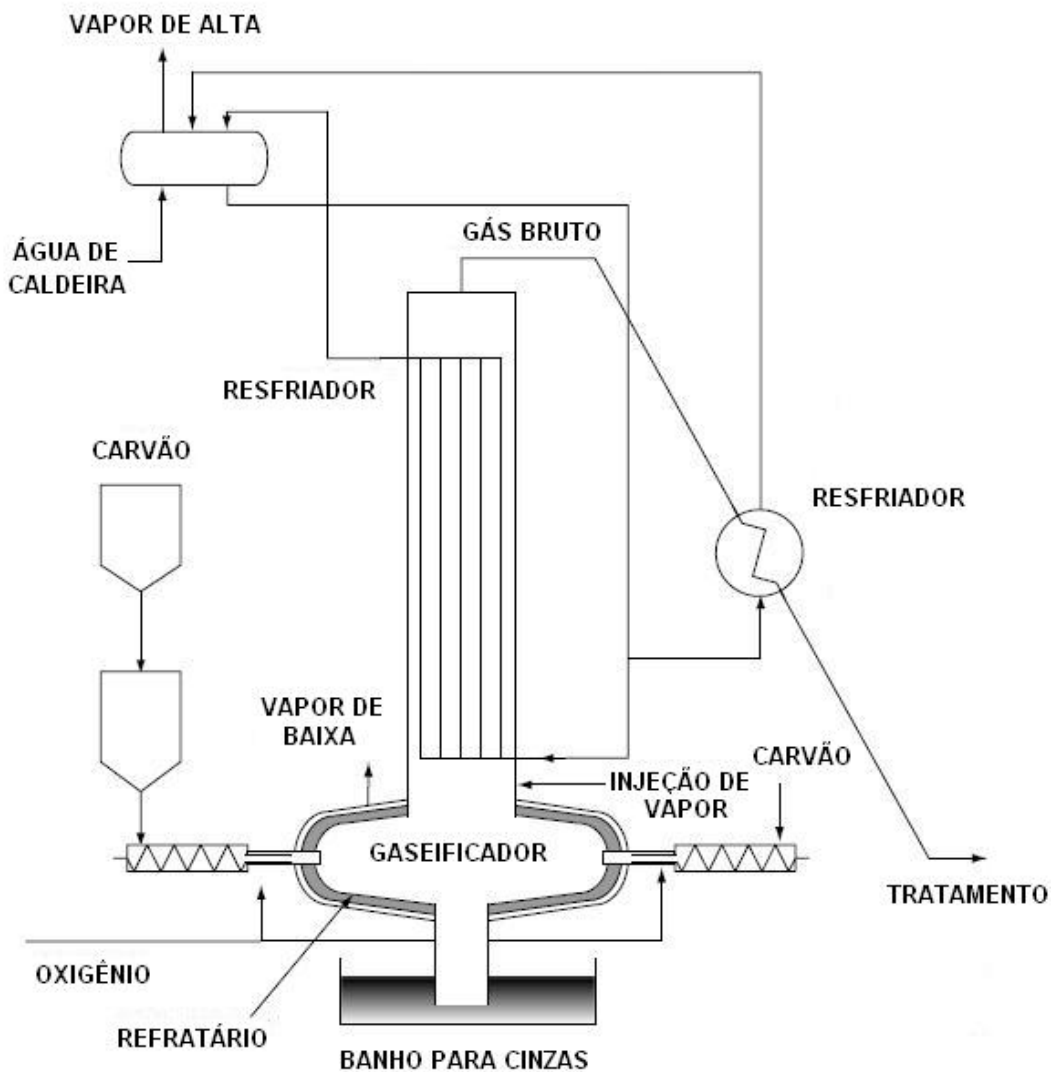


Figura 4-6. Esquema de gaseificador Koppers-Totzek
(Adaptado de Higman e van der Burgt, 2003)

b) SCGP e Prenflo

Os processos SCGP (*Shell Coal Gasification Process* – Processo Shell de Gaseificação de Carvão) e Prenflo (*Pressurized Entrained-Flow* – Arraste Pressurizado) têm sua origem no processo Koppers-Totzek. A Shell desenvolveu com a Koppers uma versão pressurizada do processo e, em 1978, começou a operar na Alemanha um gaseificador com capacidade de 150 t/dia. Enquanto para a Koppers o objetivo era possuir um processo melhor para produção de gás de síntese, para a Shell o principal interesse era a produção de combustíveis sintéticos a partir de carvão via gaseificação e

síntese de Fischer-Tropsch. Isso fez com que, após a construção da primeira unidade, as duas empresas seguissem caminhos diferentes.

Com isso, a Shell construiu uma unidade de demonstração de 250 t/dia nos EUA e a Koppers (hoje em dia Uhde) uma de 48 t/dia na Alemanha. Mais tarde, baseada nos resultados destas unidades, cada empresa construiu uma planta como parte de uma estação IGCC: uma unidade de gaseificação Shell na Holanda, em 1994, com capacidade para 2.000 t/dia e utilizando carvão internacional, e uma unidade Prenflo da Koppers na Espanha, em 1997, com capacidade para 3.000 t/dia e utilizando uma mistura de carvão com teor elevado de cinzas e coque de petróleo (ver figura abaixo).



Figura 4-7. Planta de IGCC em Puertollano, na Espanha (Fonte: Uhde, 2008)

Tabela 4-9
Desempenho do Processo Prenflo

Alimentação			
	Carvão	Coque de petróleo	Mistura
C, %p/p	36,3	82,2	59,2
H, %p/p	6,6	3,1	2,8
O, %p/p	0,43	1,9	1,4
N, %p/p	0,8	-	3,3
S, %p/p	0,9	5,5	3,2
Cinzas, %p/p	41,1	0,3	20,7
Água, %p/p	11,8	7,0	9,4
Composição do gás bruto (base seca)			
CO ₂ , %mol			2,9
CO, %mol			59,9
H ₂ , %mol			21,7
N ₂ + Ar, %mol			14,4*
CH ₄ , %mol			< 0,1
H ₂ S + COS, %mol			1,1

*utilizando oxigênio com 85% de pureza na gaseificação

Fonte: Uhde, 2008.

Os processos SCGP e Prenflo, bastante similares, apresentam um número par (em geral, quatro) de queimadores diametralmente opostos no fundo do reator através dos quais o material carbonífero pulverizado é introduzido utilizando um gás inerte como carreador.

O Prenflo apresenta dois processos básicos: o de resfriamento e o de *quench* direto, ambos operando a pressões maiores que 40 bar e temperaturas acima de 1500°C. A conversão de carbono é maior que 99%. Com relação aos resíduos gerados, a lama do gaseificador pode ser usada como material de construção e as cinzas (recolhidas em um filtro de mangas) podem ser incorporadas na produção de cimento (Uhde, 2008).

c) Noell

Este processo foi desenvolvido originalmente pela *Deutsches Brennstoffinstitut Freiberg*, em 1975, sob o nome de GSP, para gaseificação de linhito e outros combustíveis sólidos. Após a aquisição dessa tecnologia pelo *Noell Group*, em 1991, ela foi aperfeiçoada para aceitar rejeitos sólidos e líquidos. Atualmente o processo pertence à empresa *Future Energy GmbH*.

O gaseificador é alimentado por cima, onde os reagentes entram passando por um único queimador central. As vantagens desse arranjo se refletem num reator de formato mais simples e, portanto, mais barato, bem como em um menor número de correntes de alimentação a serem controladas (apenas três: carvão, oxigênio e vapor). Além disso, as cinzas líquidas e o gás quente saem do reator pelo mesmo local (no fundo), reduzindo as chances de qualquer entupimento. Após deixar o reator, ambos são resfriados em conjunto em um *quencher* e o gás segue no processo enquanto as cinzas são recolhidas.

Modificações na maneira de desenho e resfriamento das paredes do reator e na forma de *quenching* dos produtos já foram desenvolvidas para adequação a diferentes alimentações.

4.1.3.2. Gaseificadores de arraste com dois estágios

Um aprimoramento na eficiência energética do processo pode ser conseguido com a inclusão de um segundo estágio onde não há fusão de cinzas, reduzindo com isso o consumo de oxigênio. Plantas de IGCC baseadas em processos com um e dois estágios apresentam eficiências de 50,0% e 50,9%, respectivamente, ao operar com carvão seco à pressão de 32 bar e temperatura de 1.500°C (com o segundo estágio operando a 1.100°C).

Isso é obtido utilizando-se no primeiro estágio apenas parte dos reagentes, enquanto o restante é adicionado em um segundo estágio, onde os gases quentes oriundos do primeiro conduzem as reações endotérmicas no segundo. Na prática, atualmente todos os processos operam alimentando parte do carvão no primeiro estágio e o restante no segundo. Entretanto, a princípio isso pode ser feito também com o vapor, por exemplo — cada variação apresenta suas vantagens e desvantagens. No caso de carvão ser alimentado no segundo estágio, há o fato de que uma certa quantidade de alcatrão poderá deixar o reator junto com o gás de síntese. No caso do vapor não há esse problema, mas, por outro lado, isso requer muito mais vapor do que para um reator de estágio único, aumentando a quantidade de condensado nas etapas de *downstream* e degradando uma parte do calor sensível contido no gás na saída do reator.

Independentemente do arranjo de estágios escolhido, há dois fatores importantes a serem observados. A temperatura mais baixa do segundo estágio requer um tempo de residência maior para as partículas, o que acaba fazendo sempre com que certa quantidade de carbono saia junto com o gás. Por outro lado, essa mesma temperatura

mais baixa permite que se utilize material mais barato para as paredes do segundo estágio, como material refratário ao invés de membranas, o que significa uma economia significativa.

No segundo estágio as cinzas não são fundidas. As que chegam ao segundo estágio, juntamente com carbono ainda não-reagido, deixam o gás somente após o resfriamento na saída do reator, sendo recicladas ao primeiro estágio. Dessa forma, praticamente toda a cinza acaba por sair do sistema somente na forma líquida.

O resultado final é que, num arranjo de dois estágios, obtém-se um gaseificador de cinzas fundentes em que o consumo de oxigênio é quase tão baixo quanto para um gaseificador operando à temperatura em que os gases deixam o segundo estágio (não-fundente). Isso proporciona três vantagens principais: elimina-se a necessidade de um *quencher* para resfriar o gás produzido, obtém-se uma eficiência maior e um consumo de oxigênio 20% menor.

a) CCP

Recentemente, um grupo de empresas japonesas formou a *Clean Coal Power R&D Company* (CCP), que finalizou em 2007 a construção de uma planta IGCC de demonstração em escala comercial, com capacidade de 250 MW (1.700 t/dia). Os testes de operação estão programados para terminar em 2009 (CCPower, 2008).

O gaseificador opera utilizando ar ligeiramente enriquecido com oxigênio e, no primeiro estágio (chamado de “combustor”), são alcançadas altas temperaturas de modo a separar as cinzas líquidas do gás.

No segundo estágio (chamado de “reductor”), há uma alimentação complementar de carvão, que reage com o gás vindo do primeiro estágio. Os hidrocarbonetos resultantes da pirólise são decompostos de modo a não gerar problemas no resfriamento, e a maioria do carbono pirolisado formado é gaseificada. O restante não-reagido é separado do gás em um ciclone e um filtro de mangas e realimentado no primeiro estágio. A queda de temperatura no segundo estágio é em torno de 700°C, com uma temperatura de saída do gás de cerca de 1.000°C.

Conversões de 99,8% e ainda maiores já foram conseguidas regularmente com diferentes tipos de carvão.

b) EAGLE

Este processo difere do CCP por utilizar oxigênio puro como oxidante, e ainda está em fase de desenvolvimento pela também japonesa *Electric Power Development Company*. Uma planta piloto com capacidade de 150 t/dia entrou em operação em 2002.

Nesse gaseificador, o primeiro estágio é rico em oxigênio e opera a temperaturas da ordem de 1.600°C. A temperatura de saída do segundo estágio, que opera com baixo teor de oxigênio e alimentação complementar de carvão e material não-reagido reciclado, é de cerca de 1.150°C. O carvão é alimentado em quantidades aproximadamente iguais nos dois estágios, e o reator é controlado ajustando-se as taxas de oxigênio.

4.1.3.3. Gaseificadores de lama aquosa de carvão (*coal-water slurry*)

Estes processos misturam água a carvão moído, criando uma lama, e sua principal vantagem é a facilidade de pressurização conseguida com uma alimentação líquida, comparada com os *lock hoppers* exigidos pela alimentação sólida (limitados a cerca de 50 bar). Com isso, as pressões típicas em gaseificadores projetados para lama aquosa são da ordem de 64 bar, podendo chegar teoricamente até 200 bar. Entre as desvantagens estão uma eficiência consideravelmente menor e o elevado consumo de oxigênio.

Nos gaseificadores de estágio único, toda a água da lama deve ser evaporada e levada até a temperatura típica de um processo de arraste convencional (1.500°C, de forma a fundir toda a cinza). É isso que contribui para a queda na eficiência e para a necessidade de maior quantidade de oxigênio. Além disso, um espaço maior no reator também é requerido.

O maior teor de vapor d'água no gás de síntese bruto também influencia sua composição. A reação de *shift* de CO é deslocada ainda mais para a direita, resultando em uma maior razão H₂/CO e um maior teor de CO₂ se comparados ao gaseificador de arraste de alimentação seca. A relevância dessas diferenças dependerá da aplicação destinada ao gás produzido. A respeito do metano, sua concentração será ainda menor, a menos que pressões muito mais elevadas sejam usadas (conforme se torna possível nesse tipo de processo) — nesse caso, a tendência seria uma maior produção deste gás.

Ainda assim, o teor de metano em todos os gaseificadores de arraste de estágio único é tão baixo que isso a princípio não gera grandes consequências.

Quanto aos gaseificadores de dois estágios, as principais questões a respeito dos processos de lama aquosa são semelhantes às presentes na alimentação seca. As desvantagens de um maior consumo de vapor descritas acima para os processos secos, no entanto, não se aplicam, uma vez que a quantidade de vapor é ditada pela razão entre carvão e água na lama, que não é afetada pelo arranjo em dois estágios.

a) Texaco

Este processo foi desenvolvido no final da década de 1940, sendo comercializado inicialmente para operar com gás natural, em 1950, e mais tarde com frações de petróleo, em 1956, embora alguns testes utilizando carvão também tenham sido realizados. No começo dos anos 1970, à luz de uma possível escassez de petróleo a médio prazo, a operação com carvão foi retomada.

Duas plantas em escala de demonstração foram construídas ainda na década de 1970, uma na Alemanha e outra nos EUA, e mais três em escala comercial entre 1983 e 1985, no Japão e nos EUA. Desde 1990, nove outras plantas entraram em serviço, cinco na China e quatro nos EUA, predominantemente voltadas para a produção de amônia e eletricidade, com duas plantas na China produzindo metanol e *town gas*. Quatro das plantas americanas (Coffeyville, El Dorado, Tampa Electric e Valero) usam coque de petróleo como alimentação (GTC, 2008).

Nesse processo, o combustível é moído até um tamanho médio de partícula de 100 µm e misturado com água em um tanque convencional de agitação para a formação da lama, que é então levada ao reator por uma bomba de membrana. A pressão no reator é tipicamente de 30 bar para aplicações em IGCC e de 70 a 80 bar para aplicações químicas.

A lama é introduzida juntamente com o oxigênio por um queimador central no topo do reator. A gaseificação ocorre a temperaturas típicas de 1.500°C. O gás quente produzido deixa o reator pelo fundo, juntamente com as cinzas, entrando numa câmara de *quenching* total onde os dois produtos são resfriados com água, gerando cinzas solidificadas e um gás saturado com vapor entre 200°C e 300°C. Nessas condições o *shift* de CO pode ser realizado, caso se deseje produzir hidrogênio. Material particulado

e HCl são removidos em um *scrubber*. A água que deixa o sistema junto com as cinzas é reutilizada na produção de lama.

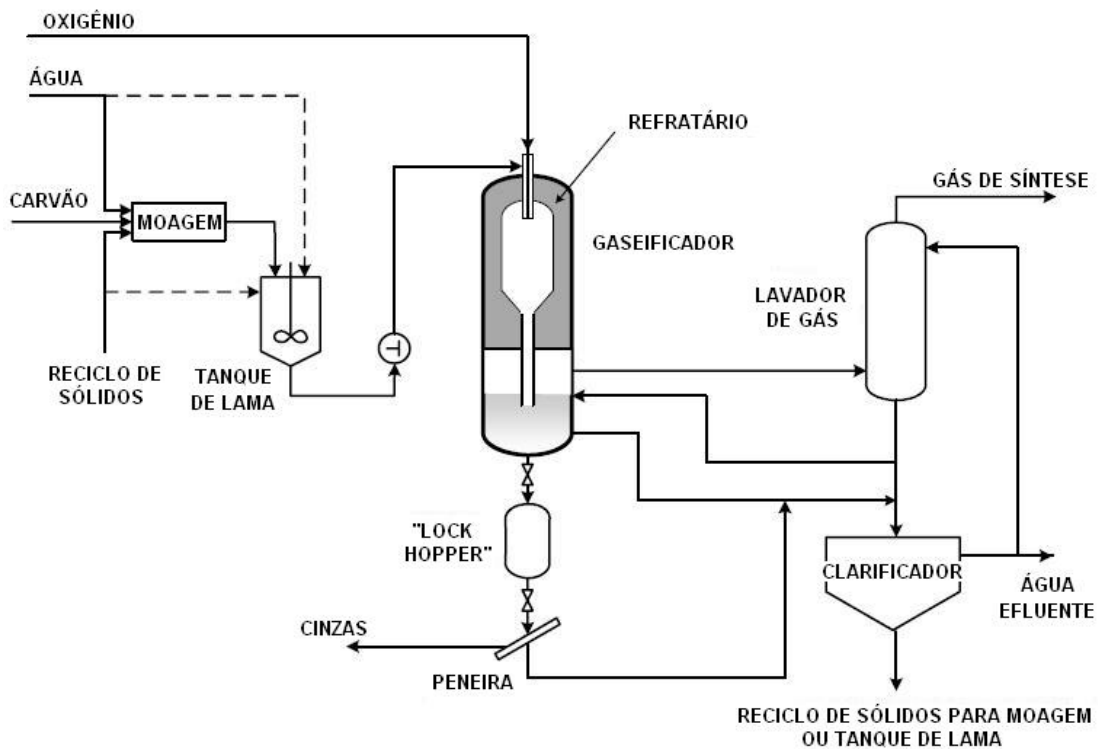


Figura 4-8. Esquema de gaseificador Texaco
(Adaptado de Higman e van der Burgt, 2003)

Há uma variação no processo para melhor recuperação do calor quando a aplicação é em IGCC: ao invés da câmara de *quenching*, dois resfriadores são utilizados, o primeiro levando o gás até 760°C e o segundo a 425°C. Ambos os resfriadores geram vapor de alta pressão, tipicamente da ordem de 115 bar. Após o resfriamento, como no caso da configuração de *quench*, o gás passa por um *scrubber* para remoção de HCl e particulados.

É importante mencionar que o gaseificador de *quench* da Texaco é definitivamente o mais barato do mercado. Por outro lado, ele exige manutenção intensiva. Em geral é necessário possuir um reator em *standby* instalado, o que limita a aparente vantagem econômica do processo.

b) E-Gas

O processo E-Gas foi desenvolvido pela Dow e teve sua primeira planta piloto para 12 t/dia instalada em 1978, nos EUA. Em 1983 foi construída uma planta de demonstração de 550 t/dia e, em 1987, uma planta IGCC de 1.600 t/dia (165 MW), todas no mesmo local. Com base nos resultados obtidos, foi construída também uma planta comercial podendo operar com 2.500 t/dia de carvão ou 2.100 t/dia de coque de petróleo em 1995, também nos EUA, em Terre Haute.

Esse gaseificador opera em dois estágios e foi originalmente desenvolvido para operação com carvão sub-betuminoso. A combinação de lama aquosa e carvão de classe baixa em um gaseificador de estágio único resultaria em uma baixa eficiência e alto consumo de oxigênio; com a operação em dois estágios evita-se este problema.

A lama é injetada tanto no primeiro quanto no segundo estágios (Figura 4-9), resultando em um gás de saída mais frio, em torno de 1.040°C, e que contém uma certa quantidade de carbono pirolisado. Essa mistura passa então por um resfriador e um filtro de mangas metálicas onde o carbono é separado do gás e retornado ao primeiro estágio, sendo injetado junto com oxigênio ou vapor a uma temperatura de 1.400°C.

As cinzas são resfriadas em um banho de água após saírem pelo fundo do primeiro estágio, sendo então trituradas e despressurizadas até a pressão ambiente. Esse é o único processo em que não são utilizados *hoppers* para esse propósito.

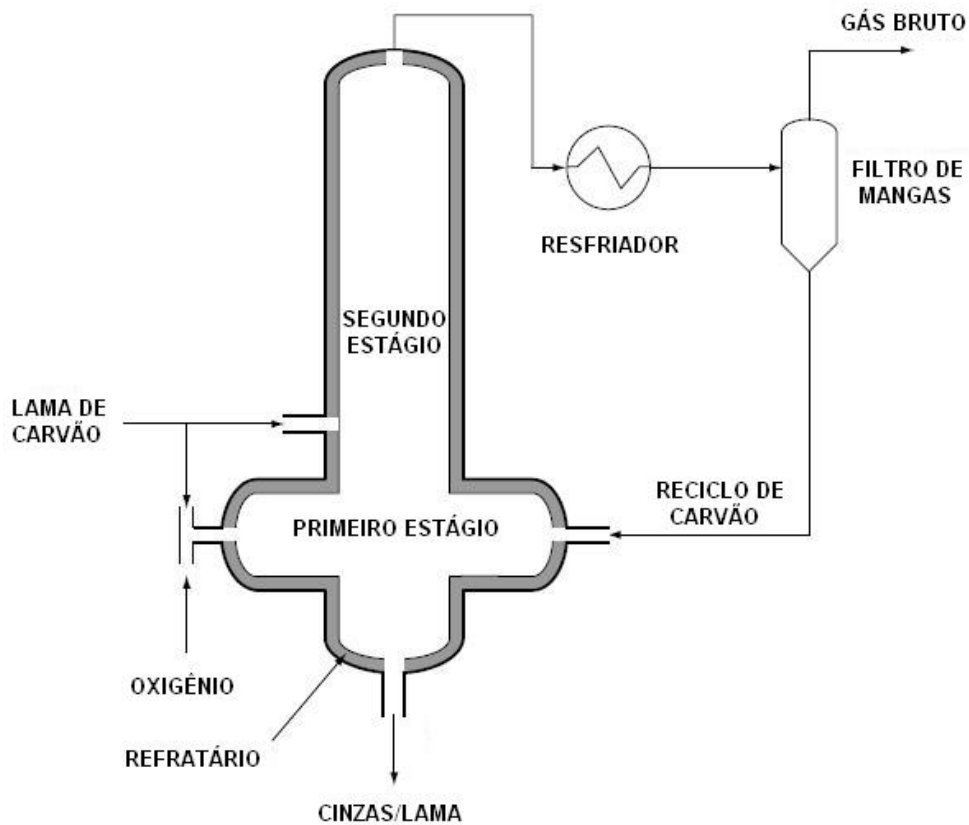


Figura 4-9. Esquema de gaseificador E-Gas
(Adaptado de Higman e van der Burgt, 2003)

4.2. Aplicações

A mistura de hidrogênio e monóxido de carbono de que se constitui o gás de síntese é responsável pela geração dos mais variados produtos, desde compostos químicos de base como amônia e metanol, passando por gases industriais, até utilidades como eletricidade. Além disso, sua produção ainda pode gerar subprodutos interessantes, como CO_2 e vapor. A Figura 4-10 ilustra o potencial das aplicações dos produtos gerados pelo gás de síntese.

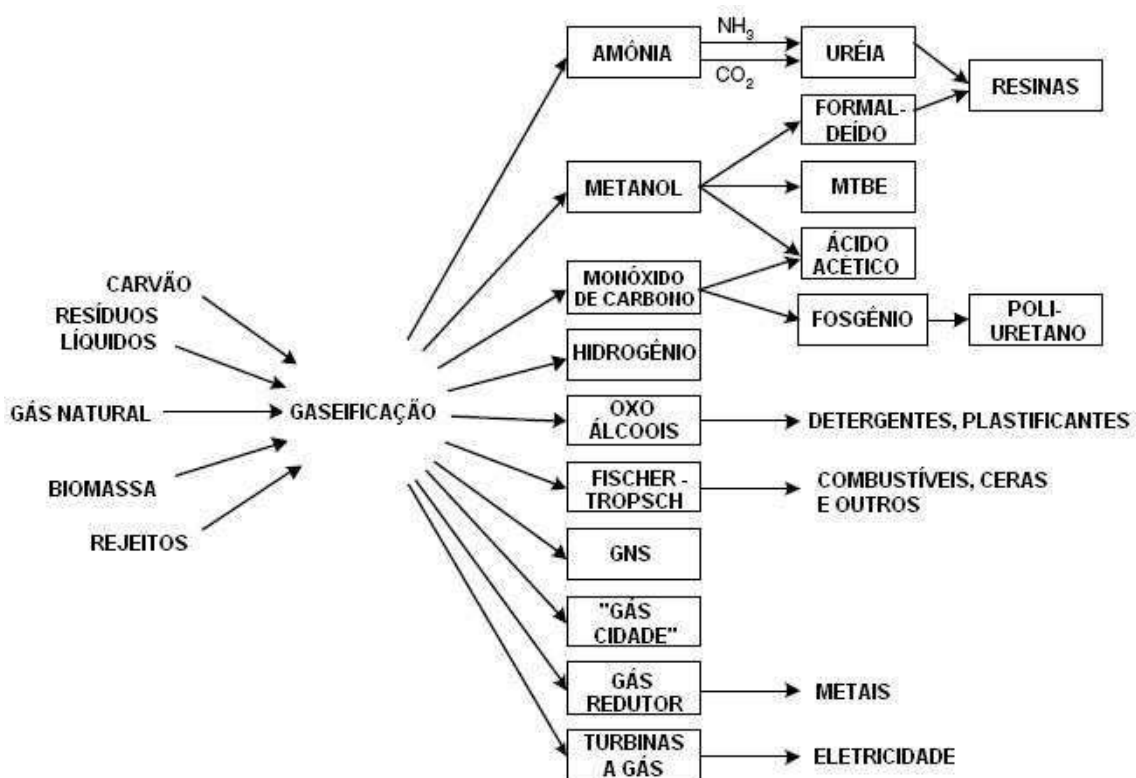


Figura 4-10. Aplicações do gás de síntese
(Adaptado de Higman e van der Burgt, 2003)

Essa enorme gama de possibilidades torna possível a produção de mais de um produto a partir de uma mesma fonte de gás de síntese, e, de fato, é isso o que é feito em muitas plantas de gaseificação. Isso é chamado, em uma analogia com a co-geração (eletricidade e calor), de poli-geração. Dessa maneira, um operador pode mudar a produção de amônia, por exemplo, para metanol, de acordo com a demanda de mercado.

Uma vez que a aplicação desejada para o gás produzido é fundamental para a determinação do processo de gaseificação, o conhecimento dessas possibilidades se faz necessário para que se possa entender os processos de gaseificação por completo.

4.2.1. Amônia

Mais de 90% da capacidade de produção mundial de amônia (160 milhões t/ano, em 2001) é baseada na reforma a vapor de gás natural ou nafta. Quase todo o restante, cerca de 10 milhões t/ano, baseia-se na gaseificação de carvão ou óleo pesado.

A amônia é, de longe, o produto químico de base com maior produção no mundo, e seu principal uso é como fertilizante nitrogenado para agricultura. O tamanho típico das plantas hoje é de 1.500 a 2.000 t/dia.

A síntese da amônia ocorre a altas pressões sobre um catalisador (geralmente de ferro), de acordo com a seguinte reação:



Uma especificação típica para o gás de síntese utilizado nesse processo é informada abaixo.

Tabela 4-10
Composição típica de gás para síntese de amônia

N ₂ /H ₂	1/3	(Para alguns novos processos um excesso de nitrogênio é requerido)
CO + CO ₂ + H ₂ O	<30 ppmv	(Soma de todas as espécies contendo oxigênio)
Enxofre	<1 ppmv	(Veneno para o catalisador)
Fósforo, Arsênio, Cloro	<2%	(Idem)
Inertes	mínimo possível	(Incluindo metano)

Adaptado de Higman e van der Burgt, 2003.

Para que um gás de síntese atenda a esses padrões, deve ser tomada uma série de medidas:

- Remoção de alcatrão e voláteis (se presentes no gás bruto)
- Dessulfurização
- *Shift* de CO ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$)
- Remoção de CO₂
- Remoção final de óxidos de carbono e água
- Ajuste da proporção N₂:H₂

A maioria das plantas modernas baseadas em gaseificação combina as tarefas de remoção final de óxidos e adição de nitrogênio através de uma lavagem com nitrogênio líquido. Além disso, depois desse processamento o gás precisa ser pressurizado até a pressão de síntese, que costuma variar entre 130 e 180 bar.

Quando as plantas de amônia são construídas em conjunto com plantas de uréia, o CO₂ pode ser usado para a produção de uréia, segundo a reação a seguir.

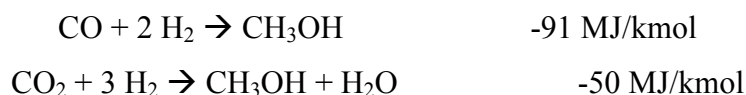


O CO₂ utilizado nesse processo deve ter acima de 98% de pureza.

4.2.2. Metanol

Aproximadamente 3,3 milhões de toneladas de metanol (9% de toda a produção) são produzidas por ano baseados na gaseificação de carvão e resíduos pesados. O metanol é um importante intermediário e dois terços de sua produção são destinados à produção de formaldeído e MTBE (éter metil-terc-butílico). As plantas atuais produzem de 2.000 a 3.000 t/dia, embora a maior planta de metanol baseada em gaseificação, na Alemanha, tenha capacidade de 2.060 t/dia.

Sua síntese ocorre através da reação de hidrogênio com óxidos de carbono, de acordo com as seguintes equações.



Nos processos modernos essas reações são conduzidas a pressões entre 50 e 100 bar usando um catalisador de cobre. Uma composição ideal para o gás de síntese está mostrada na tabela abaixo.

Tabela 4-11
Composição típica de gás para síntese de metanol

CO ₂	3% molar
H ₂ /CO	2,4-3
(H ₂ - CO ₂)/(CO + CO ₂)	2,03
H ₂ S	<0,1 ppmv
Inertes (incluindo metano)	mínimo possível

Fonte: Supp, 1990.

4.2.3. Hidrogênio

O mercado para este produto é extremamente diversificado, indo desde refinarias com consumo entre 20.000 a 100.000 Nm³/h a plantas da indústria de alimentos requerendo cerca de 1.000 Nm³/h ou menos. Da mesma forma, matérias-primas e tecnologias para sua produção diferem bastante: as maiores plantas são as de reforma a vapor de gás natural ou gaseificação de resíduos e as menores são as de craqueamento de amônia e metanol e de eletrólise de água.

A produção estimada de hidrogênio no mundo é de cerca de 16 milhões Nm³/h, dos quais mais de 500.000 Nm³/h são produzidos por gaseificação. A especificação típica do gás varia bastante, dependendo da aplicação. Muitos processos de hidro-craqueamento, em refinarias, exigem 98% de pureza, enquanto outros podem exigir valores da ordem de 99,9999%, os quais exigem uma etapa adicional de purificação por *Pressure Swing Absorption* (PSA). A alta pureza é obtida, entretanto, com uma perda de eficiência (cerca de 85-90% ao invés de 98%).

4.2.4. Monóxido de carbono e oxo-álcoois

Monóxido de carbono puro é a matéria-prima para diversos compostos orgânicos, como ácido acético, fosgênio (um intermediário para a produção de poliuretano), metil-metacrilato, ácido fórmico e muitos outros. A natureza tóxica do CO dificulta seu transporte e estocagem, fazendo com que as plantas sejam construídas próximas ao local onde ele será usado, além de não serem muito grandes. Aproximadamente 500.000 t/ano são usadas na produção de ácido acético.

O termo “oxo-álcool” cobre uma grande variedade de álcoois, com cadeias de C₃ até C₁₈ ou mais. Os álcoois menores (propanol, butanol e pentanol) são usados como solventes. Entre C₈ e C₁₀ eles são plastificantes. Álcoois maiores são necessários para a produção de detergentes sintéticos. Sua produção é feita reagindo-se olefinas com gás de síntese (50% de H₂ e 50% de CO) para formar aldeídos, que são então hidrogenados com hidrogênio de alta pureza para produzir o álcool final. A produção anual de oxo-álcoois é de 8,1 milhões t/ano, das quais mais da metade é produzida apenas nos EUA e Alemanha.

Especificações típicas para monóxido de carbono e gás de síntese para a produção de oxo-álcoois são listadas abaixo.

Tabela 4-12
Composição típica de gás para síntese de CO e oxo-álcoois

	CO	Oxo-álcoois
H ₂ /CO	-	cerca de 1
CO ₂	-	<0,5% molar
H ₂	<0,1% molar	aprox. 49% molar
CO	>98,5% molar	aprox. 49% molar
Inertes		<0,5% molar

Fonte: Higman e van der Burgt, 2003.

4.2.5. Combustíveis sintéticos

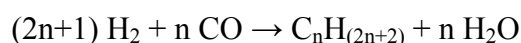
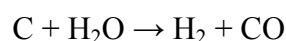
Muitas vezes, por questões de transporte ou eficiência, existe a necessidade de se transformar um tipo de combustível em outro. Isso pode significar a conversão de carvão ou gás natural em um combustível líquido, via Fischer-Tropsch, ou a conversão de carvão em gás natural sintético (GNS).

Hoje em dia, o único local no mundo onde se usa a gaseificação de carvão para a produção de combustível líquido é no complexo Sasol, na África do Sul (ver capítulo 2). Para a produção de GNS a partir de carvão, existe apenas uma planta em operação, nos EUA. Para a conversão de gás natural via oxidação parcial e síntese de Fischer-Tropsch em hidrocarbonetos líquidos, existem plantas em operação na Malásia e na África do Sul.

a) Fischer-Tropsch

A síntese de Fischer-Tropsch é um processo desenvolvido pelos pesquisadores alemães Franz Fischer e Hans Tropsch, na década de 1920, e consiste em uma reação química em que monóxido de carbono e hidrogênio — ou seja, gás de síntese — são convertidos, cataliticamente, em diferentes hidrocarbonetos líquidos.

O processo é descrito pelas seguintes equações, utilizando-se catalisadores baseados em ferro e cobalto:



Os hidrocarbonetos formados passam posteriormente por uma etapa de refino para que se obtenham os produtos finais desejados (Bond, 1972).

Outro processo para a liquefação de combustíveis sólidos já havia sido sugerido anteriormente, em 1913, também na Alemanha, por Friedrich Bergius. No entanto, esse demandava o uso de carvão geologicamente novo como matéria-prima, com alto teor de voláteis, enquanto o Fischer-Tropsch podia ser usado com qualquer tipo de carvão, bem como com biomassa ou outros materiais carboníferos, como o coque de petróleo (Chemlin, 2008).

Ao longo das décadas, muitos ajustes e aperfeiçoamentos ao processo foram desenvolvidos, e o termo “Fischer-Tropsch” atualmente se aplica a uma variedade de processos similares.

O processo encontrou sua primeira grande aplicação na indústria em 1935, através da empresa Ruhrchemie AG, e no início dos anos 40 eram produzidas 600.000 t/ano de hidrocarbonetos líquidos na Alemanha utilizando-se como matéria-prima carvão, recurso abundante no país. Também quatro plantas no Japão, uma na França e uma na Manchúria entraram em atividade.

Após a 2ª Guerra Mundial, com a competição acirrada por petróleo, a produção de óleo sintético a partir de carvão deixou de ser lucrativa, e as únicas novas plantas criadas foram em Sasolburg, África do Sul, em 1950, por razões políticas. Hoje em dia, as duas plantas ainda em operação pela *Sasol Synfuels* produzem o correspondente a 28% das necessidades sul-africanas de diesel e *petrol*, processando para isso 40 milhões de toneladas de carvão por ano.

Além disso, em 1993 uma planta da Shell na Malásia e uma da PetroSA na África do Sul foram inauguradas para a produção de combustíveis líquidos via Fischer-Tropsch a partir de gás natural, que torna o processo mais barato. Em 2005 uma terceira planta desse tipo começou a ser construída no Qatar, no Golfo Pérsico, e diversas outras ao redor do mundo — incluindo Estados Unidos e China — já estavam em fase avançada de planejamento em 2006. Processos para liquefação de biomassa (*biomass to liquid – BTL*) por Fischer-Tropsch também vêm sendo bastante estudados, em especial na Alemanha (Chemlin, 2008).

Existem dois processos clássicos para se realizar a síntese de Fischer-Tropsch: o ARGE e o Synthol. No processo ARGE, gás de síntese é convertido em olefinas e parafinas de cadeias simples sobre um catalisador de cobalto a temperaturas de cerca de

200°C e pressões de 30-40 bar. A reação ocorre em diversos reatores de leito fixo em paralelo, resfriados com água pressurizada em ebulição de forma a garantir um processo essencialmente isotérmico. As frações produzidas, uma vez que são totalmente isentas de aromáticos e compostos nitrogenados ou sulfurados, são excelentes para a utilização como combustível de aviação, automotivo e para a produção de solventes e ceras.

No processo Synthol, gás de síntese é convertido em um produto rico em aromáticos sobre um catalisador de ferro a temperaturas de cerca de 250°C e pressões de 30-40 bar. A reação é conduzida em grandes reatores de leito fluidizado. O combustível produzido é usado para a produção de gasolina e como componente de *blending* para diesel. Esse é o processo utilizado pela Sasol, na África do Sul.

Nos anos mais recentes novos desenvolvimentos foram feitos. O processo *Shell Middle Destilate Synthesis* (SMDS) usa um reator de leito fixo similar ao do processo ARGE. Plantas da Exxon, BP, Statoil e outras já utilizam o SMDS ou estão em fase de construção.

Os diferentes processos requerem diferentes razões H₂/CO no gás de síntese e, conseqüentemente, diferentes esquemas de gaseificação. A tabela a seguir mostra as especificações do gás utilizado em cada processo.

Tabela 4-13
Gás de síntese para Fischer-Tropsch

Processo	H₂/CO
ARGE	1,3-2,3
SMDS	1,5-2
Synthol	2,6

Fonte: Higman e van der Burgt, 2003.

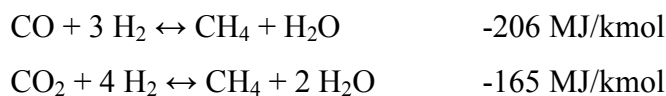
Além disso, o gás não pode ter concentrações de compostos sulfurados, nitrogenados e fenóis acima de 1 ppm, halogenados acima de 1 ppb e metais alcalinos acima de 10 ppb, e deve também estar livre de qualquer material particulado.

b) GNS

Apenas uma planta já foi construída para produzir gás natural sintético (GNS), ou “substituto de gás natural” (em inglês, *synthetic* ou *substitute natural gás* – SNG), a partir de gás de síntese. Ela se localiza na Dakota do Norte, EUA, e opera até hoje.

Entretanto, dada a atual disponibilidade de gás natural, é improvável que outra planta desse tipo seja construída a curto ou médio prazo.

O GNS é constituído basicamente de metano, que é sintetizado pela reação de óxidos de carbono com hidrogênio sobre um catalisador de níquel de acordo com as reações:



As especificações para GNS requerem um teor máximo de hidrogênio de 10% e, dependendo do poder calorífico desejado, um limite no teor de CO₂. Tipicamente, isso resulta numa exigência de valores para a razão H₂/(3 CO + 4 CO₂) no gás de síntese entre 0,98 e 1,03.

4.2.6. Eletricidade

Tipicamente, a eficiência de usinas termoelétricas à base de carvão é de 30-35%. Para usinas à base de gás, a eficiência varia de 35-43%, para ciclos abertos, a 50-58%, para ciclos combinados. Embora a eficiência de usinas utilizando carvão possa chegar a 40% com tecnologias modernas de combustão, muito tem sido questionado a seu respeito, tanto em termos de conservação de recursos quanto em termos de emissão de CO₂. Nas últimas décadas, muitos trabalhos foram feitos para aprimorar as tecnologias de combustão e investigar alternativas. Entre essas, o uso da gaseificação para produzir um combustível adequado a turbinas a gás de alta eficiência, o chamado IGCC, tem-se mostrado a solução mais atrativa.

A indústria de geração de eletricidade é a maior fonte mundial de emissão de CO₂ causada pelo homem, contribuindo com 33% do total (o setor de transporte fica em segundo lugar, com 25%). O uso crescente de gás natural para alimentação de turbinas tem ajudado a reduzir o nível de emissões substancialmente, muito embora o principal motivo para sua utilização seja as reduções do investimento e do tempo de construção associadas à tecnologia de turbinas a gás. No entanto, a médio prazo, deve-se levar em conta o limite das reservas de gás natural. Uma estimativa informa que, em 2030, cerca de 70% do gás natural utilizado na Europa serão importados (Comissão Européia, 2001), o que cria a motivação para a busca de alternativas.

Eficiências típicas de usinas de geração de eletricidade por ciclos de vapor, levando-se em conta os gastos com remoção de enxofre e NO_x são da ordem de 40-42%. Ciclos ultra-supercríticos em operação chegam a 43%, e IGCC's entre 38% e 43%. Projeta-se que nos próximos dez anos será possível alcançar eficiências entre 46% e 50% com essas tecnologias. Dito isso, deve-se levar em conta que um aumento de 4% na eficiência representa uma emissão de CO_2 cerca de 10% menor por unidade de energia elétrica gerada.

Já existe uma capacidade de 3.800 MW instalada em plantas IGCC, mais 3.500 MW em projetos atualmente em desenvolvimento ou em construção, e muitos desses estão sendo feitos em associação com refinarias de petróleo em que sinergias com o descarte de resíduos e coque de petróleo, bem como com a produção de hidrogênio, vêm encorajando seu desenvolvimento.

5. SIMULAÇÃO

O software de simulação UniSim Design oferece um ambiente onde se pode simular grande parte das operações presentes em um processo químico, permitindo, com isso, que se obtenham estimativas preliminares para o desenvolvimento de novos projetos e o melhor entendimento de tecnologias já existentes. Ele será utilizado no presente trabalho para a simulação do processo de gaseificação.

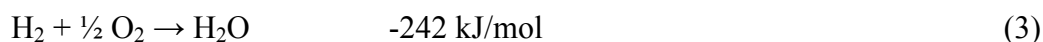
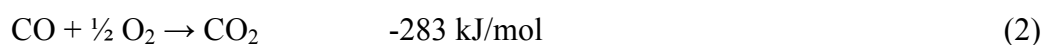
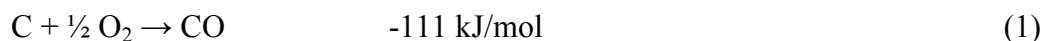
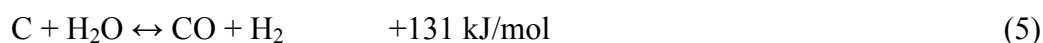
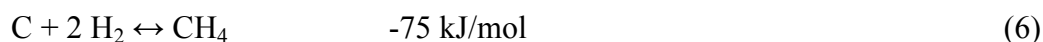
5.1. Reações químicas

No capítulo 1 a gaseificação foi definida como a produção de gases combustíveis a partir de materiais carboníferos, que vão desde o carvão mineral até rejeitos dos mais variados. Essa enorme variedade de matérias-primas poderia, a princípio, indicar a necessidade de diferentes modelos para a gaseificação de cada uma, ou ainda uma grande complexidade na adoção de um modelo único adequado a todas elas.

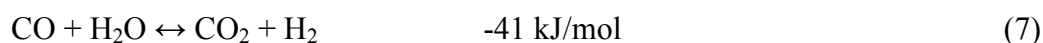
No entanto, os fenômenos predominantes do processo — combustão, pirólise e a gaseificação propriamente dita —, são bastante similares para todos os materiais carboníferos. Isso faz com que o desenvolvimento de uma teoria para o processo geral de gaseificação possa ser simplificado considerando-se o caso da gaseificação de carbono puro, conforme é feito por diversos autores. A influência dos demais elementos da composição do material é, com isso, discutida separadamente.

Apesar de este trabalho se concentrar na gaseificação específica do coque de petróleo, existem duas razões para que essa simplificação seja adotada. A primeira é que esse material, da mesma forma que o carvão, apresenta uma estrutura química demasiadamente complexa (não apresenta fórmula molecular definida) para ser devidamente simulada pelo software. A segunda é que, conforme visto na Tabela 3-4, diferentemente de outros materiais, o coque de petróleo é composto por mais de 80% de carbono, o que sugere que sua representação como carbono puro não esteja tão longe da realidade, como seria o caso para certos tipos de carvão de classe baixa.

Posto isso, primeiramente é preciso analisar as principais reações que fazem parte do processo, envolvendo carbono, oxigênio, monóxido e dióxido de carbono, hidrogênio, água e metano.

Reações de combustão:**Reação de Boudouard:****Reação “gás de água”:****Reação de metanação:**

Além destas, há ainda duas reações que estão implícitas nas reações 4, 5 e 6:

Reação de *shift* de CO (obtida subtraindo-se a reação 4 da 5):**Reforma a vapor do metano** (obtida subtraindo-se a reação 6 da 5):

As reações 1, 4, 5 e 6 mostram as quatro maneiras pelas quais um combustível carbonífero pode ser gaseificado. A reação 4 assume um papel importante na produção de CO puro ao gaseificar-se carbono com uma mistura de oxigênio e CO₂. A reação 5 é a base do processo “gás de água” (seção 4.1.1). A reação 6 é a base do processo de gaseificação com hidrogênio (ou hidro-gaseificação) para a produção de metano. Mas a

grande maioria dos processos de gaseificação baseia-se em um balanço entre as reações 1 e 5.

Para a determinação da composição de equilíbrio do gás produzido no reator, as três reações heterogêneas 4, 5 e 6 são suficientes, uma vez que as reações com oxigênio estão totalmente deslocadas para a direita nas condições de gaseificação. Uma vez que a conversão de carbono esteja completa, as reações relevantes passam a ser as duas reações homogêneas restantes, 7 e 8.

As equações de 4 a 8 são todas reversíveis, de modo que sua simulação será tanto melhor quanto mais preciso for o modelo termodinâmico adotado, prevendo a influência das condições de pressão e temperatura de operação na composição de equilíbrio do sistema. Essa tarefa será delegada ao software de simulação, que permite que se determinem as concentrações de equilíbrio químico prontamente, uma vez informados os componentes presentes, as condições desejadas e a equação de estado a ser utilizada.

5.2. Reator

O coração do processo de gaseificação é o gaseificador, o reator onde ocorrem as reações químicas. Simular as diferentes condições proporcionadas pelos diferentes tipos de leito utilizados torna-se um enorme desafio frente à enorme variedade de modelos apresentada na seção 4.1. Entre as principais dificuldades, podem-se citar três como as principais: o fato de cada tipo de leito exibir perfis de temperatura distintos, a limitação do software no que se refere à customização dos reatores simulados e a escassez de dados experimentais acerca da cinética e da termodinâmica das reações de coque de petróleo.

Em relação aos perfis de temperatura, esses podem influenciar enormemente a composição do gás produzido, principalmente nos reatores de leito móvel, conforme visto na seção 4.1. Uma simulação rigorosa a ponto de se considerar esse fator necessitaria tanto de dados experimentais quanto de que se pudesse informar os perfis ao software, o que atualmente não é possível.

Em relação à limitação do software, apesar de ela existir, ainda assim é possível a simulação de reatores mais próximos da realidade. Entretanto, isso exige um arranjo extremamente complexo de diversas operações em série e em paralelo para que se chegue, por exemplo, a uma simulação satisfatória de um leito fluidizado. Ainda assim,

o principal obstáculo para isso fica sendo a já citada falta de dados experimentais. Essa terceira dificuldade impede que se use a maioria dos tipos de reator mais sofisticados do software.

Com isso, o módulo de reator presente no software que se mostra mais apropriado para a simulação proposta é o “reator de Gibbs”, que determina as composições de equilíbrio dos produtos através da minimização da energia livre de Gibbs. É o único tipo de reator que, além de não precisar que sejam informados valores de constantes cinéticas e de equilíbrio, não exige que se especifiquem as reações. Ele se propõe a encontrar todas as reações possíveis entre os componentes alimentados e deixar que os produtos entrem em equilíbrio químico (Penn, 1998), fornecendo a composição com menor energia livre nas condições estipuladas e se encaixando perfeitamente nas restrições impostas ao presente trabalho. O reator de Gibbs será, portanto, o módulo utilizado para as simulações, e funcionará adiabaticamente.

Entretanto, é importante ressaltar que, embora a termodinâmica possa ser usada para determinar o equilíbrio de qualquer reação hipotética, ela não é suficiente para que se possa dizer se a reação irá de fato ocorrer na prática. A termodinâmica informa corretamente as condições finais de equilíbrio apenas quando são especificadas as reações que realmente ocorrem dentro do espaço de tempo em consideração (Modell e Reid, 1974). Ou seja, devem ser especificadas quais reações químicas possuem taxas apreciáveis sob as condições de interesse. Uma reação pode ocorrer muito lentamente, por exemplo, e, com isso, apresentar influência desprezível sobre as condições de equilíbrio durante tempos de residência relativamente curtos no reator. Em outras palavras, a análise termodinâmica do equilíbrio químico é incompleta se a cinética das reações não for conhecida.

Até agora não há um modelo cinético especial para a gaseificação do coque de petróleo, mas alguns estudos começaram a ser feitos nos últimos anos investigando a cinética da gaseificação desse material. Devido à similaridade entre os coques de petróleo e de carvão, é razoável que se estude o modelo cinético do coque de carvão como um ponto de partida para o desenvolvimento de um modelo exclusivo para o coque de petróleo, e é essa a abordagem que vem sendo adotada.

O trabalho de Zou *et al.* (2007) estuda a modelagem da cinética da gaseificação de coque de petróleo e reporta dados experimentais da variação da conversão de coque em gás de síntese ao longo do tempo. Esses dados serão utilizados no presente trabalho para que se faça uma estimativa do tempo necessário para que as composições do gás

produzido obtidas na simulação por equilíbrio termodinâmico sejam efetivamente alcançadas. Para isso será utilizado o módulo chamado “reator de conversão”, incluído no software, que permite que se especifique o grau de conversão dos reagentes de uma reação em particular.

5.3. Condições de simulação

A simulação foi realizada em estado estacionário. Como reagentes, foram utilizados carbono puro a 27°C, oxigênio puro a 120°C e vapor d’água a 380°C, temperaturas típicas de processo encontradas na literatura. A pressão adotada foi de 25 bar, um valor médio entre as pressões dos processos modernos de gaseificação, conforme visto na seção 4.1.

A equação de estado escolhida para os cálculos termodinâmicos foi a de Peng-Robinson, que está entre as mais utilizadas nas indústrias de processamento de gás e refino (Twu *et al.*, 1996). A equação de Soave-Redlich-Kwong também foi testada e apresentou resultados extremamente semelhantes.

5.4. Resultados da simulação

5.4.1. Resultados preliminares

Como a composição ótima do gás de síntese a ser produzido, conforme visto na seção 4.2, depende grandemente da aplicação que lhe será dada, inicialmente será analisado apenas como as composições dos diferentes componentes e outros fatores variam frente a modificações feitas no sistema, como proporção dos reagentes e condições operacionais. A figura 5-1 abaixo mostra o fluxograma utilizado nessa etapa. A discussão acerca de quais as condições ótimas para cada tipo de aplicação será feita na próxima seção.

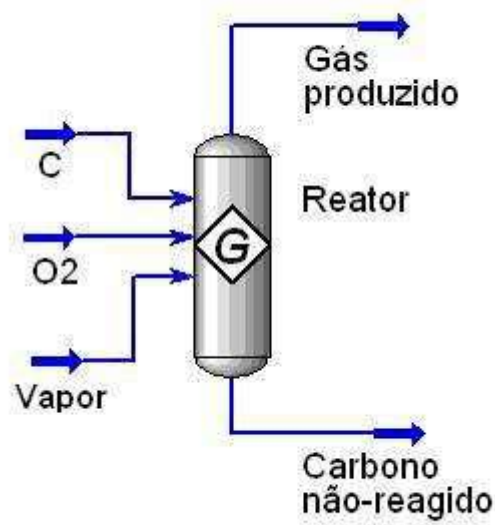


Figura 5-1. Fluxograma utilizado na simulação preliminar

a) Limites de conversão

Uma importante informação preliminar a ser obtida através da simulação são os limites de conversão total de carbono, ou seja, as condições a partir das quais todo o carbono alimentado é reagido. Os resultados estão representados no gráfico abaixo.

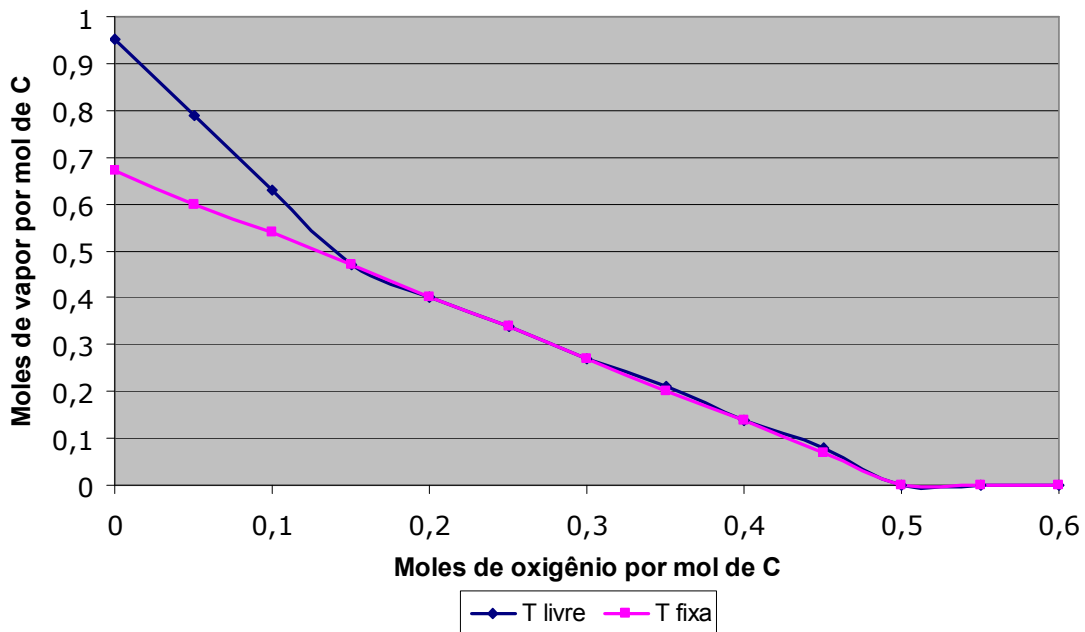


Figura 5-2. Limites de conversão total de carbono (25 bar)

A curva azul (Figura 5-2) foi obtida deixando-se os reagentes reagirem naturalmente, enquanto que para o traçado da curva rosa a temperatura do reator foi mantida constante com a adição de energia ao sistema (a curva é a mesma, independente do valor da temperatura escolhida). Na região acima das curvas todo o carbono é convertido, enquanto abaixo delas uma parte do carbono inicial sai do reator não-reagida. Pode-se chegar a esses mesmos resultados a partir de balanços de massa e energia. Observa-se que as curvas são iguais exceto para alimentação de oxigênio abaixo de 0,15 mol por mol de carbono (ponto a partir do qual a reação de carbono com oxigênio não gera calor suficiente para a reação endotérmica com vapor, que deve ser alimentado em excesso para completar a reação, se a temperatura não for mantida constante), e que a conversão de carbono é sempre total a partir de 0,5 mol O₂/mol C, independentemente da quantidade de vapor, o que se justifica pela Equação 1.

Tendo em vista o fato de que a maioria dos processos atuais opera com conversões da ordem de 99%, essas curvas são um ponto de partida importante para as etapas seguintes de otimização, restringindo o conjunto das possibilidades de proporções entre os reagentes.

b) Proporção dos reagentes

O número de combinações possíveis de proporções dos reagentes carbono, vapor e oxigênio é extremamente grande. Mantendo-se fixa a vazão de carbono em 1,0 kmol/h, pode-se restringir o número de combinações a serem varridas sem que se perca qualquer resultado, o que é garantido pela lei de Dalton de proporcionalidade estequiométrica.

Restam, com isso, duas variáveis independentes — as vazões de vapor e oxigênio —, e, ao invés da representação dos resultados em forma de superfícies tridimensionais, serão adotados gráficos com múltiplas curvas de proporções fixas de vapor ou oxigênio, para melhor visualização.

Primeiramente, entretanto, é importante conhecer o comportamento da reação do carbono com vapor e oxigênio separadamente, representado nos quatro gráficos a seguir. Para que as reações ocorressem, foi mantida uma temperatura de 1.500°C (tipicamente encontrada em gaseificadores), uma vez que não há reação significativa de carbono com vapor a temperaturas relativamente baixas, e no caso da reação com oxigênio isso serviu como um resfriamento, impedindo que o reator chegasse a temperaturas demasiadamente altas e fora da realidade na simulação. Para isso foi

adicionada uma corrente energética ao reator. Todas as curvas estão dentro do limite de conversão total de carbono, e portanto nem todas elas começam do mesmo ponto. As composições foram tomadas em base seca, uma vez que a água é facilmente removida do gás bruto por resfriamento. O teor de oxigênio no gás mostrado nos gráficos a seguir, a menos quando explicitado (como nas Figuras 5-5 e 5-6), é sempre zero, por ser ele totalmente consumido.

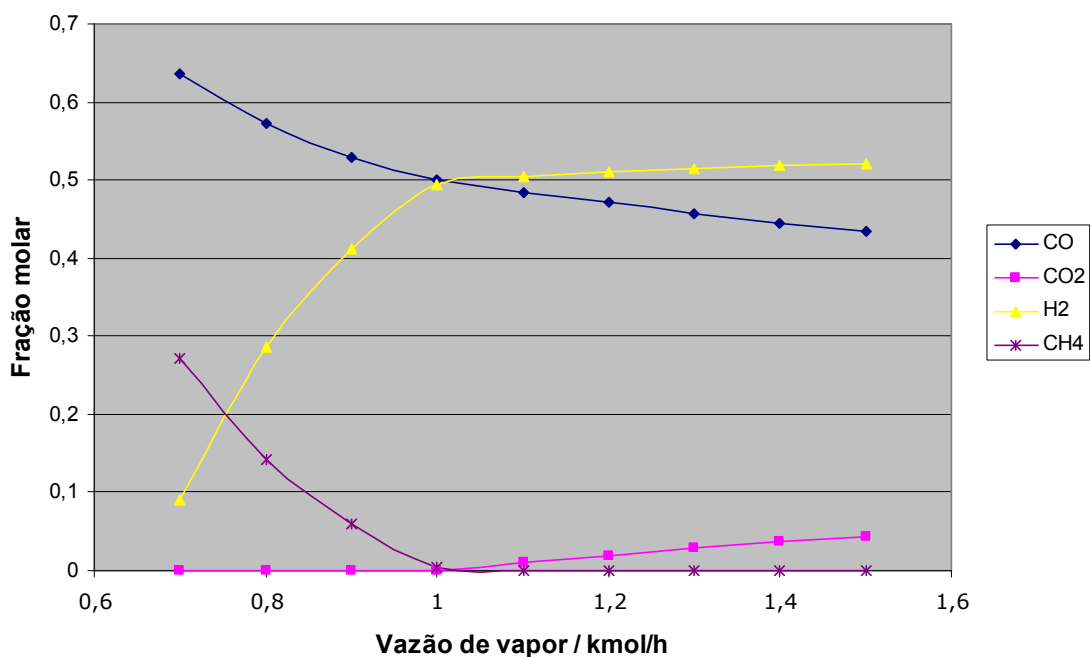


Figura 5-3. Composição do gás produzido a 1500°C vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

Na reação de carbono com vapor, as frações de monóxido de carbono e metano caem continuamente, enquanto a de hidrogênio cresce até 50% e passa a ser quase constante. A vazão de 1,0 kmol/h de vapor (ou seja, 1 mol de vapor para 1 mol de carbono) é o limite a partir do qual a fração de metano passa a ser zero, a de hidrogênio interrompe seu crescimento inicial e o dióxido de carbono passa a estar presente no gás.

Uma análise da produção total de cada componente, ou seja, suas vazões molares na saída do reator, é feita no gráfico abaixo, já que a informação acerca das frações molares pode não ser suficiente para que se saiba que compostos estão sendo produzidos em detrimento de outros. Um decréscimo na fração molar de um componente, por exemplo, não necessariamente representa uma queda em sua produção. A análise das frações molares é importante principalmente para os compostos indesejáveis, cujo teor no gás produzido é fundamental para a escolha do tipo de

tratamento de *downstream*, e também para que se possa comparar a simulação com os processos reais, cujos desempenhos são comumente reportados informando-se composição do gás de síntese. A produção de água será traçada nos gráficos de vazão molar.

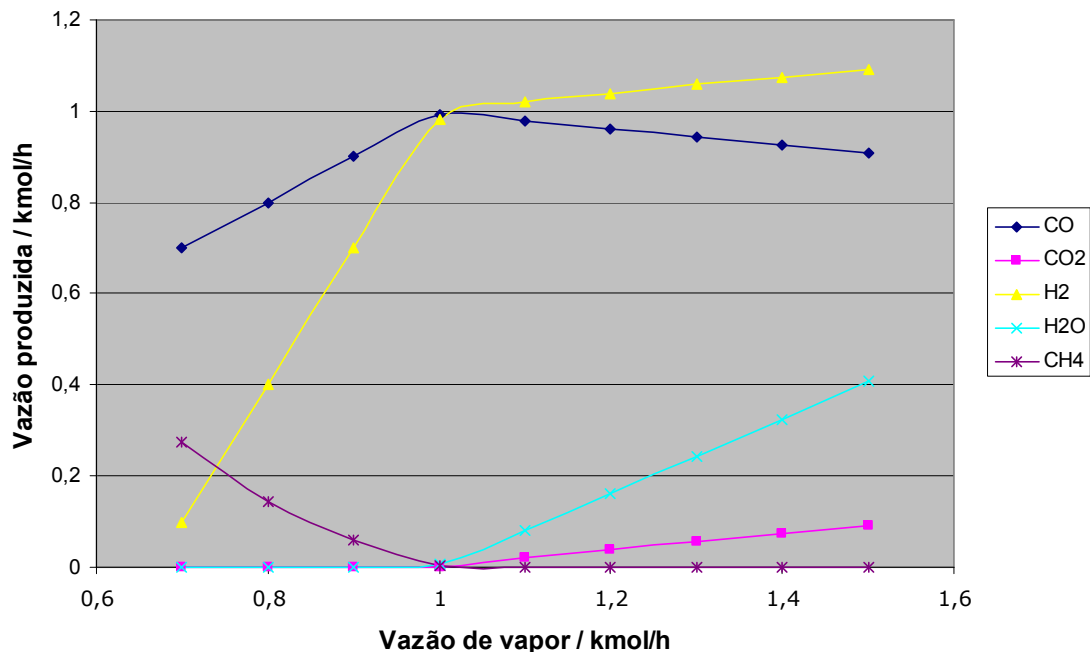


Figura 5-4. Produção a 1500°C vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

Ao contrário da fração molar, a vazão de saída de CO atinge um máximo antes de decrescer. O comportamento das vazões de H₂, CO₂ e CH₄ produzidas é similar ao de suas frações molares, e a água passa a estar presente no gás junto com o CO₂, a partir de 1,0 kmol/h de vapor alimentado.

Esses dados sugerem que a reação “gás de água” (Eq. 5) vai ganhando preferência em relação à reação de metanação (Eq. 6) à medida que se aumenta a vazão de vapor. A partir de 1,0 kmol/h, passa a haver a presença de um excesso de vapor e o *shift* de CO (Eq. 7) passa a predominar, consumindo CO e H₂O para a produção de CO₂ e H₂.

Os dados da reação de carbono com oxigênio estão representados a seguir.

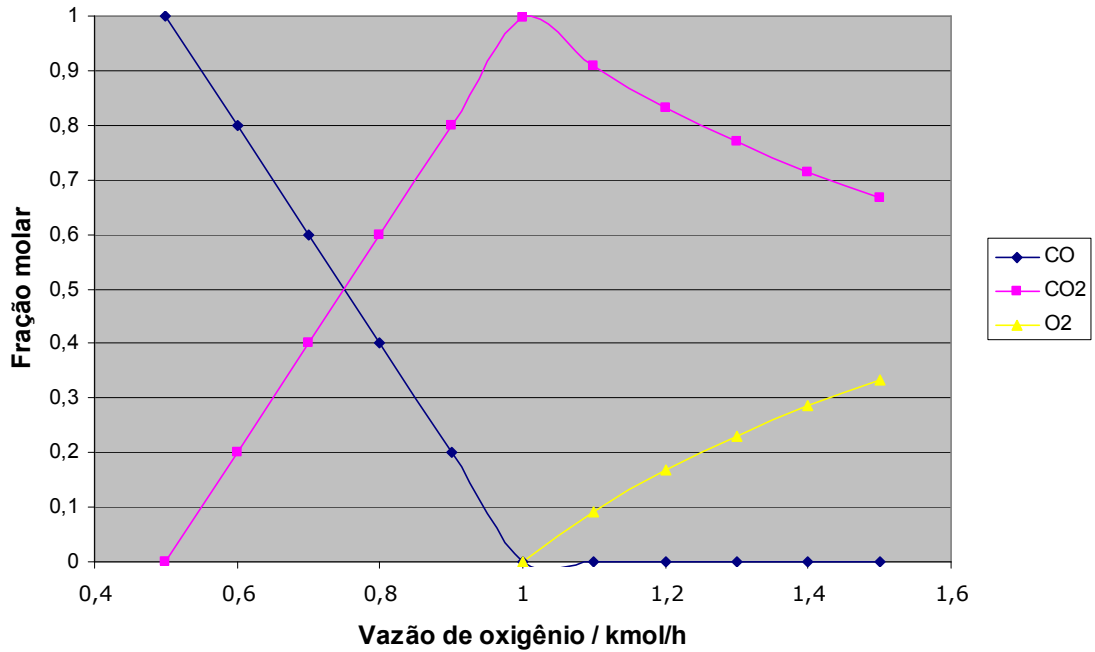


Figura 5-5. Composição do gás produzido a 1500°C vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

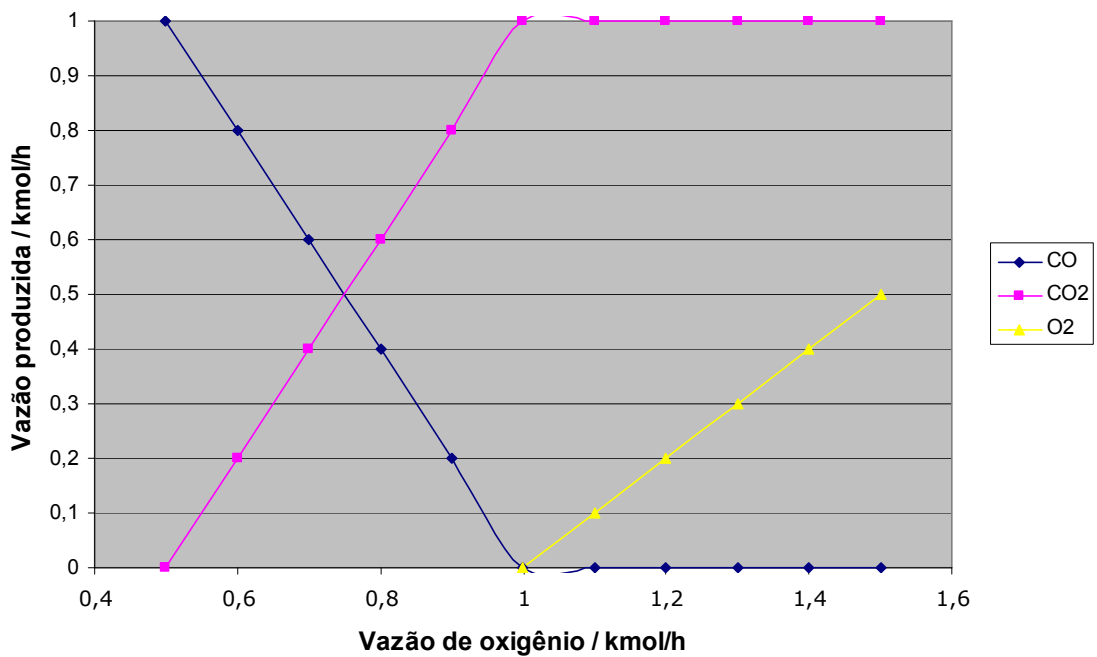


Figura 5-6. Produção a 1500°C vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

Inicialmente todo o carbono é convertido a monóxido de carbono e, à medida que mais oxigênio é alimentado, o monóxido se converte totalmente em dióxido. Acima da proporção de 1 mol de oxigênio para 1 mol de carbono, observa-se a presença do excesso de oxigênio, diminuindo a fração de CO₂ no gás produzido.

Alimentando-se agora o reator com vapor e oxigênio em conjunto, o primeiro fator a ser analisado será o teor de hidrogênio no gás produzido, ilustrado nos gráficos a seguir.

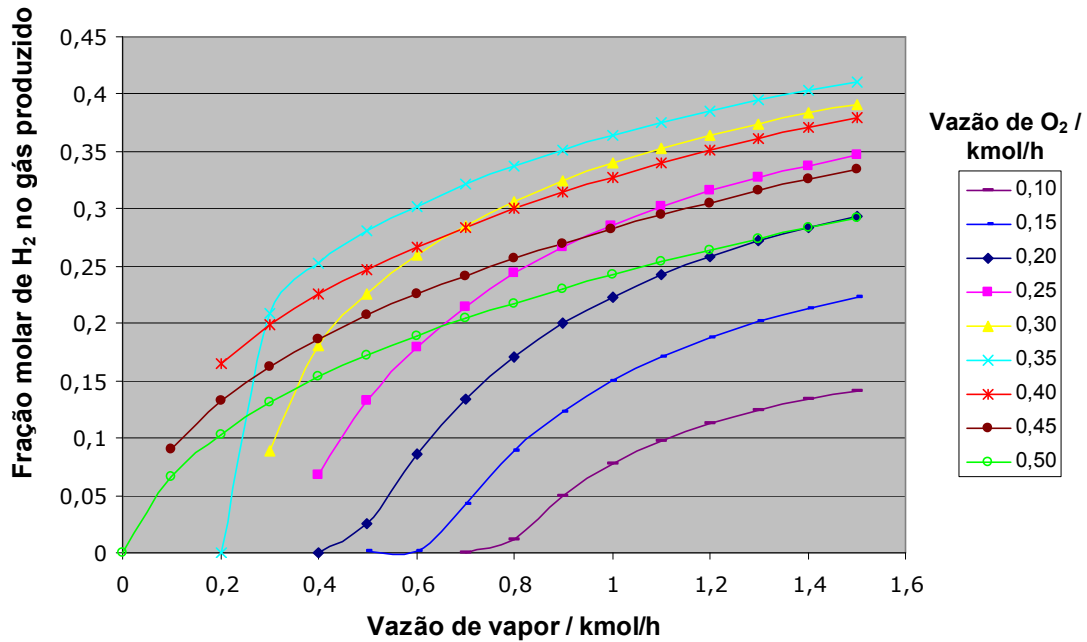


Figura 5-7. Fração molar de H₂ vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

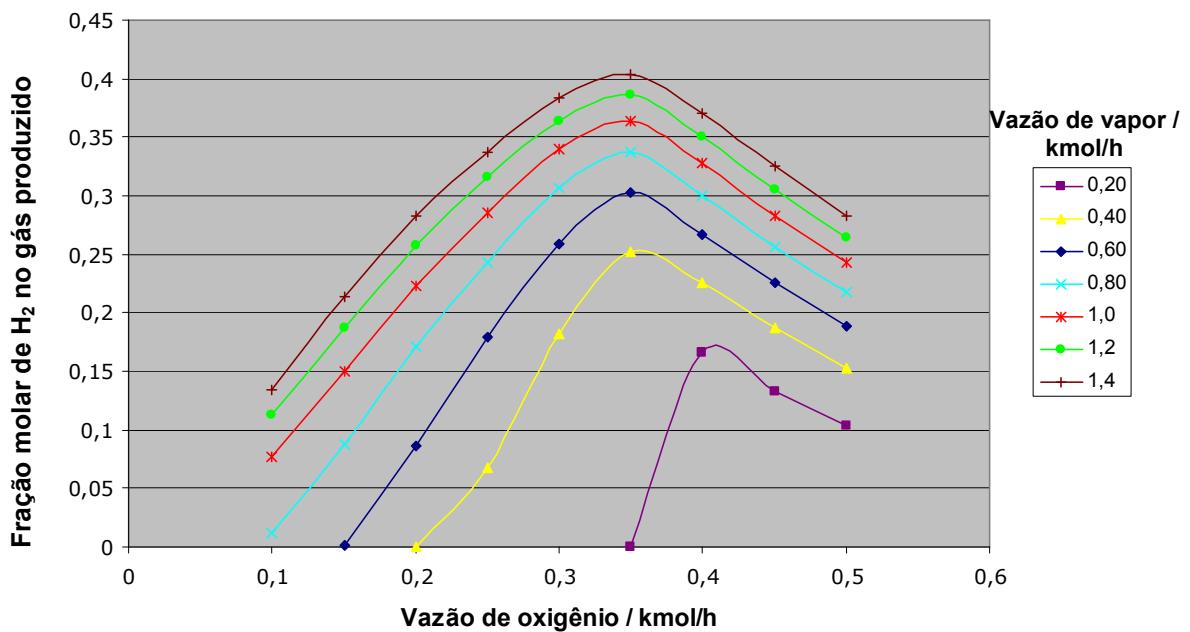


Figura 5-8. Fração molar de H₂ vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

Esses resultados mostram que a fração molar de hidrogênio aumenta junto com a quantidade de vapor alimentada em direção a um máximo para além de 1,5 kmol/h de vapor alimentado.

O segundo gráfico evidencia um ponto de máximo na fração de hidrogênio em torno de 0,35 kmol/h de oxigênio, exceto para vazões de vapor abaixo de 0,40 kmol/h.

A análise dos dois gráficos em conjunto revela um teor máximo de hidrogênio entre 15% e 40% no gás produzido para as vazões testadas.

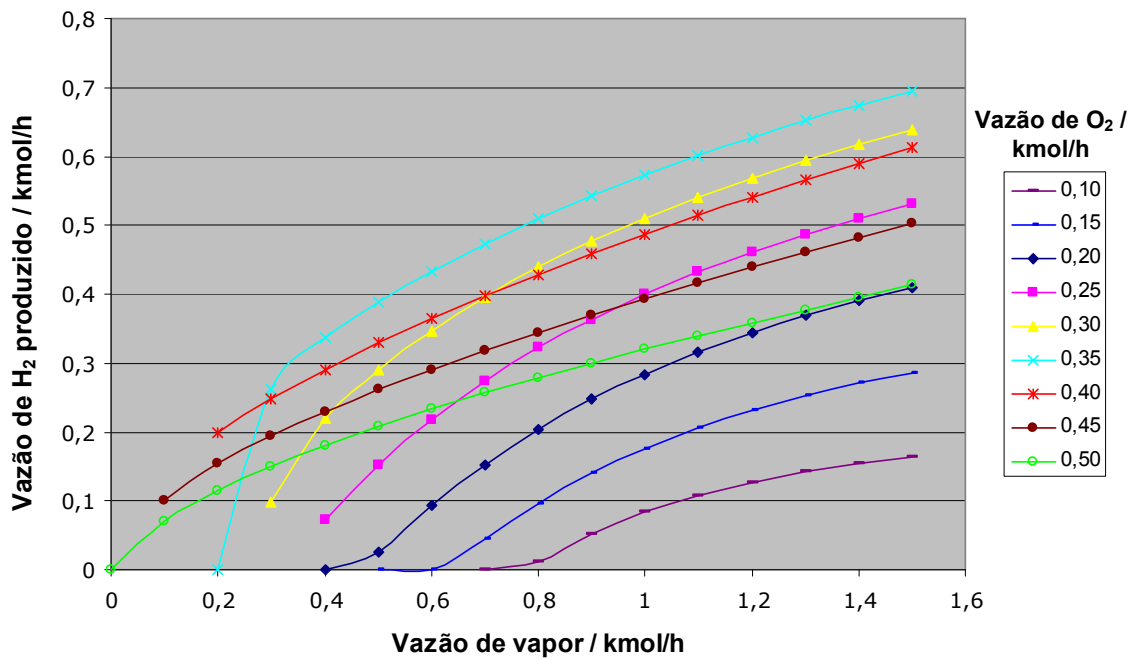


Figura 5-9. Produção de H₂ vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

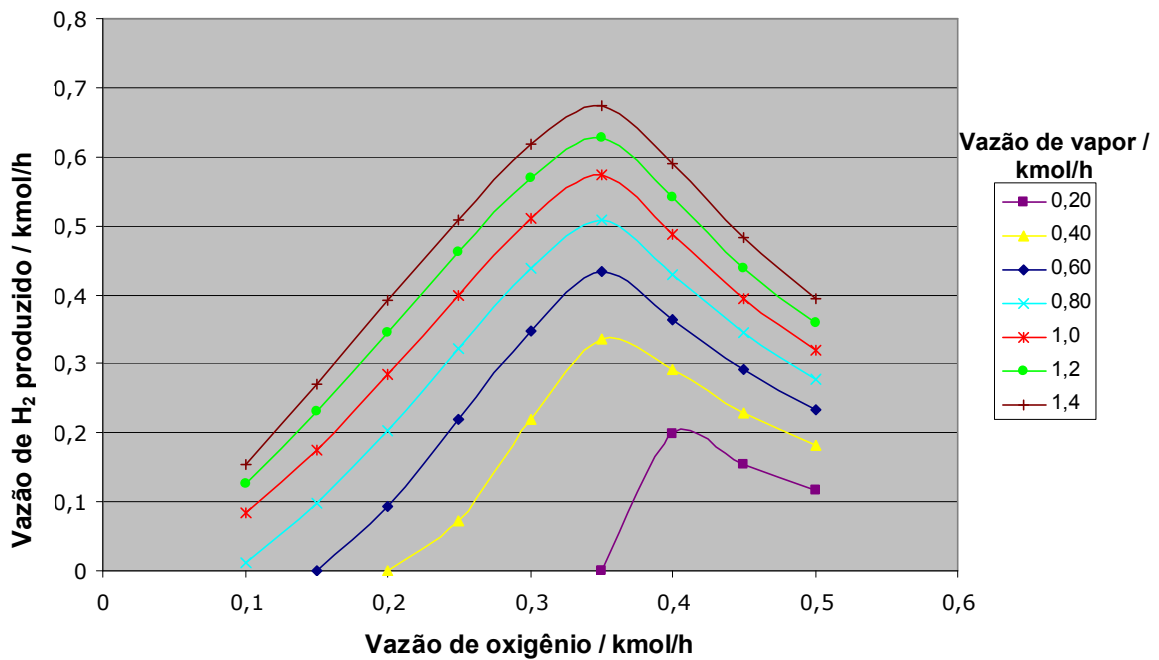


Figura 5-10. Produção de H₂ vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

Os gráficos ilustram que, nesse caso, a vazão de hidrogênio se comporta da mesma maneira que sua fração molar, e fica claro que quanto maior a quantidade de vapor alimentada maior a quantidade de hidrogênio gerada, enquanto que a alimentação de oxigênio tem um valor ótimo em torno de 0,35 kmol/h.

Os dois próximos gráficos apresentam o teor de monóxido de carbono no gás produzido em função de diferentes proporções de oxigênio e vapor alimentadas.

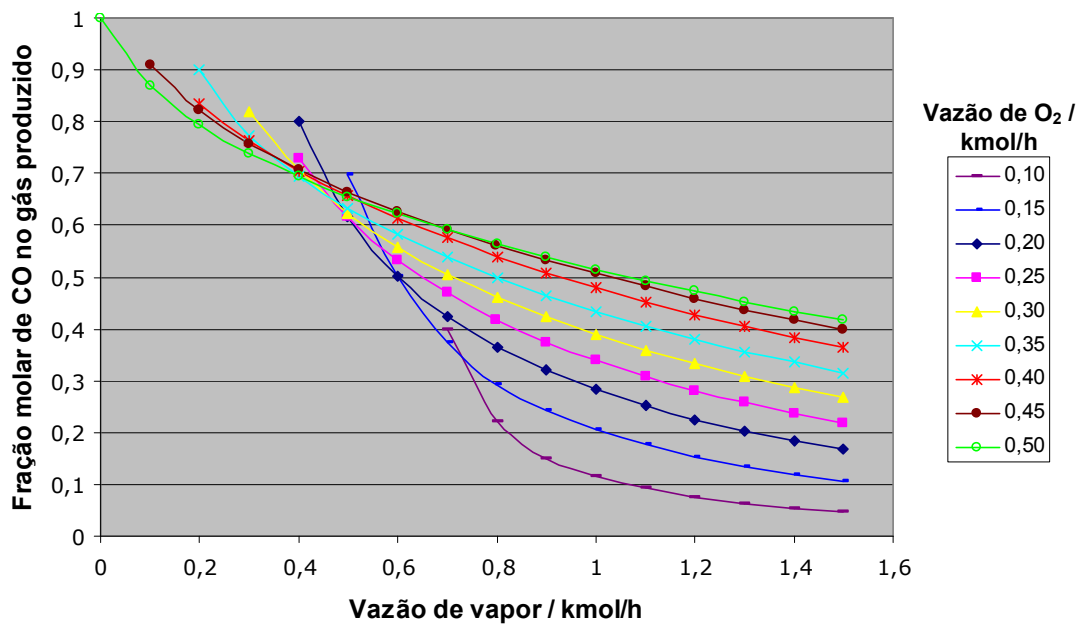


Figura 5-11. Fração molar de CO vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

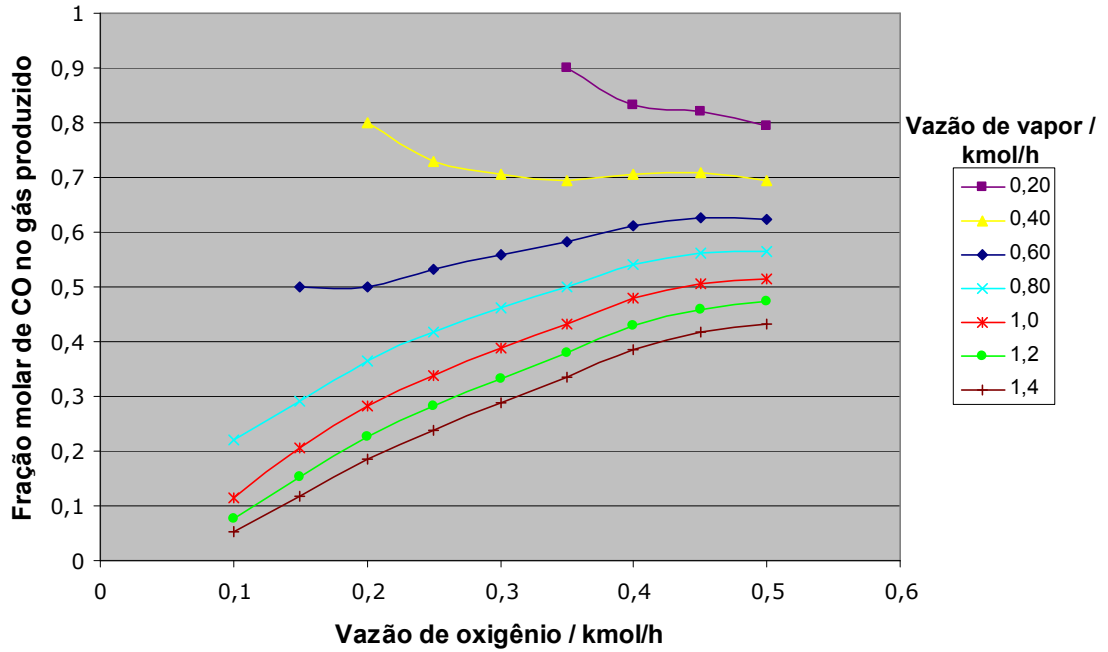


Figura 5-12. Fração molar de CO vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

Observa-se que quanto menor a quantidade de vapor alimentada, maior a quantidade de monóxido de carbono produzida. Para baixas quantidades de vapor, o teor de CO diminui com o aumento na vazão de oxigênio. No entanto, a partir de 0,60 kmol/h de vapor, a produção de CO passa a aumentar junto com a vazão de oxigênio. Os gráficos também mostram que a fração de CO pode variar enormemente, desde praticamente 100% até menos de 10%.

O conteúdo total de CO no gás apresenta comportamento similar, conforme os dois gráficos a seguir.

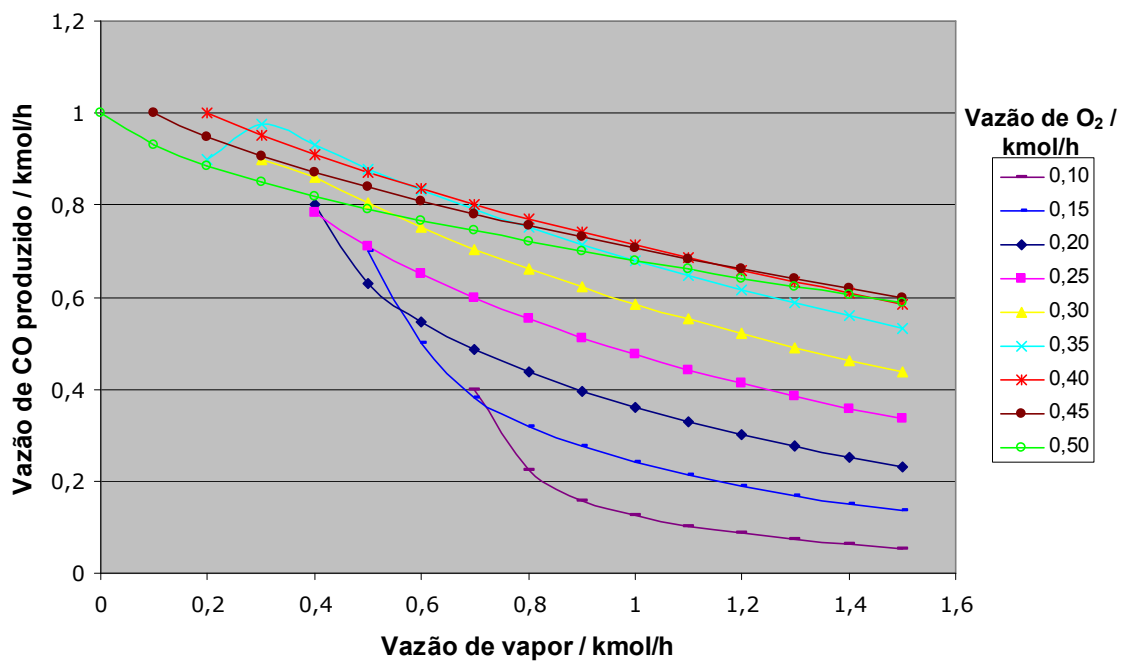


Figura 5-13. Produção de CO vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

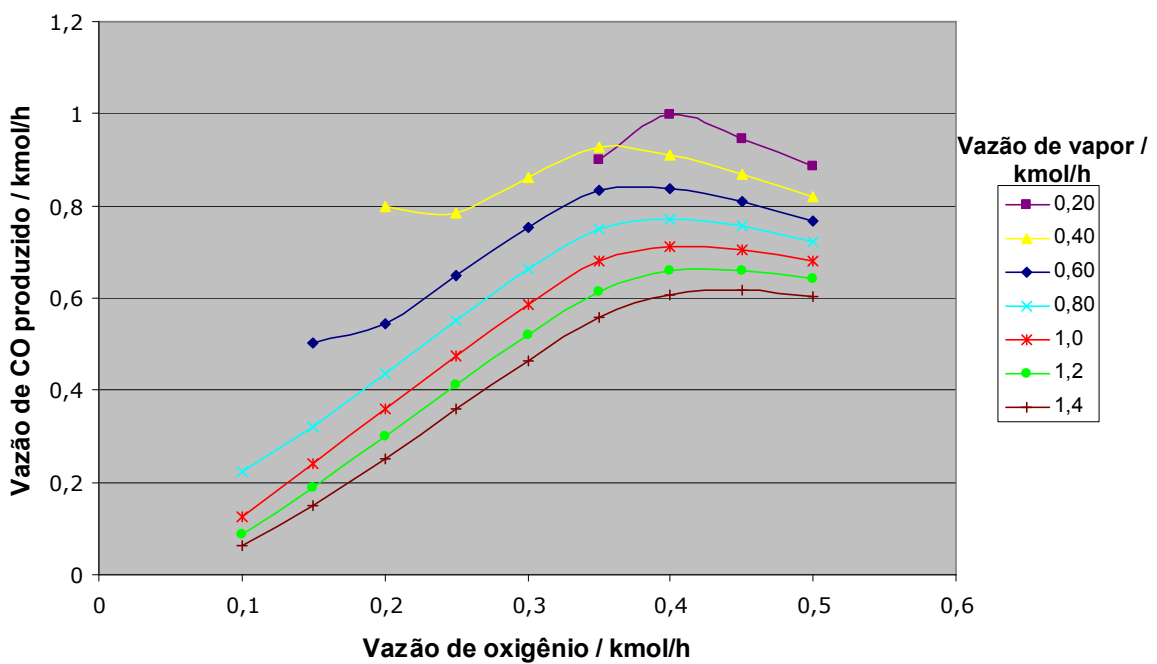


Figura 5-14. Produção de CO vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

A principal diferença está na curva de 0,35 kmol/h de oxigênio, que tem um ponto de máximo de produção de CO em torno de 0,30 kmol/h de vapor. Além disso, pode-se perceber que a quantidade de CO produzida diminui para vazões de oxigênio acima de 0,40 kmol/h.

A produção de metano pode ser analisada através dos gráficos abaixo.

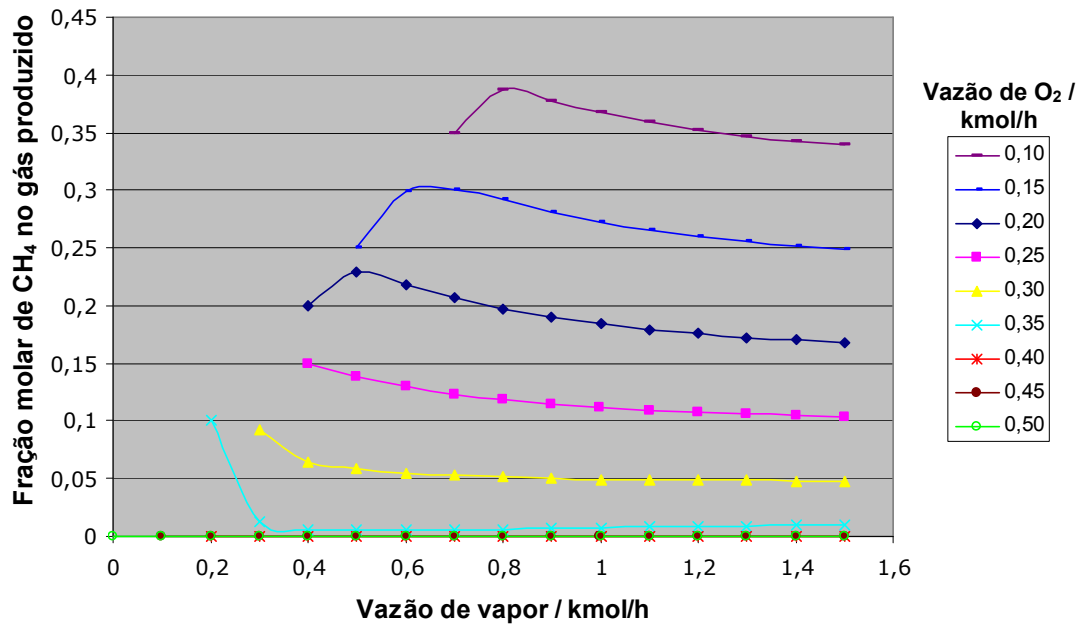


Figura 5-15. Fração molar de CH_4 vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

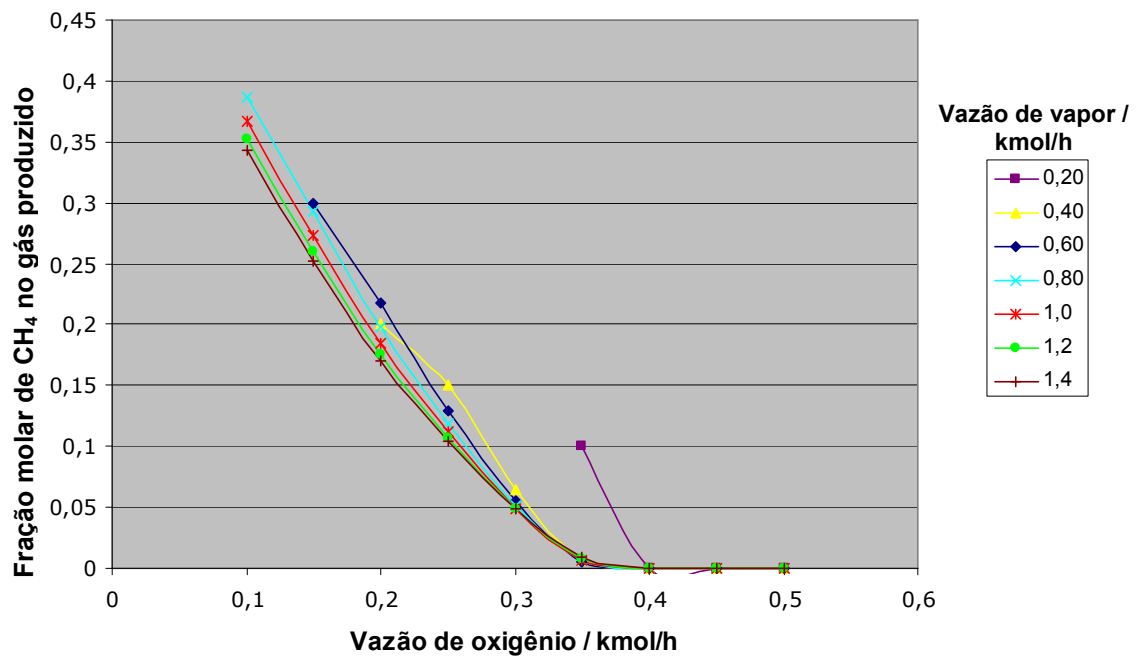


Figura 5-16. Fração molar de CH_4 vs. vazão de O_2 alimentada (25 bar)

A fração de metano no gás produzido decresce lentamente com o aumento da quantidade de vapor alimentada, sendo que para vazões de oxigênio abaixo de 0,25 kmol/h ela atinge um máximo antes de decrescer. Para vazões de oxigênio maiores que 0,40 kmol/h , a produção de metano é insignificante. Além disso, a fração de metano é

maior quanto menor for a quantidade de oxigênio alimentada, observando-se uma queda acentuada quando aumenta-se a vazão de oxigênio.

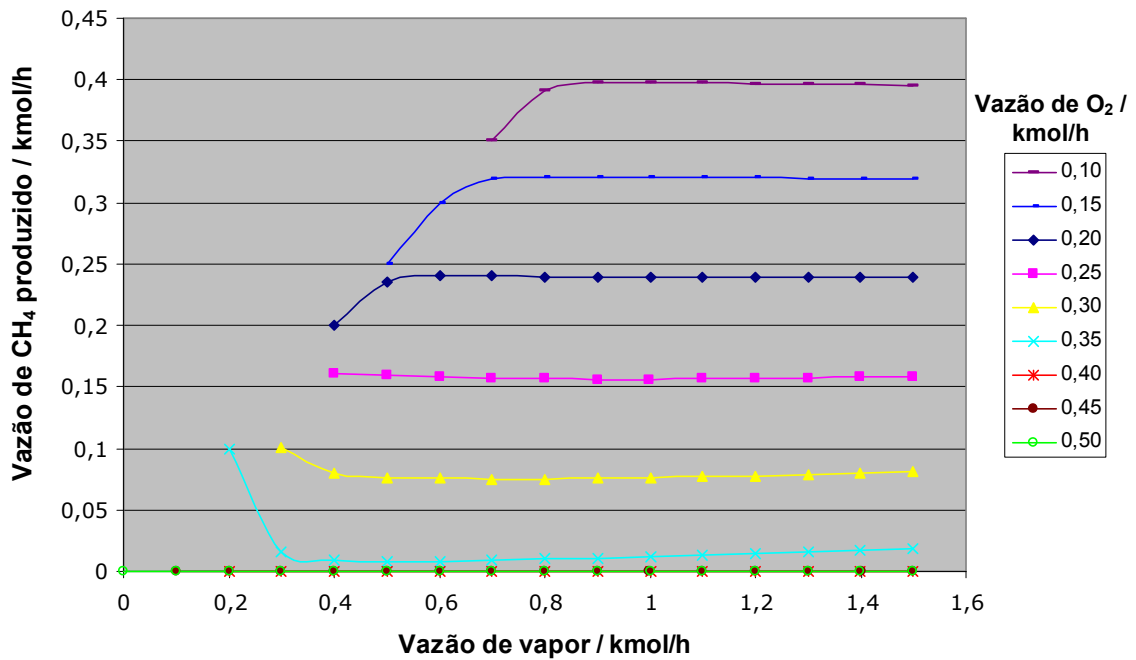


Figura 5-17. Produção de CH₄ vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

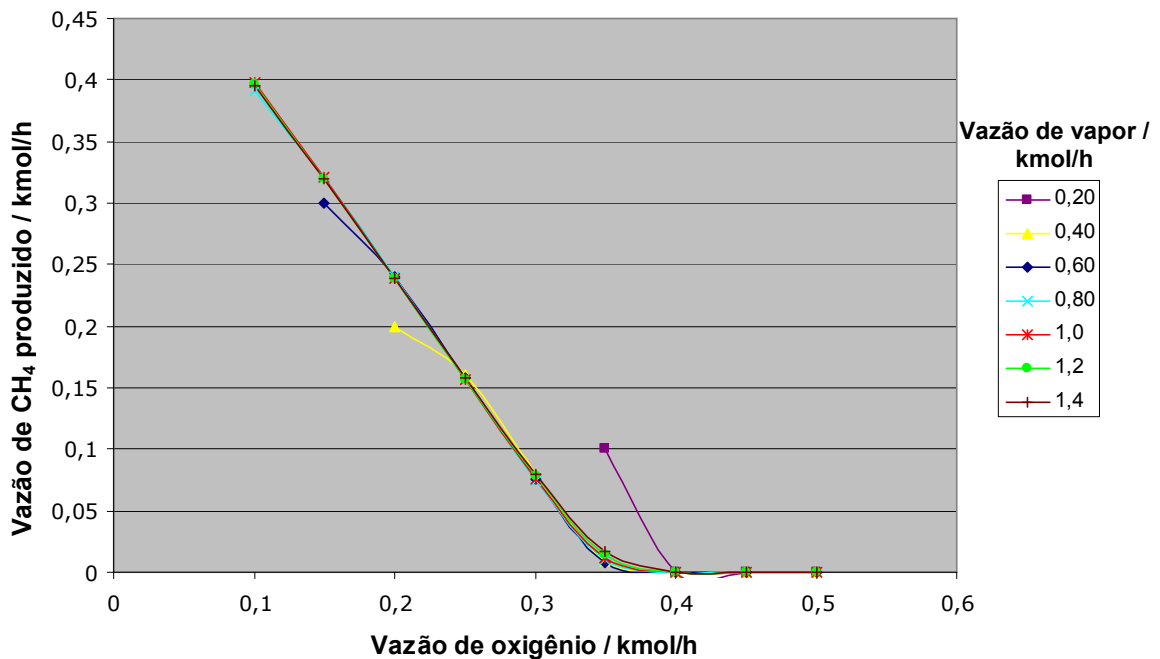


Figura 5-18. Produção de CH₄ vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

A análise da quantidade total de metano gerada, feita nos dois gráficos acima, mostra que, após um certo ponto, a produção de metano independe da vazão de vapor,

evidenciando que o decréscimo na fração de metano mostrado na Figura 5-15 é devido à produção de outros componentes em maiores quantidades, e não a uma menor produção desse gás. A influência da alimentação de oxigênio sobre a vazão de saída de metano é similar à sua influência sobre a fração molar.

A fração de dióxido de carbono no gás produzido está representada a seguir.

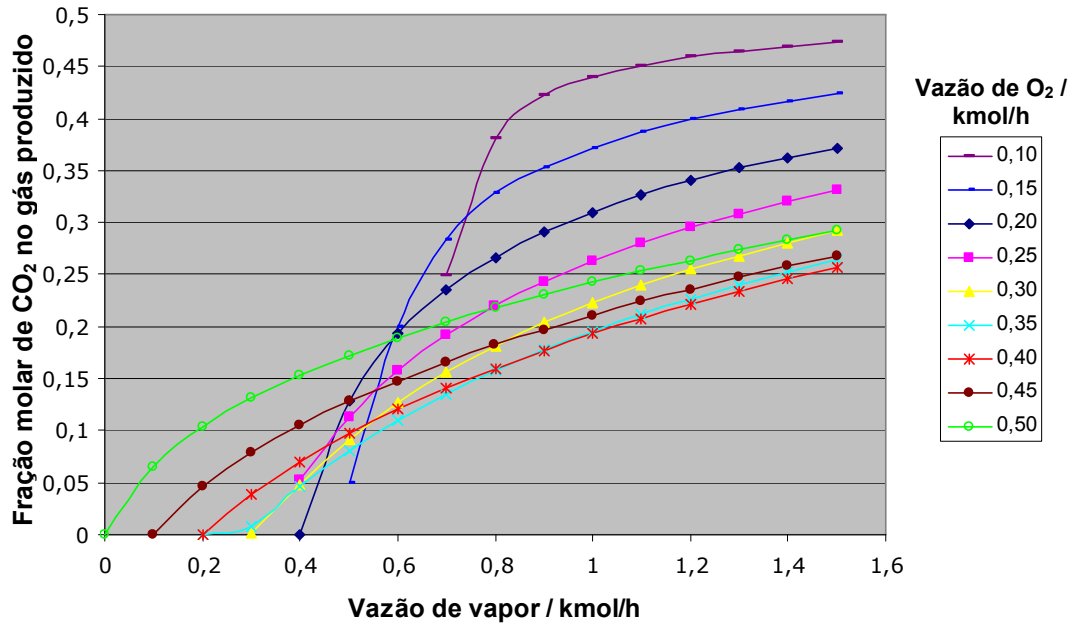


Figura 5-19. Fração molar de CO₂ vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

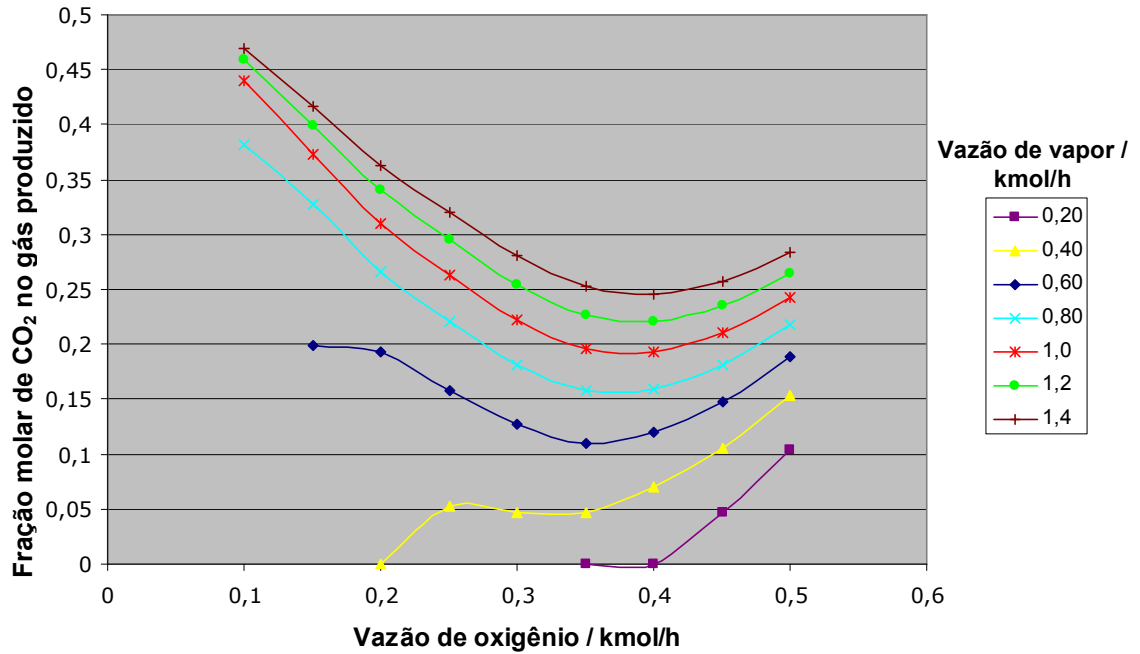


Figura 5-20. Fração molar de CO₂ vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

Quando aumenta-se a vazão de vapor, o teor de CO₂ no gás produzido também aumenta — a princípio rapidamente e, após 0,8 kmol/h de vapor, mais lentamente. Um efeito quase oposto acontece quando aumenta-se a vazão de oxigênio, com a fração de CO₂ diminuindo até um mínimo em torno de 0,35 kmol O₂/h e aumentando em seguida.

Os dois gráficos a seguir mostram que o comportamento da vazão de CO₂ é extremamente parecido com o de sua fração molar.

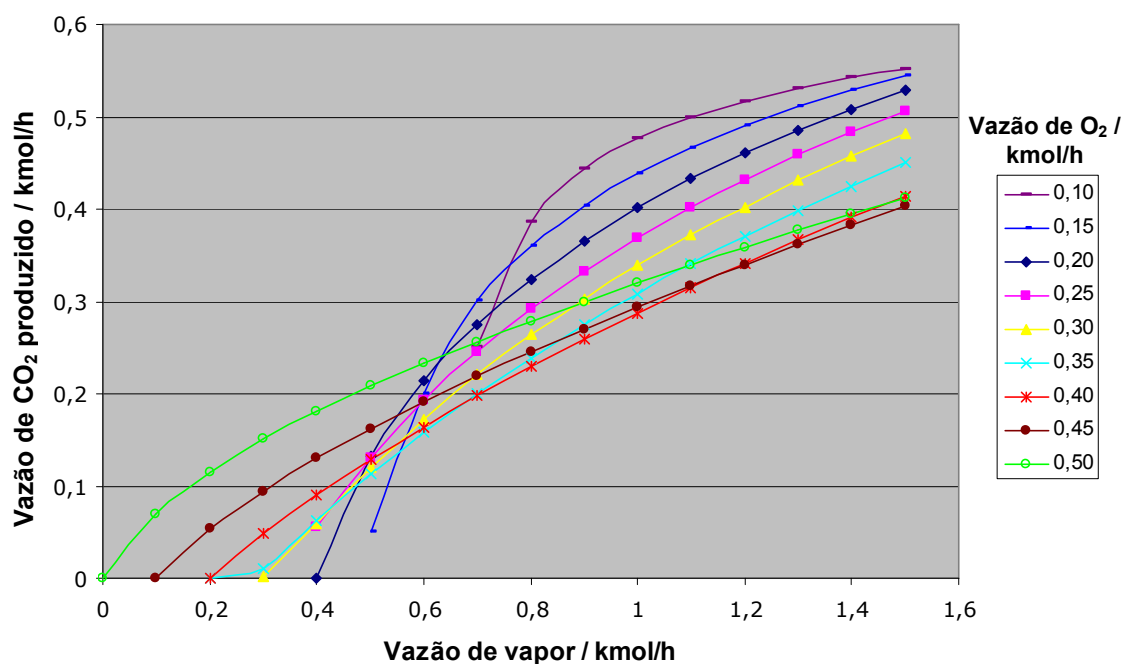


Figura 5-21. Produção de CO₂ vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

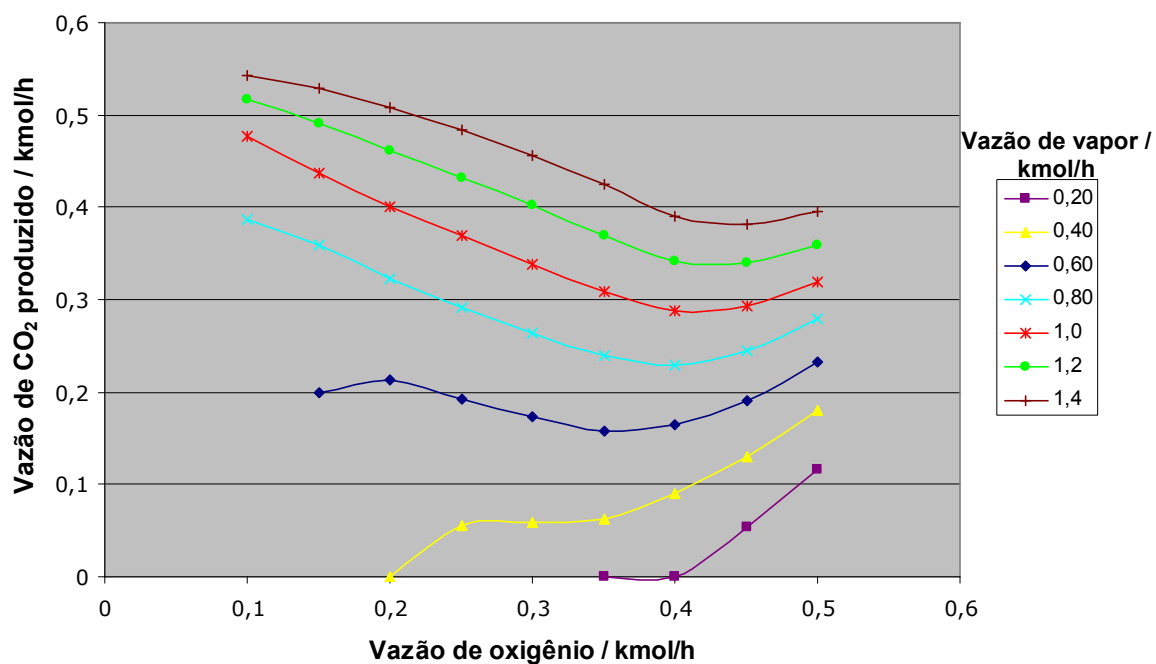


Figura 5-22. Produção de CO₂ vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

O último componente é a água, e, ao contrário dos outros componentes, apenas sua produção será representada nos gráficos.

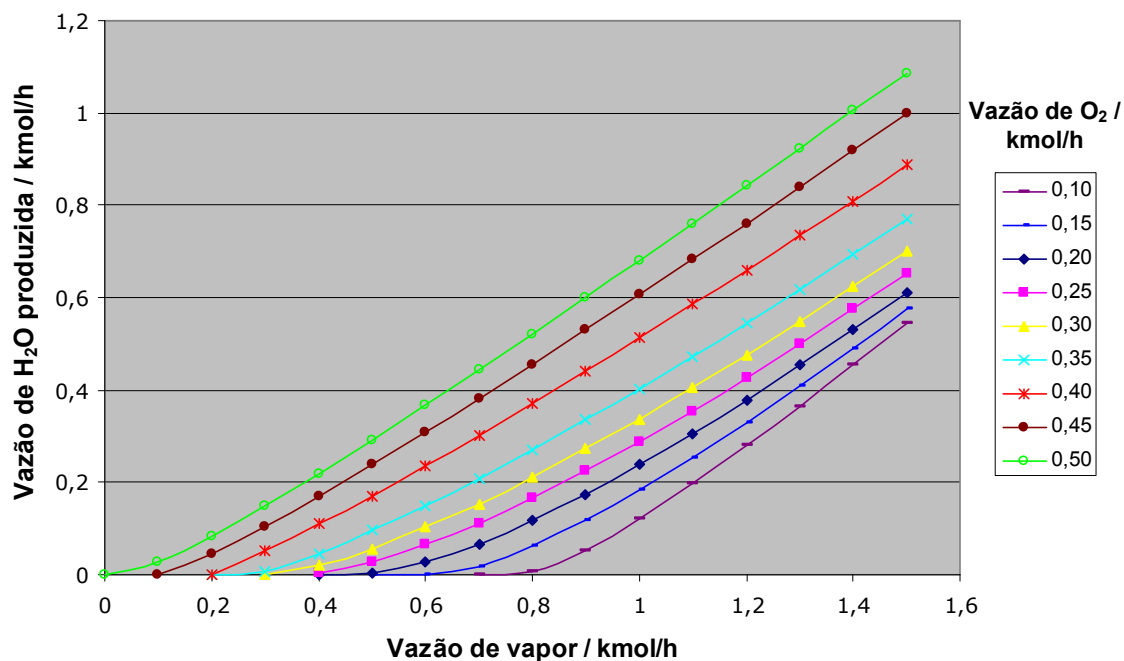


Figura 5-23. Produção de H₂O vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

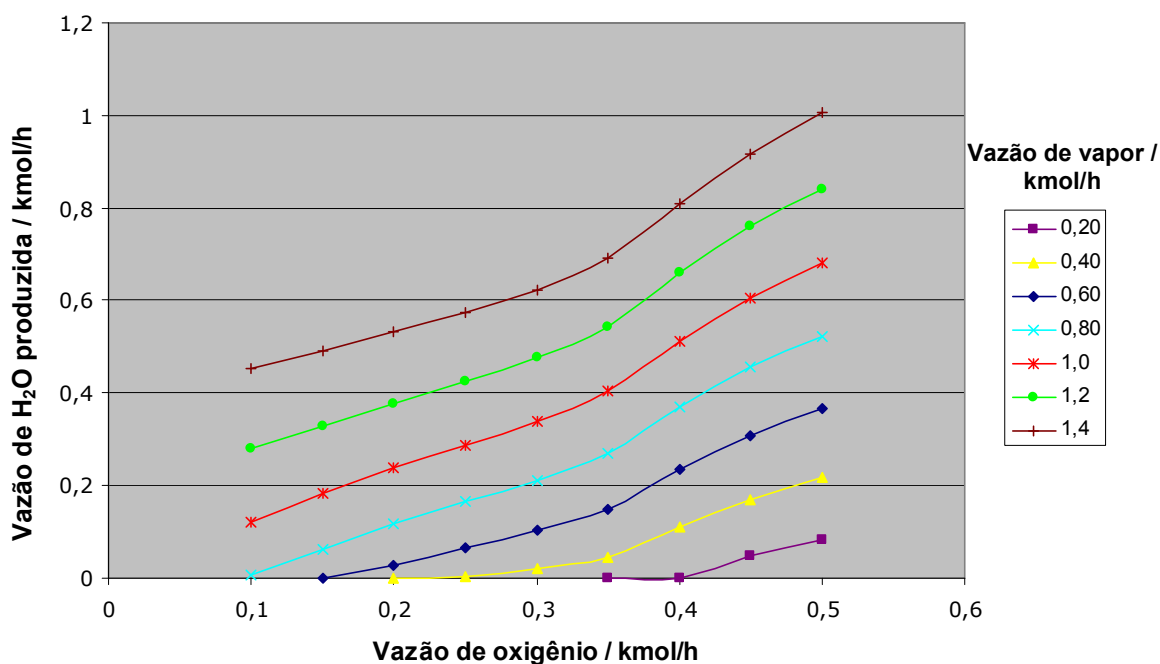


Figura 5-24. Produção de H₂O vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

A quantidade de água no gás produzido aumenta quase linearmente junto com o aumento da vazão de vapor, o que, para baixas vazões de oxigênio, se deve à presença de vapor não-reagido. A produção de água também cresce à medida que a vazão de oxigênio aumenta, com uma inclinação mais acentuada a partir de cerca de 0,35 kmol/h. Esse ponto coincide com o ponto a partir do qual a produção de hidrogênio começa a

diminuir (ver Figura 5-10), o que pode indicar que, a partir dessa vazão de oxigênio, o hidrogênio começa a ser consumido para a produção de água, conforme a Eq. 3. Entretanto, segundo Denn e Shinnar (1987), embora seja esperado que a combustão do H_2 via radicais livres seja muito rápida, a superfície das cinzas e de carbono pirolisado podem inibir esta reação. Conclui-se que a presença ou ausência de reações de combustão da fase gasosa tem pouca influência no produto efluente do reator, o que é respaldado pelo fato de diversos estudos já terem previsto a composição de saída do gás de síntese sem levar em conta estas reações secundárias. Se isso for considerado, portanto, a simulação a partir deste ponto de máximo na produção de hidrogênio produzirá resultados com grandes desvios em relação aos valores reais. Essa questão será retomada mais adiante.

Esse tipo de análise conjunta é facilitado reunindo-se todos os componentes em um mesmo gráfico, como é feito a seguir. Vazões de 0,35 e 1,0 kmol/h para oxigênio e vapor, respectivamente, foram escolhidas arbitrariamente para representar valores intermediários.

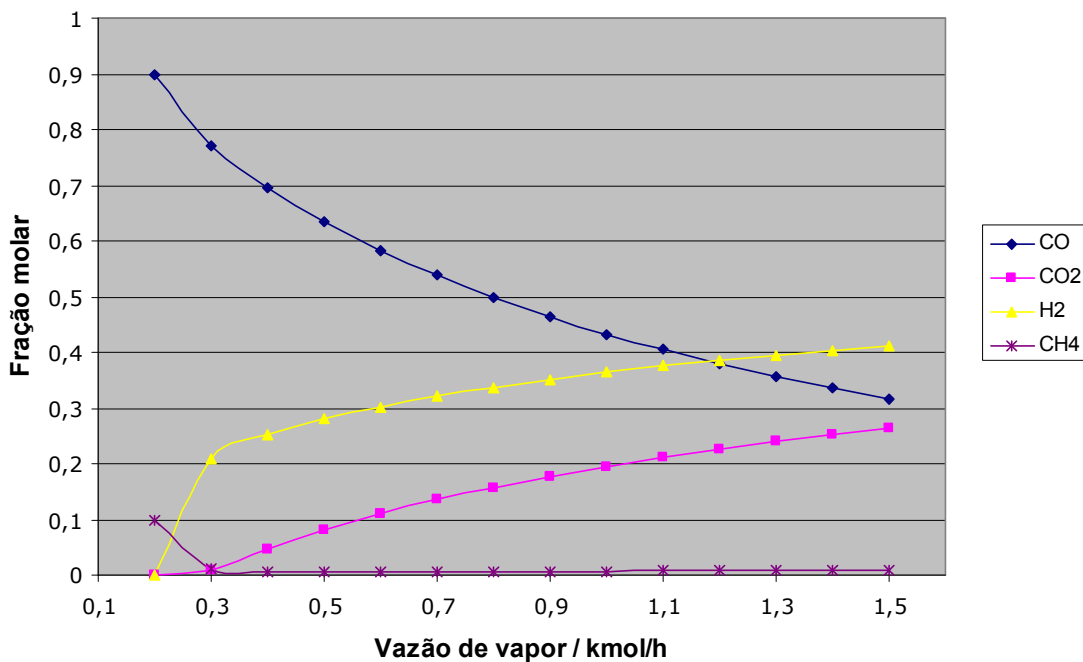


Figura 5-25. Composição do gás produzido utilizando-se 0,35 kmol/h de oxigênio (25 bar)

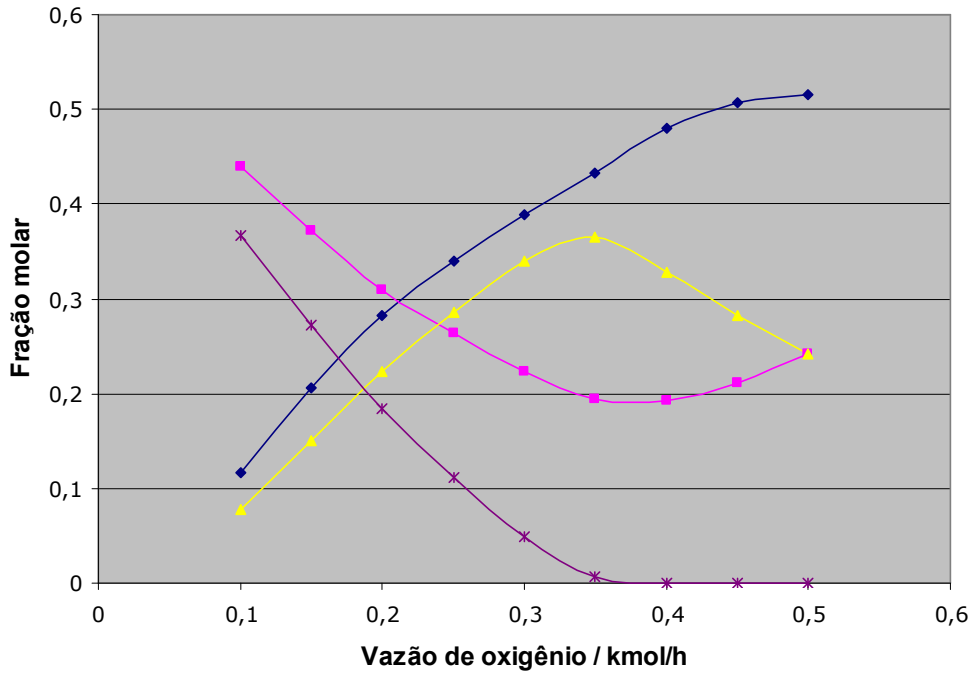


Figura 5-26. Composição do gás produzido utilizando-se 1,0 kmol/h de vapor (25 bar)

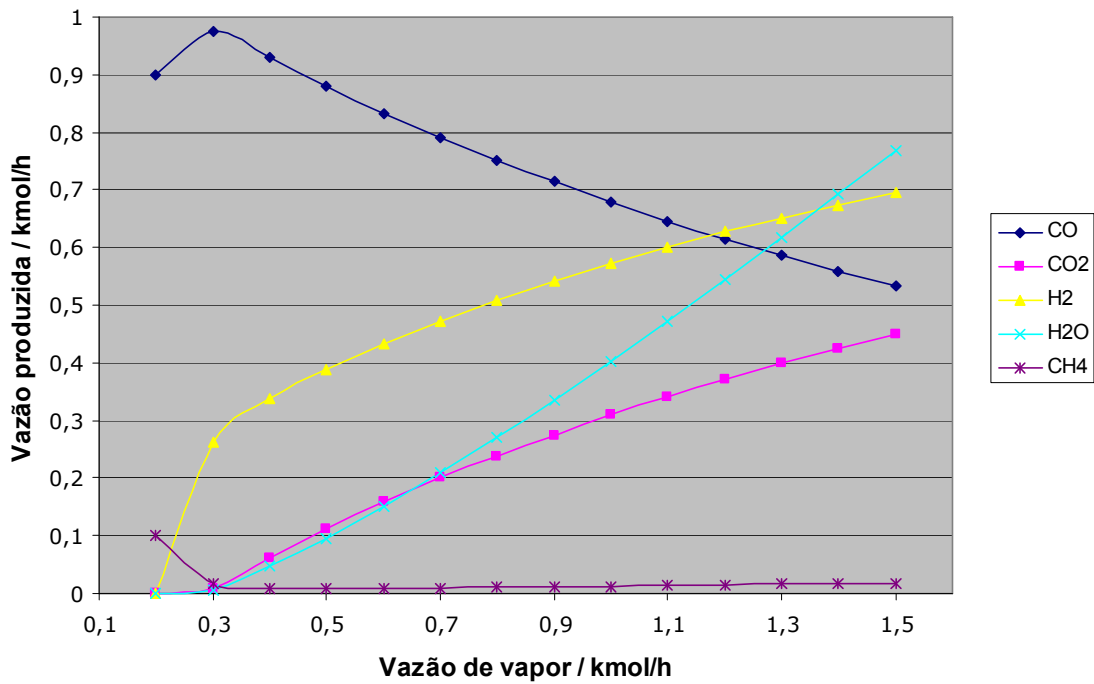


Figura 5-27. Produção de gases utilizando-se 0,35 kmol/h de oxigênio (25 bar)

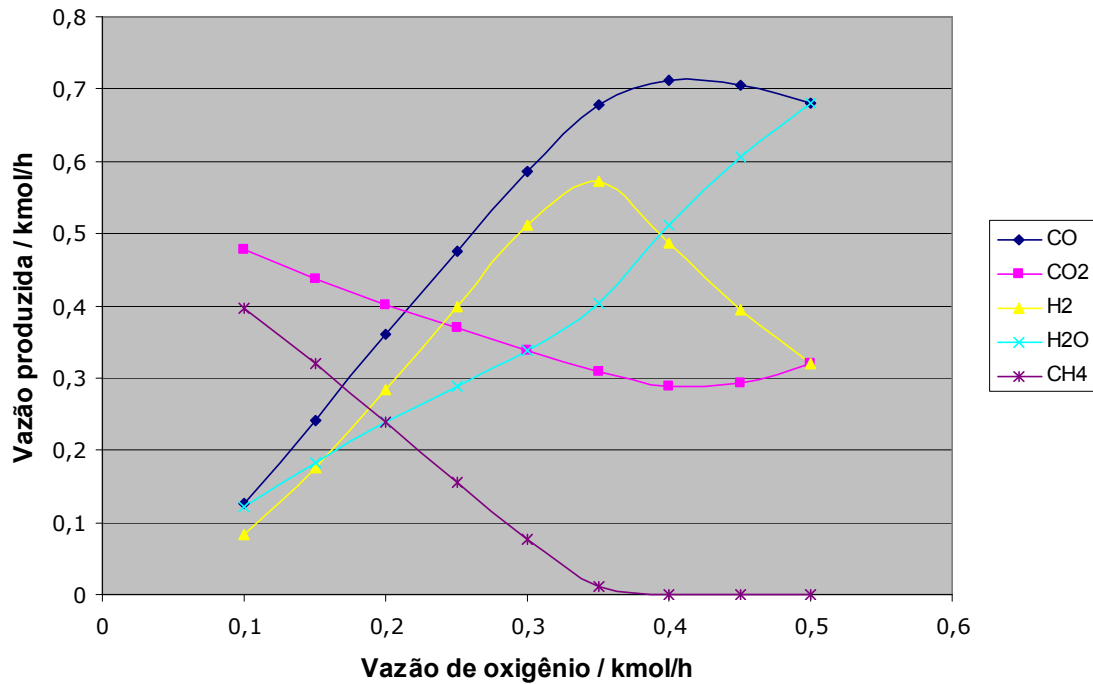


Figura 5-28. Produção de gases utilizando-se 1,0 kmol/h de vapor (25 bar)

A Figura 5-27 é o retrato da reação de *shift* de CO (Eq. 7), em que, à medida que mais vapor é adicionado ao sistema, CO é consumido para a produção de CO₂ e hidrogênio. Há também um pequeno aumento na vazão de metano a partir de 1,2 kmol/h de vapor, que coincide com uma inclinação ligeiramente menor na vazão de hidrogênio, sugerindo a ocorrência da reação de metanação (Eq. 6). A Figura 5-25 mostra que, apesar da produção crescente de hidrogênio, seu teor no gás produzido não cresce da mesma forma, o que se deve à grande quantidade de CO₂.

A Figura 5-28 mostra o consumo de CO₂ e metano com a adição de oxigênio ao sistema para produzir água, hidrogênio e CO, indicando que há combustão completa do carbono a CO₂ seguida da reação de Boudouard (Eq. 4), em que o CO₂ é reduzido a CO utilizando a energia gerada na combustão. Hidrogênio também sofre combustão para geração de água. Além disso, a hipótese levantada anteriormente de que a diminuição na produção de hidrogênio a partir de 0,35 kmol/h de oxigênio se daria devido ao início de sua combustão com oxigênio excedente é parcialmente refutada ao se observar o comportamento da produção de metano: ocorre que o metano vai sendo consumido por sua reforma a vapor (Eq. 8) (consumindo também água e gerando hidrogênio) e, quando sua vazão chega a zero, a reação deixa de ocorrer, ocasionando um aumento na produção de água e um decréscimo na de hidrogênio. Provavelmente o que ocorre é uma combinação dos dois fenômenos.

A partir de 0,40 kmol/h oxigênio, o comportamento das vazões de CO e CO₂ se inverte, e CO é consumido para gerar CO₂, o que pode se dar tanto por combustão (Eq. 2) quanto pela reação de *shift* (Eq. 7). A Figura 5-26 mostra que as composições dos componentes do gás variam com a vazão de O₂ de forma muito similar às suas respectivas vazões molares.

Além da produção de cada componente, há ainda três outros fatores de interesse para a gaseificação influenciados diretamente pela proporção dos reagentes. São eles a razão H₂/CO e o poder calorífico do gás produzido, representados nos gráficos a seguir, e a temperatura, que será analisada na seção “c”, mais à frente.

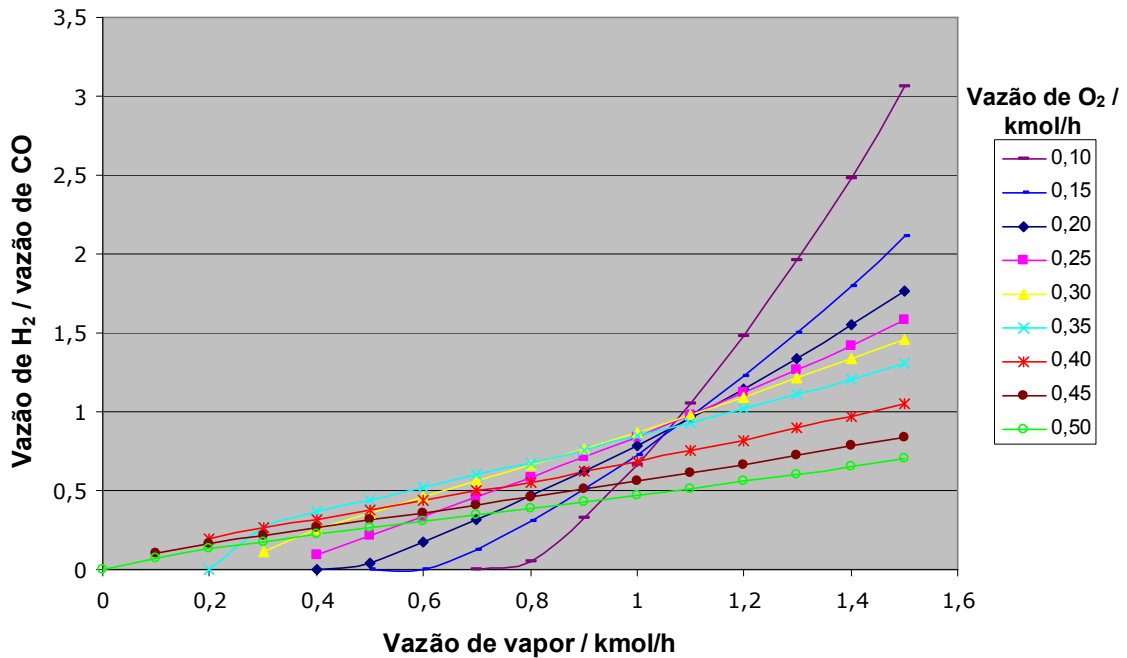


Figura 5-29. Razão H₂/CO no gás produzido vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

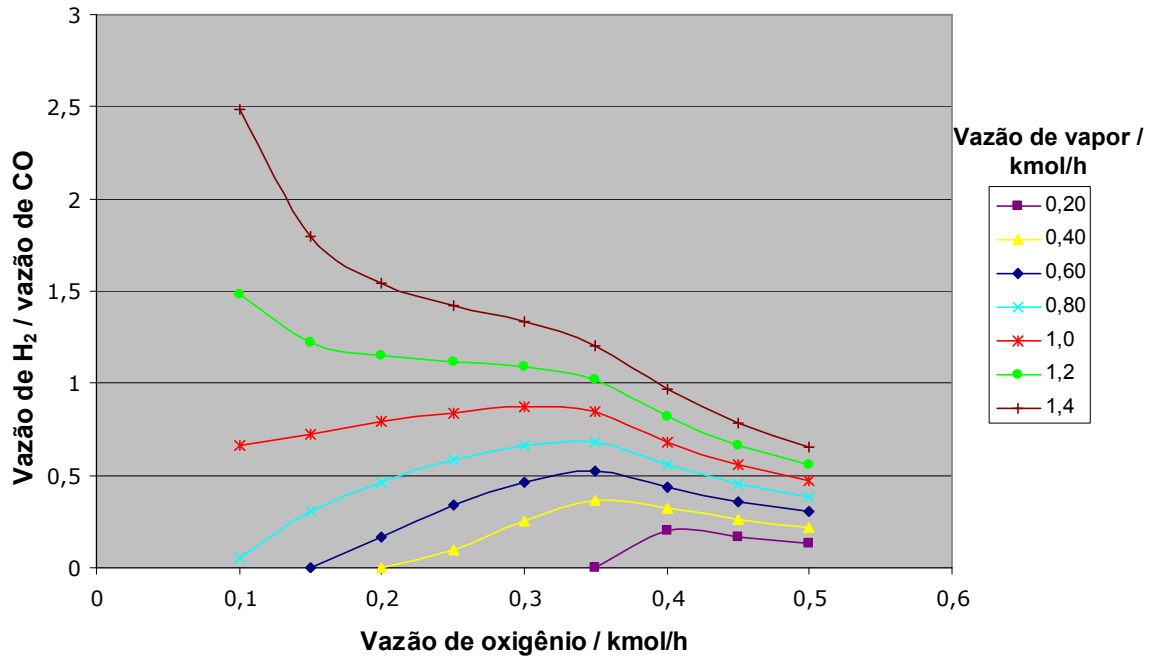


Figura 5-30. Razão H₂/CO no gás produzido vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

A razão H₂/CO, de especial importância na produção de gás de síntese para metanol, oxo-álcoois e Fischer-Tropsch, é maior quanto maior for a quantidade de vapor alimentada. Para vazões de vapor até cerca de 1,0 kmol/h, a razão tem um máximo em torno de 0,35 kmol/h de oxigênio. Para vazões maiores de vapor ela sempre cai com um aumento da alimentação de oxigênio. O valor da razão H₂/CO pode variar bastante mas tem um valor médio de 0,7.

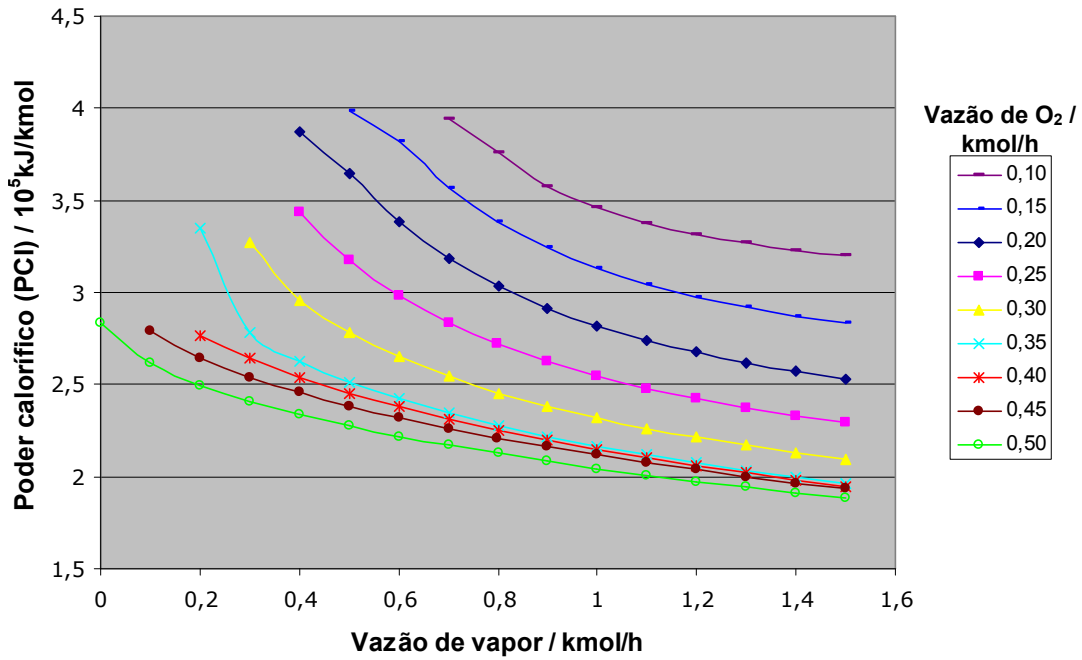


Figura 5-31. Poder calorífico do gás produzido vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

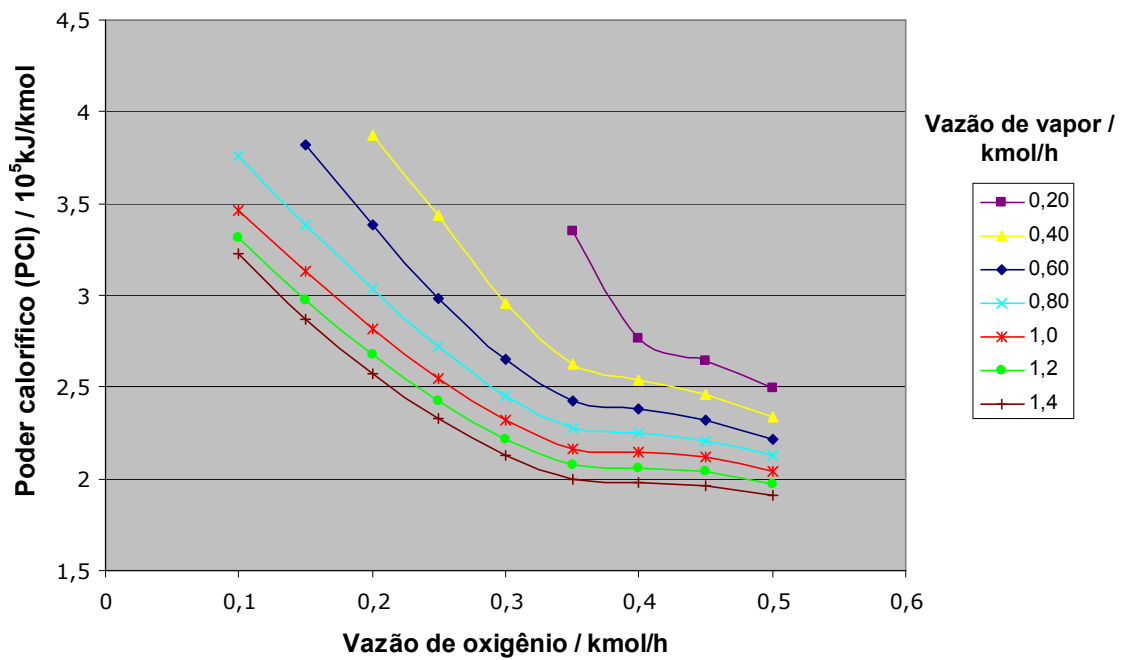


Figura 5-32. Poder calorífico do gás produzido vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

O poder calorífico do gás é de especial interesse na aplicação como combustível de turbinas para geração de eletricidade. Entre as espécies presentes no gás bruto produzido, a de maior poder calorífico é de longe o metano. No entanto, devido à sua baixa produção, o principal responsável pelo poder calorífico do gás fica sendo o monóxido de carbono, com a segunda maior entalpia de combustão, seguido do hidrogênio.

Tanto valores altos de oxigênio quanto de vapor na alimentação contribuem para um menor poder calorífico, já que a presença de dióxido de carbono diminui em muito a capacidade de gerar calor do quilograma de gás produzido.

Valores aproximados para a eficiência energética do processo podem ser obtidos calculando-se a porcentagem do poder calorífico original do combustível que permanece no gás produzido ($PCI_{gás} / PCI_{combustível}$). Aplicando-se esse critério aos valores exibidos nos dois gráficos acima, e sabendo-se que o PCI do carbono é igual a $3,935 \cdot 10^5$ kJ/kmol, chega-se a valores que variam entre cerca de 100% e 50% para a eficiência, dependendo da alimentação do reator.

c) Influência da pressão

Conforme visto na descrição dos processos feita na seção 4.1, a pressão de operação pode variar bastante de um processo para outro, mas, de uma forma geral, a tendência ao longo do desenvolvimento da tecnologia de gaseificação foi a de operar sob pressões cada vez maiores.

Para analisar as conseqüências e possíveis vantagens ou desvantagens de se utilizarem pressões elevadas, primeiramente será observada a variação na composição do gás produzido variando-se a pressão de alimentação. Para que o efeito da pressurização seja analisado isoladamente, no gráfico a seguir a temperatura do reator foi mantida constante a 1.000°C. As vazões de alimentação escolhidas foram 0,35 kmol/h de oxigênio e 1,0 kmol/h de vapor para 1,0 kmol/h de carbono. A pressão foi variada da atmosférica até 50 bar, já que este é o máximo encontrado na grande maioria dos processos atuais devido a restrições mecânicas na alimentação de sólidos através de câmaras de compressão, ou *lock-hoppers* (Higman e van der Burgt, 2003).

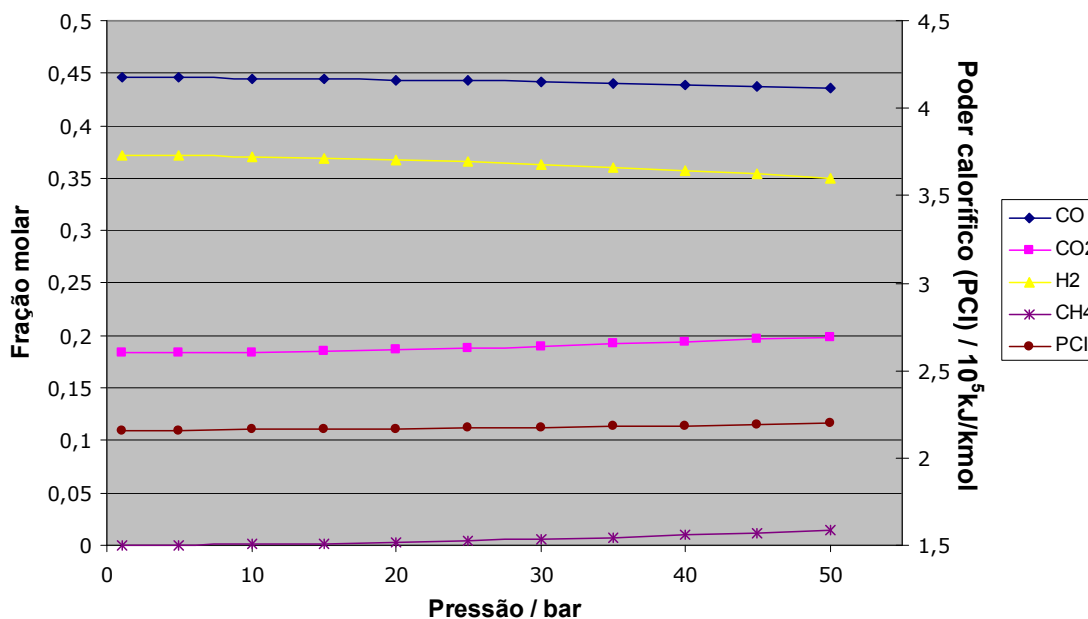


Figura 5-33. Composição e PCI do gás produzido a 1000°C utilizando-se 0,35 kmol/h de O₂ e 1,0 kmol/h de vapor

Fica nítido que a composição é pouco sensível a variações na pressão de operação. A espécie mais afetada é o hidrogênio, e ainda assim, partindo-se da pressão atmosférica e indo até 50 bar, seu teor no gás varia menos de 3%. Cabe mencionar que as vazões das espécies produzidas comportam-se exatamente como suas frações molares, de modo que apenas este gráfico foi traçado. O poder calorífico do gás produzido também permanece quase constante, aumentando seu valor de PCI em menos de 2% graças ao ligeiro aumento na produção de metano.

Ainda que pequenas, as variações observadas são justificadas aplicando-se o princípio de Le Chatelier, segundo o qual um aumento na pressão irá desfavorecer a produção de CO e H₂ através, por exemplo, das reações de Boudouard (Eq. 4) e “gás de água” (Eq. 5), respectivamente, e ao mesmo tempo irá favorecer a produção de metano pelas reações de metanação (Eq. 6) e reforma a vapor (Eq. 8) (essa no sentido inverso). A produção de água e CO₂ também é favorecida.

Se a temperatura, ao invés de 1.000°C, for mantida a 1.500°C, o efeito da pressão passa a ser praticamente nulo, como mostra o próximo gráfico.

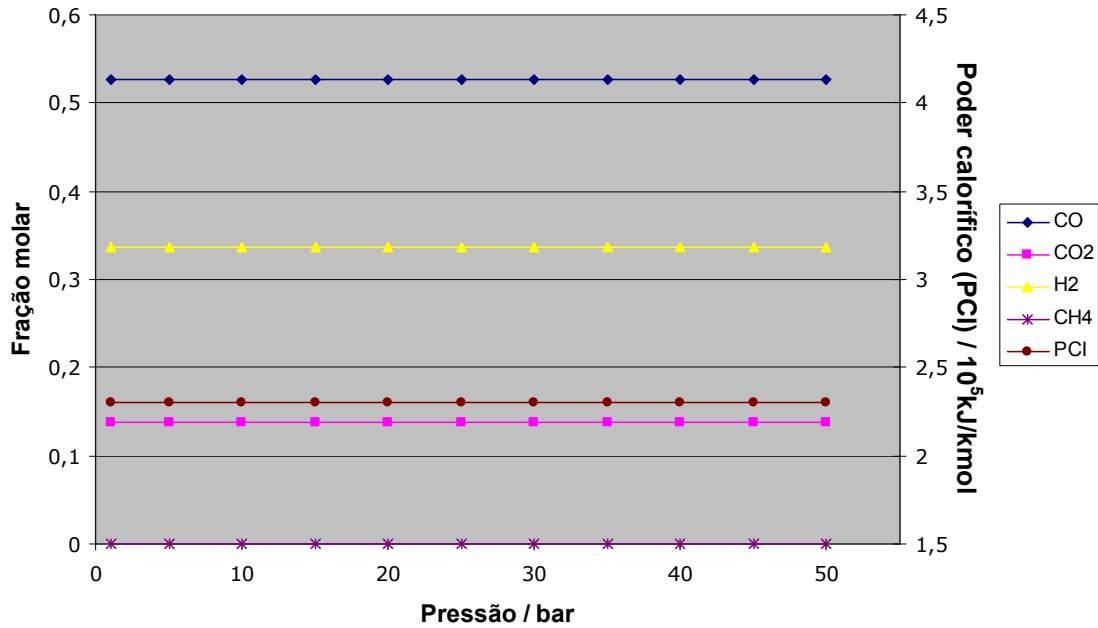


Figura 5-34. Composição do gás produzido a 1500°C utilizando-se 0,35 kmol/h de O₂ e 1,0 kmol/h de vapor

No entanto, a utilidade dessas informações é limitada, uma vez que na prática uma mudança na pressão irá ocasionar também uma variação na temperatura. Dessa forma, o gráfico a seguir mostra a mudança na composição do produto ao se variar a pressão deixando-se a temperatura livre (sua variação está também expressa no gráfico).

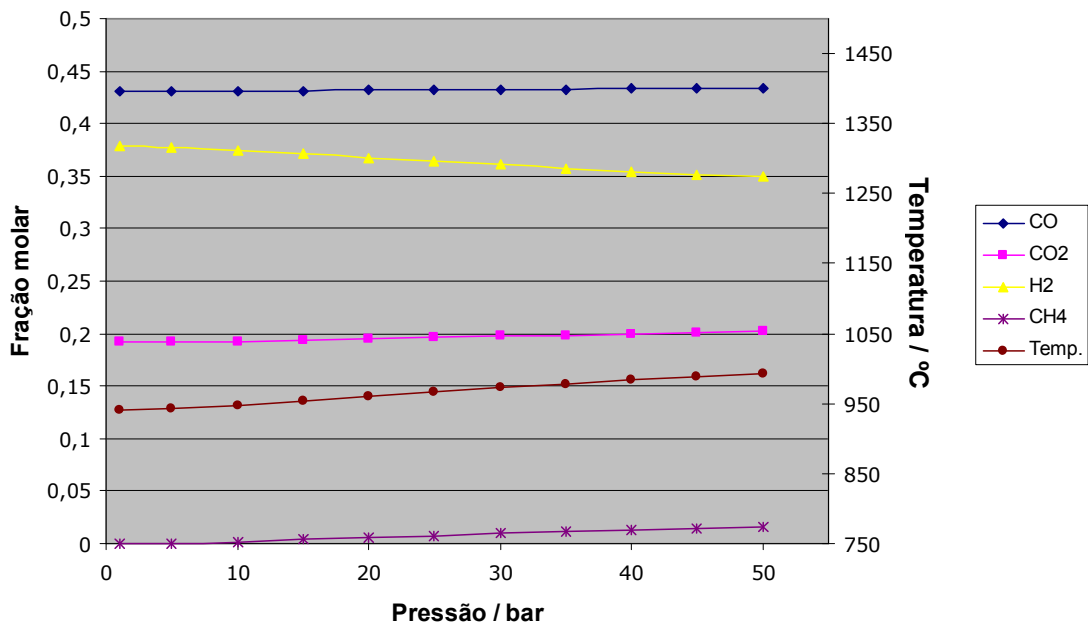


Figura 5-35. Composição do gás produzido e temperatura utilizando-se 0,35 kmol/h de O₂ e 1,0 kmol/h de vapor

Observa-se que de fato há uma pequena diferença nos resultados, pois o aumento da pressão de alimentação é acompanhado de um aumento na temperatura do reator. Essa

diferença, entretanto, é bastante pequena, de tal forma que as discussões feitas para a situação anterior também são válidas para esse caso. A variação no poder calorífico, apesar de não constar no gráfico, é igualmente pequena.

Essas conclusões mostram que a escolha arbitrária de 25 bar para a pressão utilizada na simulação anteriormente descrita tem pouca influência sobre os resultados, que serão similares para outras pressões utilizadas.

Há duas vantagens principais em se gaseificar a pressões maiores, que justificam o fato de praticamente todos os processos modernos operarem a pressões de pelo menos 10 bar: uma é a redução no tamanho do equipamento, a outra é que se gasta menos energia para fazer a compressão dos reagentes do que para comprimir o gás de síntese produzido, reduzindo assim em muito os custos de produção (Higman e van der Burgt, 2003). Para comprovar isso, foi feita a simulação de três casos:

- compressão dos reagentes seguida de gaseificação a 5 bar e posterior compressão do gás de síntese até 50 bar;
- compressão dos reagentes seguida de gaseificação a 25 bar e posterior compressão do gás de síntese até 50 bar;
- compressão dos reagentes diretamente até 50 bar seguida de gaseificação nessa pressão elevada.

Os resultados são comparados na tabela abaixo. Os reagentes estão inicialmente sob pressão atmosférica, e suas vazões de alimentação são de 1,0 kmol/h de vapor, 0,35 kmol/h de oxigênio e 1,0 kmol/h de carbono. A pressurização do carbono, por poder ser feita de diferentes maneiras e por sua complexidade de simulação, foi desconsiderada, o que torna os cálculos bastante aproximados. Ainda assim, os resultados obtidos estão de acordo com o reportado por Higman e van der Burgt.

Tabela 5-1
Comparação da Energia de Compressão para Gaseificação
a Diferentes Pressões

	Gaseificação a 5 bar	Gaseificação a 25 bar	Gaseificação a 50 bar
Compressão dos reagentes até a pressão de gaseificação	4,7 kW	11,3 kW	15,0 kW
Compressão do gás de síntese até 50 bar	22,2 kW	5,7 kW	0,0 kW
Total	26,9 kW	17,0 kW	15,0 kW

A pressão do gaseificador é, portanto, em geral selecionada de acordo com os requerimentos de utilização do gás de síntese produzido. Se sua aplicação for para geração de eletricidade em turbinas a gás requerendo, por exemplo, uma pressão de 20 bar, a gaseificação será feita a uma pressão um pouco maior que esse valor, de forma a permitir uma margem de segurança para quedas de pressão entre o gaseificador e a turbina. Para síntese de amônia (que requer pressões entre 130 e 180 bar), entretanto, esse argumento deixa de ser predominante, já que processos de gaseificação entre 70 e 100 bar se tornam quase impraticáveis pela falta de equipamentos adequados ou seu alto custo.

d) Influência da temperatura

Como visto na seção 4.1, a temperatura de gaseificação é selecionada de acordo com as propriedades das cinzas do material carbonífero (abaixo de seu ponto de fusão para leitos fluidizados e leitos móveis de “cinzas secas” e acima dele para os demais gaseificadores). Ela é ditada essencialmente pelas vazões alimentadas de oxigênio — que aumenta a temperatura ao promover reações de combustão — e de vapor, que é chamado de “moderador” por ser o principal responsável pelo resfriamento do reator. Ou seja: a proporção dos reagentes não apenas é responsável pela composição do gás produzido como também pela temperatura do sistema, que por sua vez também afeta o equilíbrio. Com isso, fica evidente o papel da temperatura como um fator determinante para os resultados da gaseificação.

O gráfico abaixo mostra o que ocorre com a composição do gás produzido com 1,0 mol de vapor e 0,35 mol de oxigênio por mol de carbono alimentado quando se varia a temperatura do reator. O gráfico análogo com as vazões foi omitido por essas

apresentarem exatamente o mesmo comportamento das frações molares (isso vale também para os demais gráficos nessa seção retratando a influência da temperatura).

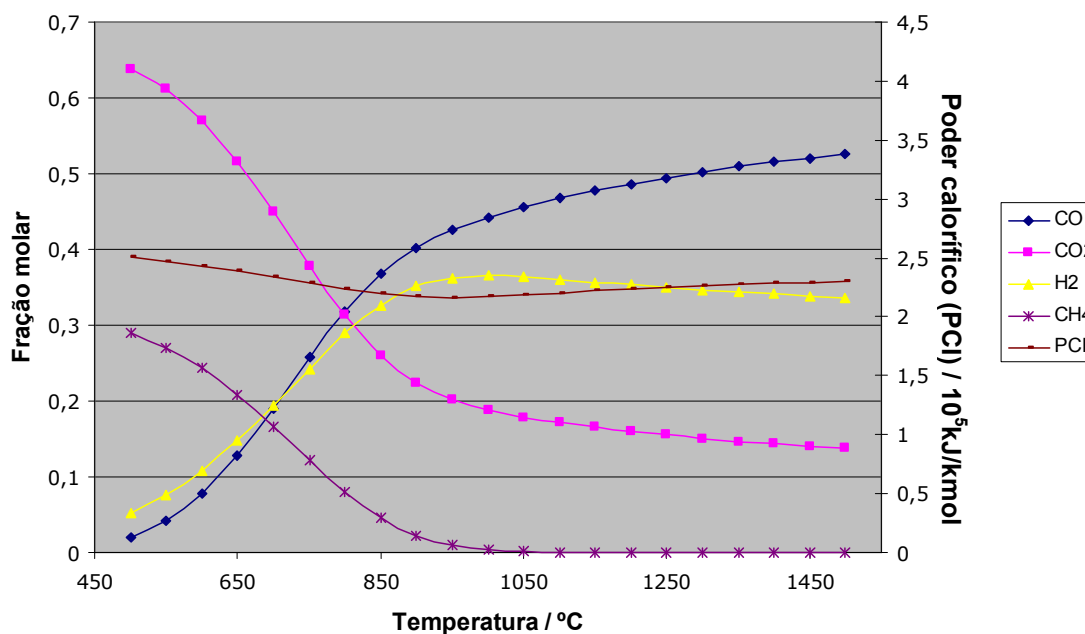


Figura 5-36. Composição e poder calorífico do gás produzido utilizando-se 0,35 kmol/h de O₂ e 1,0 kmol/h de vapor (25 bar)

Observa-se que o teor de CO no gás de síntese cresce com o aumento da temperatura enquanto o de CO₂ diminui. Apesar de haver uma fração considerável de metano a baixas temperaturas, a presença predominante de CO₂ no gás faz com que o poder calorífico pouco aumente. Mas talvez o resultado mais interessante seja o ponto de máximo teor de hidrogênio em torno de 950°C, sendo que a temperatura a que chega o reator naturalmente quando os reagentes são alimentados com as vazões supracitadas é de exatamente 966°C.

A seguir será investigada a reação de carbono apenas com vapor, na proporção molar de 1 para 1.

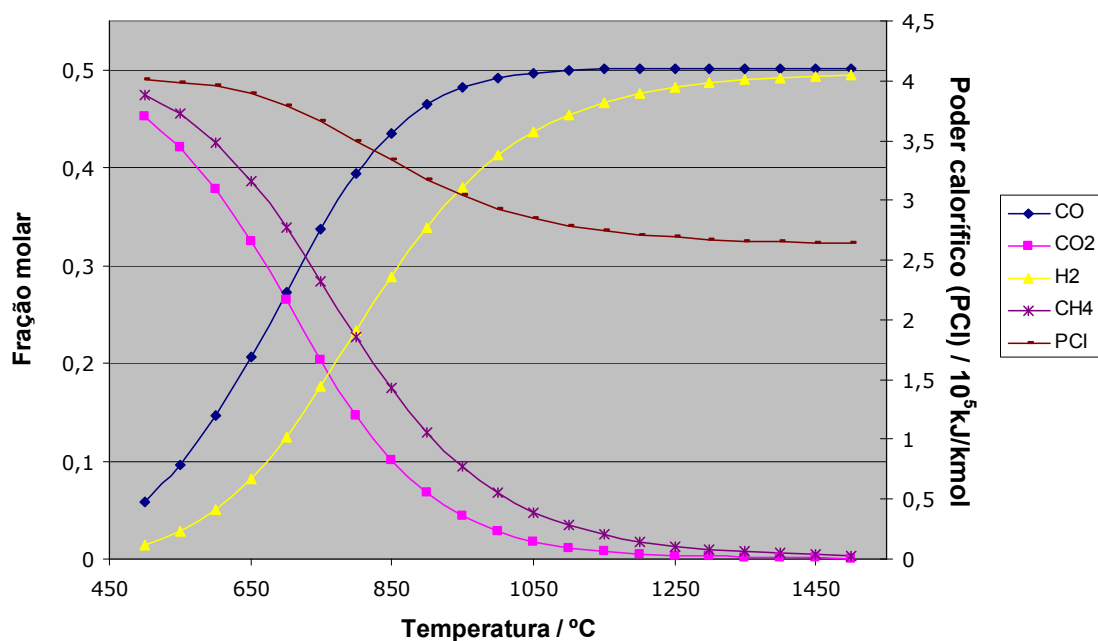


Figura 5-37. Composição e poder calorífico do gás produzido utilizando-se 1,0 kmol/h de vapor (25 bar)

Percebe-se que os teores de CO e H₂ aumentam enquanto os das demais espécies diminuem à medida que a temperatura sobe. Ao se aproximar de 1.500°C, o sistema produz um gás composto quase que totalmente de CO e H₂, ou seja: gás de síntese puro. No extremo oposto do eixo das temperaturas, em torno de 500°C, o gás apresenta um elevado teor de metano, responsável por um valor de poder calorífico dos mais altos dentre os simulados até aqui.

No entanto, há de se ressaltar o importante fato de o gráfico acima representar uma situação hipotética, já que, a princípio, sem a presença de oxigênio, as temperaturas traçadas não são alcançadas no reator. Essa discussão será retomada mais à frente, na seção de otimização da gaseificação.

O último e não menos importante fator a ser investigado acerca da temperatura de gaseificação é sua variação natural de acordo com as diferentes proporções de reagentes alimentadas. Essa análise também poderia ter sido feita na seção “b” anterior, mas foi postergada por ser o presente contexto mais propício à sua discussão.

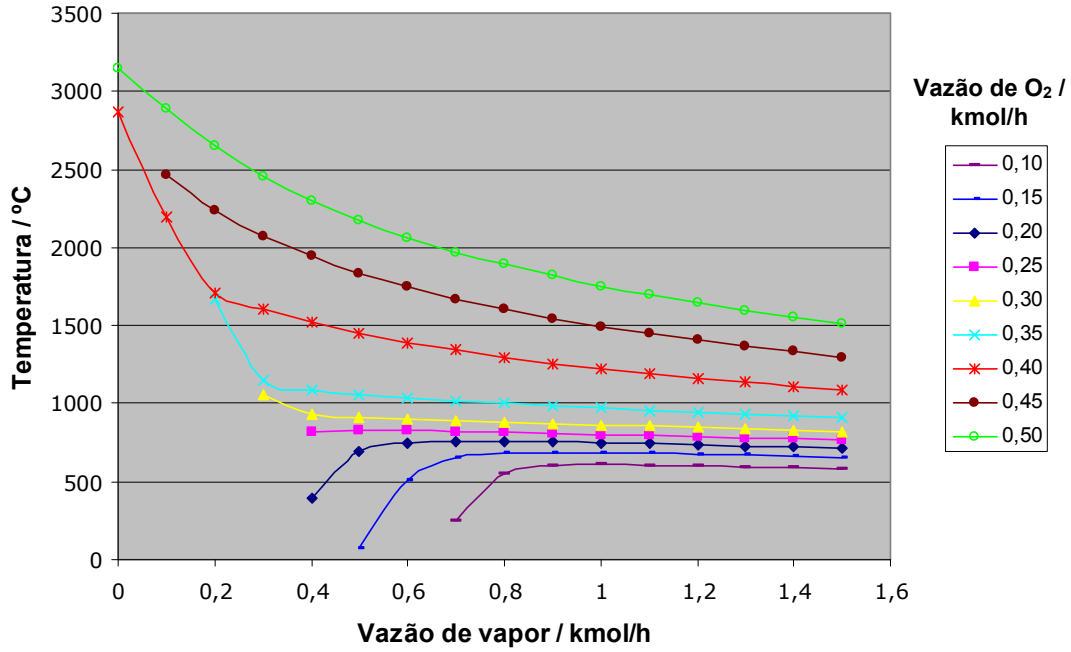


Figura 5-38. Temperatura do reator vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

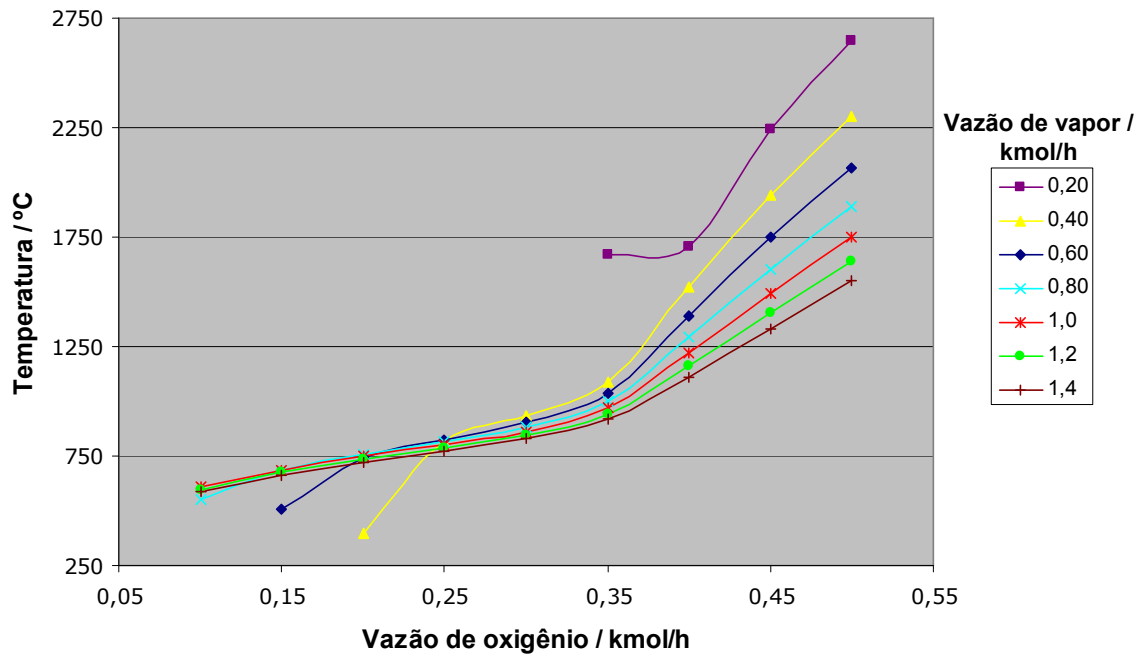


Figura 5-39. Temperatura do reator vs. vazão de O₂ alimentada (25 bar)

Estes gráficos ilustram o que foi dito acima e revelam ainda que, para vazões de oxigênio abaixo de 0,35 kmol/h, a temperatura depende pouco da vazão de vapor.

Se comparado com os gráficos anteriores, observa-se, por exemplo, que, para se produzir um gás isento de metano (ou quase isento), a temperatura mínima necessária é de cerca de 1.250°C.

e) Avaliação dos resultados da simulação

Antes de avaliar as melhores condições de gaseificação para cada tipo de aplicação destinada ao gás produzido, deve ser feita uma avaliação sobre até que ponto a simulação realizada fornece resultados fiéis aos processos reais.

Para comparar as composições de gás obtidas na simulação com os valores encontrados na literatura e fornecidos pelas empresas produtoras, é importante separar primeiro os resultados simulados de acordo com a faixa de temperatura em que foram obtidos, já que os processos de gaseificação apresentam temperaturas bem definidas. A tabela a seguir fornece as faixas de composição do gás produzido na simulação para diferentes faixas de temperatura.

Tabela 5-2
Composição do Gás Produzido por Faixa de Temperatura

Temperatura	Composição do gás produzido, % molar			
	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
500-750°C	5-80	0-47	0-28	17-39
750-1.000°C	21-90	0-34	7-41	1-21
1.000-1.250°C	37-50	0-25	21-37	1-10
1.250-1.500°C	39-70	6-29	25-36	0
>1.500°C	38-90	0-29	0-29	0-10

Sabendo que gaseificadores de leito móvel operam com uma temperatura média de 800°C (no caso do processo Lurgi), os de leito fluidizado numa faixa de 800-1.100°C e os de arraste a partir de 1.300°C, e comparando os números da tabela acima com os das tabelas da seção 4.1, observa-se que os processos melhor simulados são os de leito fluidizado e arraste. A tabela a seguir mostra as faixas de composição aproximada dos três principais tipos de processo. Considerando-se duas faixas de temperatura para cada processo — 500-1.000°C para leitos móveis, 750-1.250°C para leitos fluidizados e 1.250->1.500°C para leitos de arraste —, a cor verde significa uma correspondência entre as composições reais e simuladas nas duas faixas de temperatura, a cor amarela significa correspondência em apenas uma faixa, e a cor vermelha significa que não há composições correspondentes em nenhuma das faixas (uma tolerância de 2% foi permitida, para compensar aproximações).

Tabela 5-3
Composição do Gás Produzido por Cada Processo

Processo	Composição do gás produzido, % molar			
	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄
Leito móvel	15-54	3-35	32-42	5-9
Leito fluidizado	52-56	5-6	33-37	2-4
Arraste	37-50	0-25	21-37	1-10

A inadequação dos resultados à simulação de um leito móvel era de certa forma previsível, já que esse tipo de reator é o que mais se distancia da idealidade, com grande heterogeneidades de concentração e temperatura ao longo de seu comprimento.

Verificando agora se essas faixas de composição dos diferentes compostos podem ser obtidas simultaneamente na simulação, chega-se à conclusão de que as frações molares típicas dos leitos fluidizados não podem ser obtidas, devido à estreita faixa permitida para o CO₂, que não coincide com as dos demais componentes para nenhuma proporção de reagentes. As composições típicas para reatores de arraste, entretanto, são atendidas sem exceção pela simulação em certas proporções de reagentes. Restringindo-se essas proporções às que geram temperaturas dentro da faixa especificada (1.250->1.500°C), e com uma pequena margem de tolerância, já que a temperatura de alimentação dos reagentes pode variar, chega-se aos valores exibidos a seguir.

Tabela 5-4
Resultados da Simulação Compatíveis com Dados Reais

O ₂ (kmol/h)	Vapor (kmol/h)	Composição do gás produzido (% molar)				Temp. (°C)
		CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	
0,40	0,9-1,1	46-51	17-21	32-34	0	1200-1260
0,45	1,0-1,4	41-51	21-26	27-33	0	1330-1500
0,50	1,0-1,2	49-51	24-26	24-27	0	1650-1760

Esses são os resultados fornecidos pela simulação que mais se aproximaram dos dados reais de gaseificação em reator de arraste. O teor de CO₂ obtido na simulação, apesar de um tanto alto, está dentro do previsto pela literatura consultada.

f) Comparação entre simulação com carbono puro e com coque de petróleo

A forma aproximada para se utilizar coque de petróleo (com sua composição real) ao invés de carbono puro na simulação é alimentarem-se carbono, gás hidrogênio, gás

oxigênio, gás nitrogênio e enxofre ao reator, em proporções molares iguais às da composição do coque fornecida pela literatura. A referência para a composição será a apresentada na Tabela 3-5.

Dessa forma, temos uma corrente com a composição molar mostrada na última coluna da tabela abaixo representando o coque de petróleo. As cinzas, por serem inertes, foram desconsideradas. Convém também, além de uma base seca para o cálculo da composição, utilizar uma base isenta de oxigênio, já que este pode ser considerado incluso na corrente de oxigênio puro.

Tabela 5-5
Determinação das Frações Molares dos Componentes de Coque de Petróleo a Partir de Uma Composição Típica Brasileira

Componentes	% massa (base seca)	MM (kg/kmol)	kmol/100 kg	% molar (base seca)	% molar (isenta de O₂)
C	90,18	12,01 (C)	7,51	77,07	77,61
H	4,12	2,016 (H ₂)	2,04	20,98	21,12
O	2,15	31,99 (O ₂)	0,067	0,69	–
N	2,75	28,01 (N ₂)	0,098	1,01	1,01
S	0,8	32,06 (S)	0,025	0,26	0,26
Total	100	–	9,74	100	100

Para que os resultados da simulação com coque de petróleo possam ser efetivamente comparados aos obtidos com carbono puro, mais um ajuste deve ser feito. Ao invés de fixar a vazão de alimentação de coque em 1,0 kmol/h, a vazão do carbono contido no coque é que será de 1,0 kmol/h, resultando em uma vazão proporcional total de 1,288 kmol/h.

Deve-se observar que, apesar de os componentes estarem na mesma proporção que a existente no coque, há uma diferença básica que é o fato de os átomos de H, O, N e S estarem ligados entre si, e não com o carbono. Uma das aproximações feitas por essa análise, portanto, é a de que a diferença entre as energias de ligação presentes no coque e nos componentes isolados é desprezível. A comparação entre as energias de ligação de C – H (99 kcal/mol) e H – H (104,2 kcal/mol), por exemplo, mostra que essa suposição não é totalmente arbitrária.

A tabela a seguir compara a composição do gás produzido alimentando-se coque de petróleo e carbono puro para uma determinada proporção de reagentes.

Tabela 5-6
Comparação entre a Composição do Gás Produzido Utilizando-se
Carbono Puro e Coque de Petróleo

Composição do gás (base seca) utilizando-se 0,40 kmol/h O ₂ e 1,0 kmol/h H ₂ O		
	Carbono puro	Coque de petróleo
CO	47,89	43,28
CO ₂	19,34	20,28
H ₂	32,76	35,40
CH ₄	0,01	0,00
N ₂	–	0,21
H ₂ S	–	0,21

O gráfico abaixo mostra a variação do teor de CO, CO₂ e H₂ nos gases produzidos utilizando-se carbono puro e coque com a vazão de vapor alimentada. A vazão de oxigênio foi fixada em 0,40 kmol/h por ser o valor a partir do qual obtêm-se temperaturas acima de 1.000°C, de acordo com o que foi discutido na seção “e” anterior.

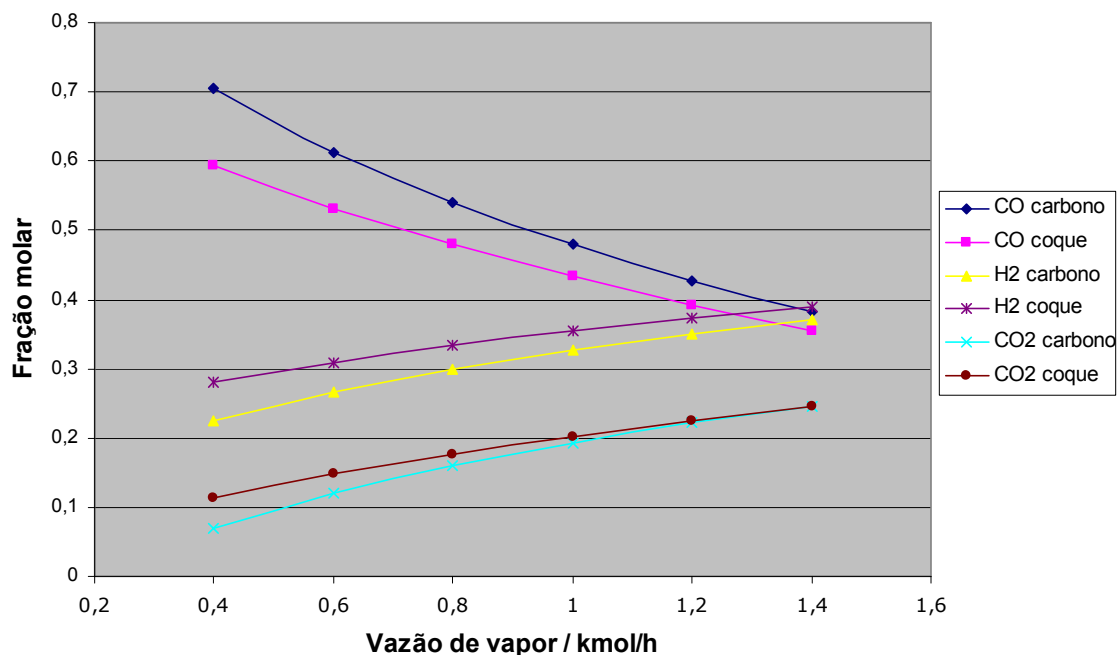


Figura 5-40. Composição do gás produzido vs. vazão de vapor alimentada (0,40 kmol/h O₂ e 25 bar)

Observa-se que as composições obtidas não são muito distintas, especialmente para vazões maiores de vapor alimentadas. As principais diferenças estão em um menor teor de CO e maiores teores de H₂ e CO₂, além, é claro, da presença de H₂S e N₂ no gás

produzido, ao utilizar-se coque de petróleo ao invés de carbono puro. Uma explicação para isso é que o hidrogênio adicional presente no coque é convertido em água pela Eq. 3, favorecendo as reações de “gás de água” e *shift* de CO. Esse efeito é diminuído quando quantidades maiores de água são alimentadas.

A análise da diferença da temperatura de saída do gás produzido com os dois tipos de matéria-prima é feita no gráfico abaixo.

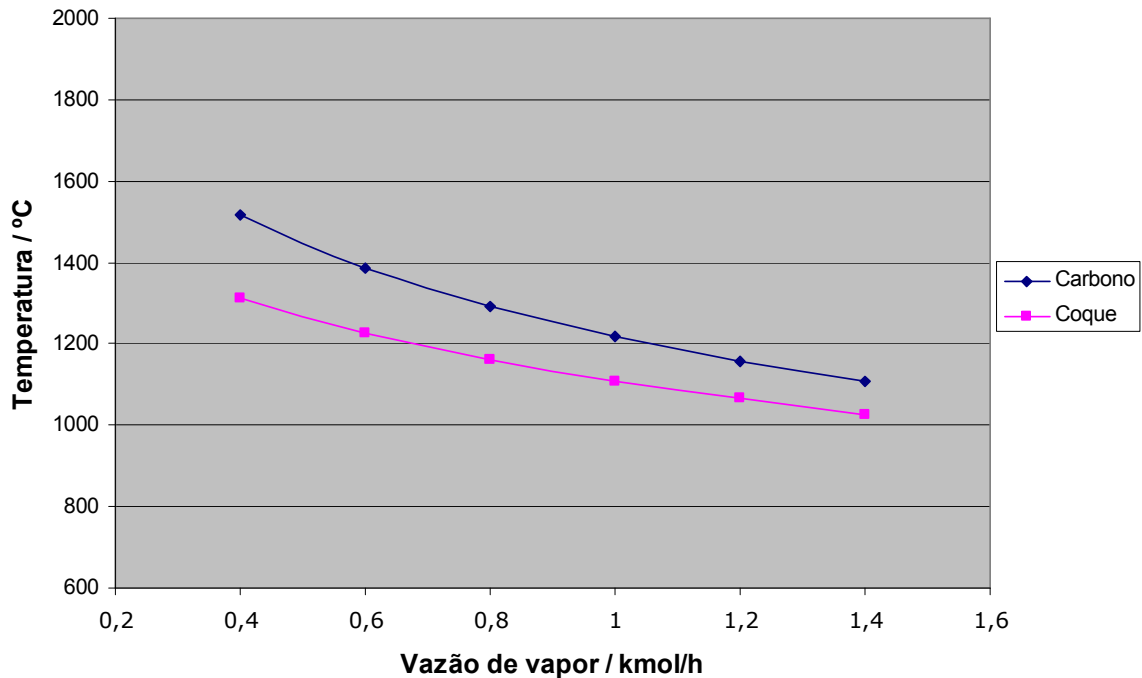


Figura 5-41. Temperatura do reator vs. vazão de vapor alimentada (0,40 kmol/h O₂ e 25 bar)

Assim como para a composição do gás, não há grandes diferenças entre as temperaturas alcançadas no reator utilizando-se coque ou carbono (menos que 100°C para 1,4 kmol/h de vapor e 200°C para 0,4 kmol/h). Nesse caso, já que o calor específico dos diferentes componentes do gás é muito parecido, a temperatura é menor ao alimentar-se coque porque um número maior de moles totais de gás é produzido.

Com isso, consegue-se uma indicação mais decisiva de que carbono puro pode ser utilizado na simulação de um processo de gaseificação sem que haja diferenças significativas nos resultados.

g) Estimativa da cinética de gaseificação

Conforme foi proposto na seção 5.2, serão utilizados os dados experimentais obtidos por Zou *et al.* (2007) acerca da cinética da gaseificação de coque de petróleo a fim de se estimar o tempo necessário para que as composições do gás produzido na simulação sejam alcançadas. Em outras palavras, deseja-se verificar até que ponto as composições obtidas na simulação podem ser alcançadas dentro de um período de tempo razoável.

A tabela abaixo mostra o grau de conversão de coque de petróleo em gás de síntese ao longo do tempo. Esses valores foram obtidos comparando-se a massa inicial de uma amostra de 10 mg de coque seco (120-180 mesh) com sua massa instantânea após determinados períodos de tempo no interior de um pequeno reator (8 mm de diâmetro e 7 mm de comprimento), descontando-se a massa das cinzas inertes. O tempo começou a ser contado após estabilização da temperatura em 1.050°C e substituição de uma atmosfera inerte por uma reativa.

Tabela 5-7
Variação da Conversão com Tempo de Gaseificação a 1.050°C

Tempo (10⁻³ s)	Conversão (%)
0	0
1	34
2	60
3	69
4	73
5	80

Fonte: Zou *et al.*, 2007.

Limitando-se, na simulação, a conversão das reações envolvendo carbono sólido aos valores presentes na tabela acima, é possível associar as composições obtidas ao tempo correspondente. Isso pode ser feito, conforme já foi explicado, fazendo uso do chamado “reator de conversão” incluído no software. No entanto, diferentemente do “reator de Gibbs”, é necessário que se especifiquem as reações ocorridas em seu interior, e, além disso, não é possível incluir reações reversíveis. Para contornar esse problema utiliza-se um “reator de equilíbrio” em série com o de conversão (Hyprotech, 2002). Nesse tipo de reator, as composições de equilíbrio também são obtidas através da minimização da

energia livre de Gibbs, entretanto as reações se restringem àquelas especificadas ao software.

Resta, com isso, escolher quais reações, dentre as apresentadas na seção 5.1, devem ser especificadas nesta simulação. O trabalho de Nagpal *et al.* (2005) aponta como mais relevantes as Equações 1, 4, 5, 6, 7 e 8. As quatro primeiras foram associadas ao reator de conversão e as duas últimas ao reator de equilíbrio, conforme ilustra a figura abaixo. Foram alimentadas vazões de 1,0 kmol/h de carbono, 0,35 kmol/h de oxigênio e 1,0 kmol/h de vapor, proporção que, conforme visto nas Figuras 5-38 e 5-39, gera uma temperatura próxima a 1.050°C. Uma corrente de energia também foi adicionada ao reator de conversão para que essa temperatura fosse fixada.

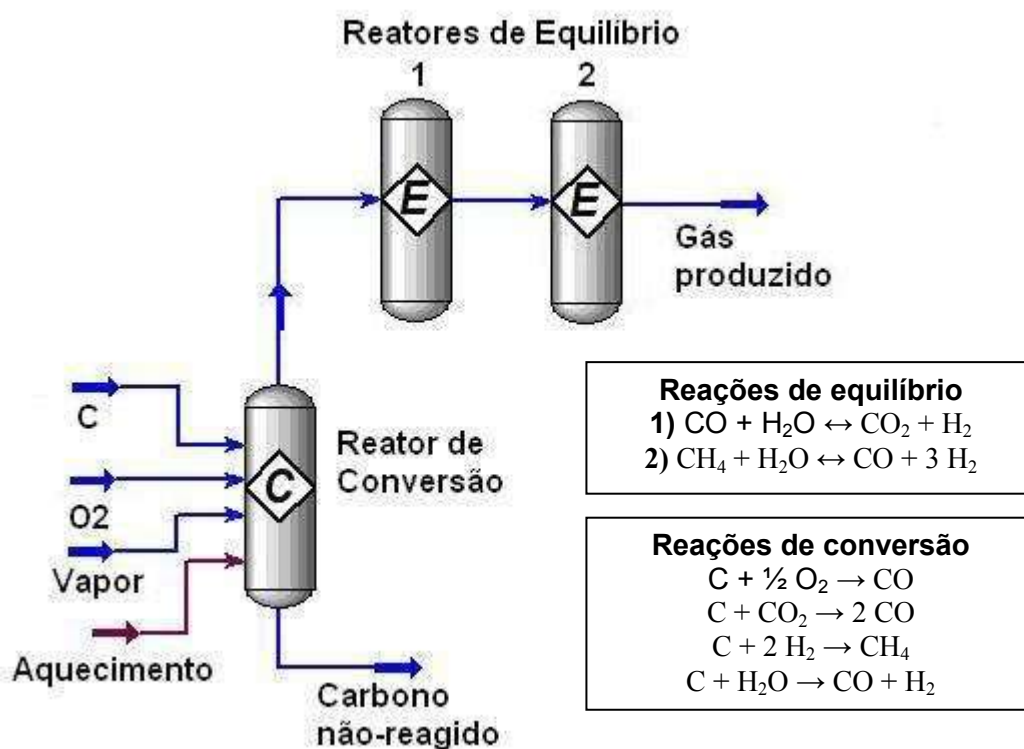


Figura 5-42. Fluxograma utilizado na simulação cinética

Além disso, como as reações de equilíbrio foram restritas a duas equações independentes, o reator de equilíbrio pode ser dividido em dois estágios, conforme o método apresentado por Modell e Reid (1974). Dessa forma, permite-se que cada reação atinja o equilíbrio seqüencialmente, fazendo com que a energia livre de Gibbs convirja em um valor mínimo, que corresponde à condição de equilíbrio para as duas reações simultâneas (Modell e Reid, 1974). Os resultados são ligeiramente diferentes do que se

forem associadas ambas as reações a um único reator de equilíbrio. Os valores obtidos podem ser vistos no gráfico a seguir.

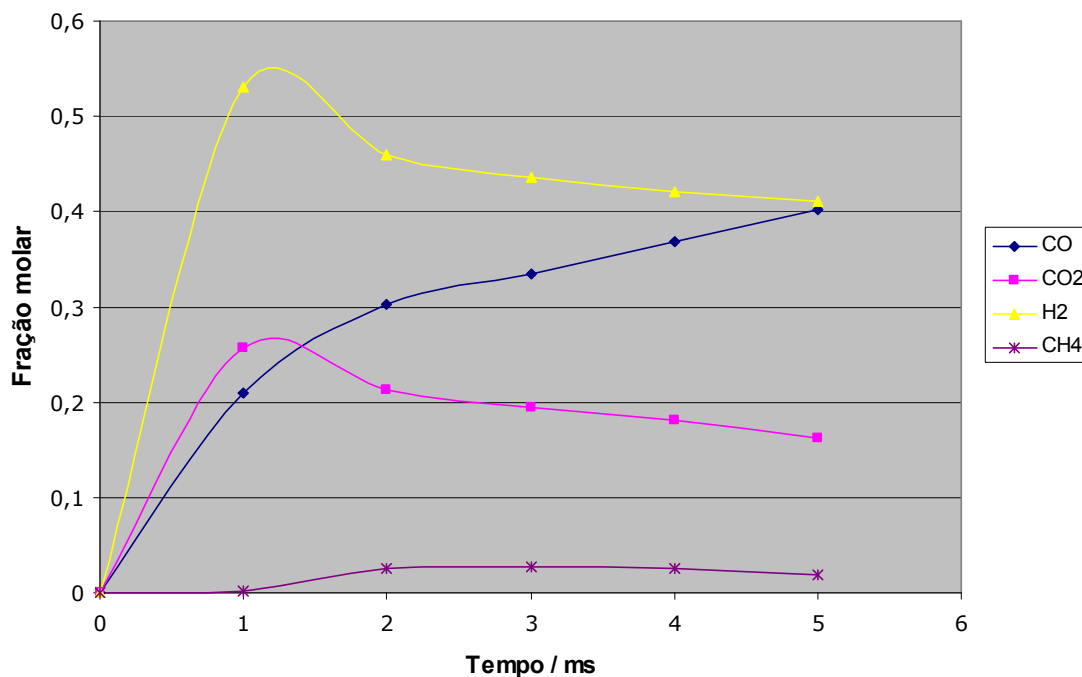


Figura 5-43. Composição do gás produzido vs. tempo (25 bar)

Comparando-se essas frações molares com as obtidas na simulação anterior, observa-se que, após 5 ms (ou 80% de conversão), as composições são compatíveis (ver Tabela 5-2). Isso sugere que os resultados obtidos na simulação feita com reator de Gibbs levariam menos de 1 segundo para se estabelecerem, o que é um período de tempo dentro do esperado para reatores de arraste. Portanto, o respaldo dos dados da cinética da gaseificação torna, ainda que de forma aproximada, os resultados dos cálculos de equilíbrio termodinâmico mais plausíveis e confiáveis.

Mais do que isso, o gráfico acima revela um máximo de produção de hidrogênio após 1 ms (34% de conversão), bem como um maior teor de metano entre 2 e 4 ms (60 e 73% de conversão). Isso pode significar que é possível produzir gases mais ricos (dependendo da aplicação desejada) limitando-se a conversão do coque no reator, o que pode ser conseguido por diferentes maneiras — diminuindo-se o tempo de residência, ou alterando-se as condições de operação, por exemplo.

Até agora não foram realizados trabalhos que investiguem a composição do gás de síntese em função da conversão do coque, o que, tendo-se em vista os resultados obtidos acima, pode vir a trazer resultados significativos para o desenvolvimento das tecnologias de gaseificação.

5.4.2. Etapas de *downstream* e otimização para diferentes aplicações

Serão agora apresentadas e simuladas as principais etapas de processamento do gás bruto conforme o uso a que ele se destina, pois, como foi visto na seção 4.2, pode haver grandes diferenças em sua composição ideal. Além disso, com base no que foi discutido até agora, serão propostas algumas ações para a otimização da produção de gás de síntese de acordo com sua aplicação.

a) Tratamento do gás

Em contraste com o número de tecnologias de gaseificação, a quantidade de opções de processos para remoção de gases ácidos e outros tratamentos do gás bruto produzido é bastante vasta. Sua escolha requer um conhecimento básico acerca dos diferentes tipos de processos de tratamento e vai depender muito das características da planta, matéria-prima e aplicação do produto final.

Modelar e simular os diferentes processos seria uma tarefa bastante complexa e extensa, fugindo dos objetivos do presente trabalho, de modo que sua discussão ficará limitada a uma descrição geral das principais classes de processos de tratamento.

Remoção de gases ácidos é um termo geral comumente empregado como sinônimo para dessulfurização, mas que tecnicamente também inclui a remoção de CO₂. Apesar das inúmeras variações de processo para processo, todos eles se baseiam nos seguintes princípios:

- absorção (física ou química) em um solvente líquido com uma subsequente etapa de dessorção;
- adsorção (também física ou química) sobre partículas sólidas;
- difusão através de membrana permeável ou semi-permeável;
- conversão química, em geral sobre um catalisador, realizada muitas vezes como uma etapa preparatória para um dos três métodos anteriores.

Praticamente todos os processos disponíveis comercialmente operam com o gás de síntese resfriado à temperatura ambiente ou inferior. A perda de eficiência ocasionada por isso em aplicações de IGCC vem fazendo aumentar o interesse na possibilidade de processos de dessulfurização a quente (Higman e van der Burgt, 2003).

A seleção do processo mais adequado primeiramente deve levar em conta a pureza desejada para o produto final, que varia bastante entre as diferentes aplicações. Para produção de amônia ou metanol, por exemplo, o teor de enxofre deve ser de 100 ppbv ou menor, enquanto para aplicação em IGCC 40 ppmv já podem ser o suficiente.

O processo escolhido deve também ser capaz de lidar com os teores de impurezas presentes no gás bruto. Muitos processos de gaseificação geram quantidades excessivas de COS, que deve ser convertido a H₂S antes de partir para a dessulfurização. A presença de HCN no gás bruto também pode degradar soluções de aminas primárias que venham a ser utilizadas no tratamento.

Outra propriedade que deve ser considerada é a seletividade do processo de tratamento, que pode, por exemplo, remover apenas H₂S e deixar CO₂ no gás. Se houver interesse em encaminhar os compostos sulfurados para uma unidade Claus de recuperação de enxofre, por exemplo, é importante que a corrente não esteja excessivamente diluída. Dessa forma, uma quantidade muito grande de CO₂ pode fazer aumentar o consumo de oxigênio no processo Claus, tornando-o mais caro.

Outras questões a serem consideradas são a corrosão causada pelos solventes utilizados, co-adsorção de componentes indesejados, perdas de solvente por degradação ou pressão de vapor e oportunidades de integração energética, bem como disponibilidade, toxicidade e possibilidade de regeneração do solvente.

No caso específico da gaseificação de coque de petróleo, um problema adicional é o teor de metais pesados. No caso do vanádio, um de seus principais constituintes, sua remoção pode ser feita adicionando-se sais de metais alcalinos ao reator, que produzem uma cinza inorgânica contendo vanadatos solúveis. Após solubilização dessa cinza, o vanádio é recuperado (Haas e Hesse, 1981).

b) Maximizando a produção de H₂

A maximização da porcentagem de hidrogênio no gás é de fundamental importância para a síntese de amônia e a produção de hidrogênio puro. A primeira medida para a produção de um gás voltado para este fim é otimizar a proporção de reagentes

alimentada. Conforme visto acima, a produção de H₂ é maior quando se aumenta a alimentação de vapor e tem um máximo para cerca de 0,35 mol de O₂ por mol de carbono. Dentre as proporções entre os reagentes testadas na simulação, a que produz a maior quantidade de hidrogênio dentro da faixa de temperatura dos gaseificadores de arraste é a de 0,40 kmol/h de oxigênio para 1,1 kmol/h de vapor para 1,0 kmol/h de carbono, produzindo 0,51 kmol/h ou 34% molar (base seca) de hidrogênio no gás a uma temperatura de aproximadamente 1.200°C. Além disso, uma diminuição na pressão ou na temperatura, de acordo com as Figuras 5-35 e 5-36, irá aumentar ligeiramente a produção de hidrogênio.

No entanto, uma etapa fundamental na produção de hidrogênio por gaseificação é o *shift* de CO ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$), realizado em geral após a saída do gaseificador e a dessulfurização do gás bruto, utilizando o CO presente no gás para geração adicional de H₂. Para isso, existem três tipos principais de processo, todos de leito fixo e utilizando catalisadores como Fe, Cu-Zn-Al, Co, Ru e outros (Linde, 2008, e Higman e van der Burgt, 2003):

- *Shift* de Alta Temperatura, operando entre 300 e 500°C e reduzindo o teor de CO a 2,5% em base seca;
- *Shift* de Média Temperatura, operando entre 220 e 300°C e reduzindo o teor de CO a 0,5% em base seca;
- *Shift* de Baixa Temperatura, operando entre 180 e 250°C e reduzindo o teor de CO a 0,2% em base seca.

O processo escolhido para simulação foi o de alta temperatura, por ser o único com aplicação significativa em plantas de gaseificação (Higman e van der Burgt, 2003) e por ser considerado o de tecnologia mais avançada para produção de hidrogênio (Linde, 2008). Ele é realizado em dois estágios, através dos quais a temperatura e o teor de CO do gás vão sendo reduzidos (tipicamente 500°C e 7-8% de CO na saída do primeiro e 380°C e 3,2% de CO na saída do segundo) e vapor é gerado para um máximo aproveitamento da energia (Chau, 2008, e Higman e van der Burgt, 2003).

Além desses, estão começando a ser implementados processos de *shift* tolerantes a enxofre. Dessa forma a dessulfurização pode ser feita após a conversão de CO a CO₂, o que, nos casos em que não é feita captura de CO₂, possibilita que todos os gases ácidos sejam removidos em uma única etapa.

Na simulação, o gás produzido no gaseificador foi resfriado até a temperatura de 500°C antes de seguir para a etapa de conversão (*shift*), e seu teor de água foi reduzido a

menos de 1% molar. Em um processo real, essas ações ocorrem na etapa de dessulfurização, que deve ser feita antes da conversão de CO para evitar o envenenamento dos catalisadores, altamente sensíveis a enxofre. Dependendo do tipo de processo utilizado nessa etapa, o gás deverá ser resfriado ou aquecido até que chegue à temperatura ótima de cerca de 500°C. O gás foi então alimentado no primeiro reator de conversão, onde reagiu com vapor a 380°C e 25 bar em diferentes proporções.

Para os reatores de conversão, ao invés da utilização do “reator de Gibbs”, foi escolhido o “reator de equilíbrio”, para o qual foi especificada a reação de *shift*. Essa opção foi feita uma vez que os processos reais, por utilizarem catalisadores, são altamente seletivos e inibem outras reações como a reforma do metano (Chau, 2008). O fluxograma e os resultados estão ilustrados abaixo.

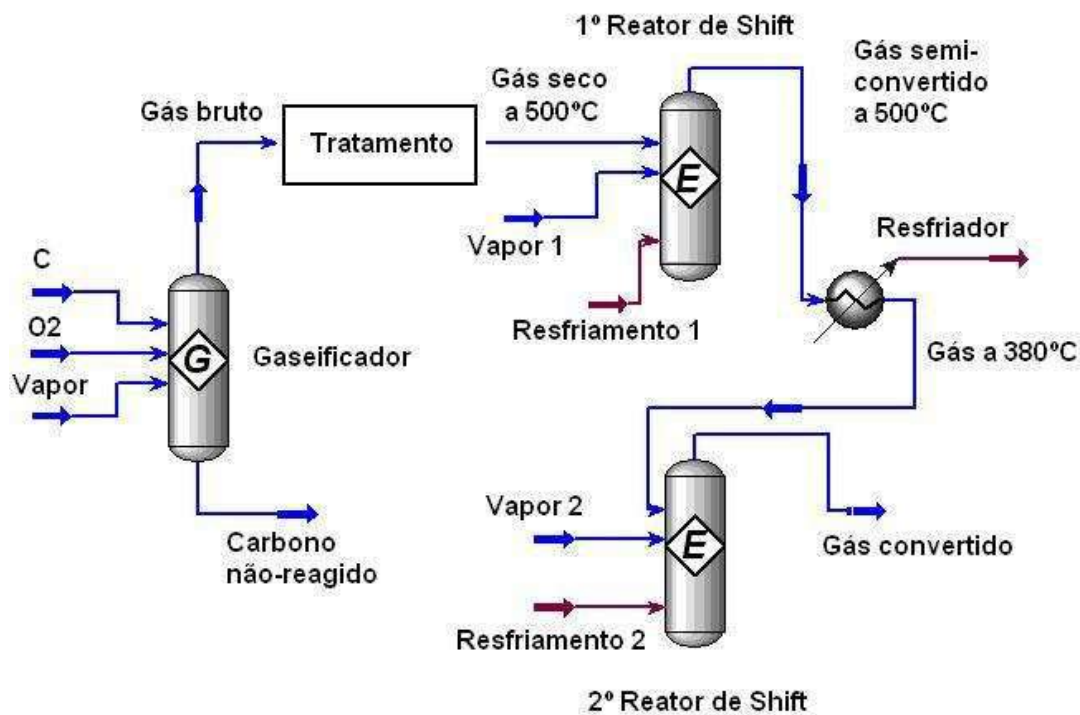


Figura 5-44. Fluxograma para reação de *shift*

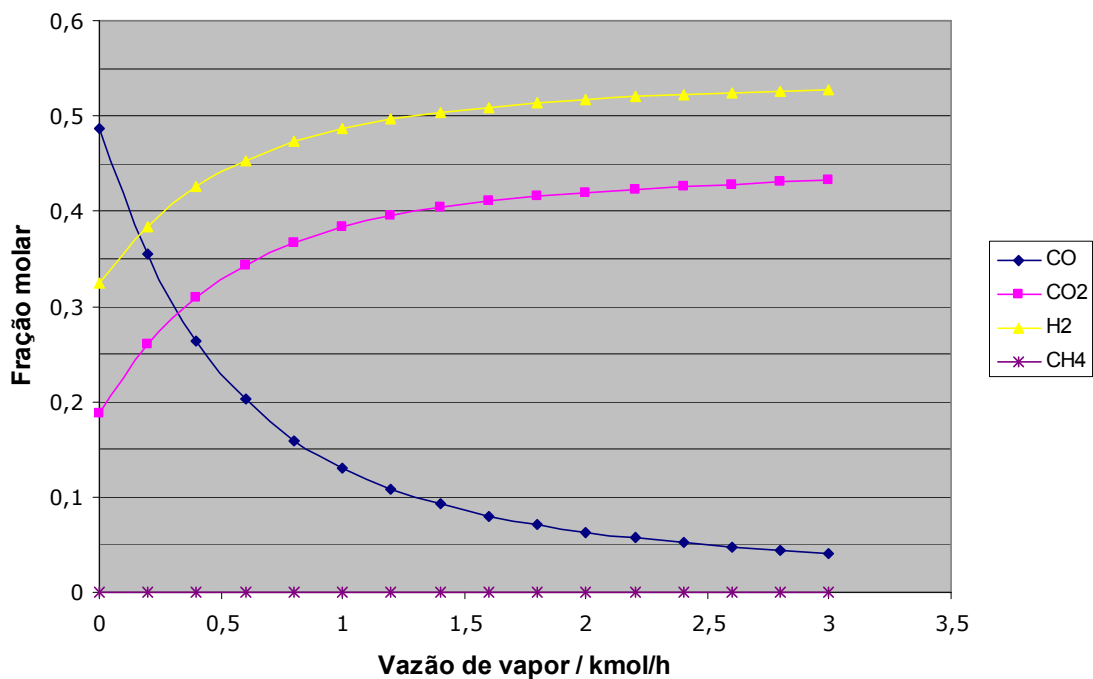


Figura 5-45. Composição de saída do primeiro reator de *shift* vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

Para atingir um teor entre 7% e 8% de CO, foi necessária uma vazão de vapor de 1,7 kmol/h, que também levou a fração molar de H₂ de 33% para 51%. Este gás convertido foi então resfriado a 380°C e encaminhado ao segundo reator, onde também foi variada a vazão de vapor. Durante os resfriamentos descritos, vapor é gerado, e pode ser feita a integração energética do processo utilizando-se esse vapor na alimentação dos reatores.

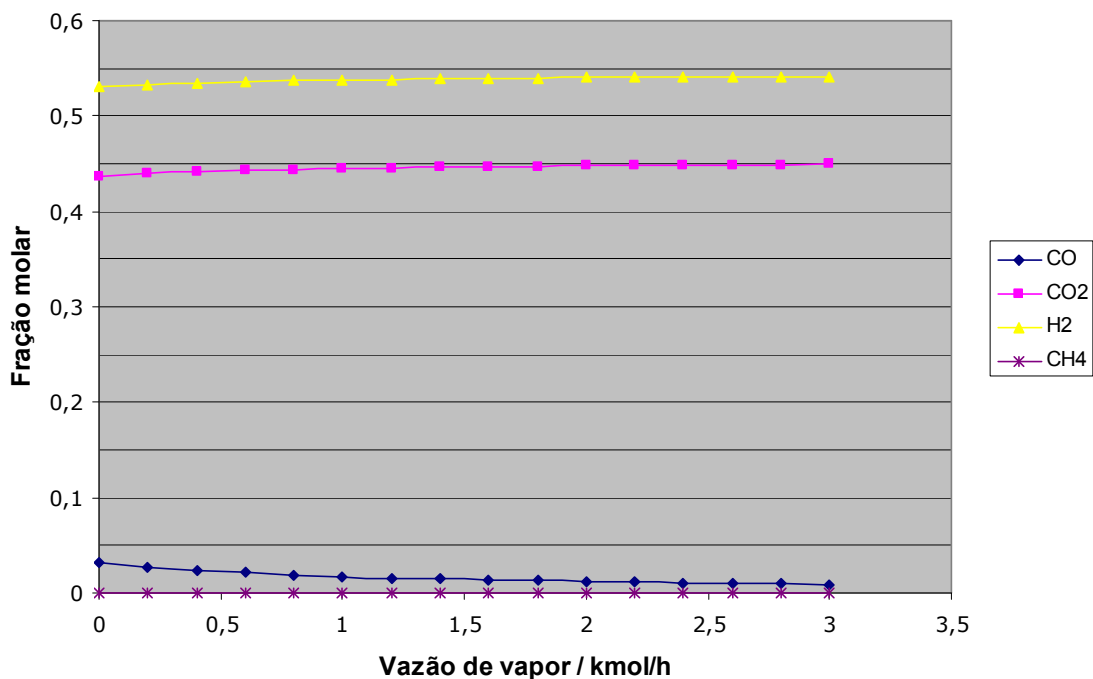


Figura 5-46. Composição de saída do segundo reator de *shift* vs. vazão de vapor alimentada (25 bar)

Os valores do gráfico acima mostram que uma quantidade muito menor de vapor, em torno de 0,2 kmol/h, já é suficiente para completar a conversão do gás, levando o teor de CO aos 3,2% especificados anteriormente. Com isso, o teor de hidrogênio sobe para 53%, e o gás pode seguir então para as etapas de remoção de CO₂ (através de lavagem com aminas, por exemplo) e purificação final. Isto pode ser feito com o uso de membranas para separação do H₂ seguido de uma unidade de *Pressure Swing Adsorption* (PSA), que consiste em um ciclo isotérmico em que o hidrogênio é adsorvido a altas pressões e dessorvido a baixas, maneira através da qual ele é finamente separado, levando sua concentração a praticamente 100%.

Além disso, foi visto nos resultados da simulação que, se forem alimentados somente carbono e vapor, pode-se chegar a um teor máximo de quase 50% de hidrogênio, desde que a temperatura do reator seja mantida em torno de 1.400°C (conforme a Figura 5-37). Isso indica que, se houver meios de se fornecer calor suficiente para o sistema, pode-se obter um gás mais rico.

Uma forma seria a utilização de dois reatores, um operando com oxigênio e vapor para produzir um gás com temperatura acima de 1.000°C e o segundo operando com vapor pré-aquecido por troca térmica com o gás gerado no primeiro. Mas, levando-se em conta que o gaseificador é o elemento mais caro de uma planta de gaseificação, essa

alternativa seria muito dispendiosa. Uma alternativa seria a construção de reatores com alimentação do combustível em dois estágios, que é justamente uma das novas tecnologias de gaseificação em reatores de arraste, como foi visto na seção 4.1.3.2.

c) Maximizando a produção de CO

Foi visto que a produção de CO é maior para baixas vazões de vapor e altas vazões de oxigênio, assim como para maiores pressões e temperaturas. Utilizando-se 0,40 kmol/h de oxigênio e 0,20 kmol/h de vapor, obtém-se uma conversão quase completa de carbono em CO (1,0 kmol/h de CO) com a menor quantidade de oxigênio possível, chegando-se a uma temperatura de cerca de 1.750°C. O gás produzido tem um teor de 83% molar de CO, com o restante sendo basicamente hidrogênio, que pode ser separado por membranas a fim de se elevar o teor de CO até a especificação.

A alternativa obviamente é a reação de carbono somente com oxigênio, que produz quase exclusivamente CO. No entanto, para que a conversão seja total, são necessários 0,50 mol de O₂ por mol de carbono, o que é mais que os 0,40 mol descritos acima. Como oxigênio puro é consideravelmente mais caro que vapor, o primeiro método pode vir a ser mais econômico, especialmente se uma unidade de separação de hidrogênio já for usada para produção de gás de síntese com outras especificações na mesma planta.

d) Atingindo a relação H₂/CO desejada

Proporções diferentes entre H₂ e CO no gás de síntese são necessárias para a produção de metanol, álcoois ou combustíveis líquidos via Fischer-Tropsch. As diferentes razões H₂/CO para cada aplicação estão reunidas na tabela a seguir, conforme foi visto na seção 4.2.

Tabela 5-8
Proporção Entre H₂ e CO Exigida Para Cada Aplicação

Aplicação	H₂/CO
Metanol	2,4-3
Fischer-Tropsch	1,3-2,6
Oxo-álcoois	1

No entanto, a maior razão obtida na simulação dentro da faixa de temperatura dos reatores de arraste é de cerca de 0,75, para 1,1 kmol/h de vapor e 0,40 kmol/h de oxigênio. Isto faz com que mais hidrogênio deva ser produzido através do *shift* de CO, conforme o que é feito nas plantas reais.

O gráfico a seguir utiliza os dados de saída do primeiro reator de *shift* simulado anteriormente para a produção de hidrogênio para mostrar a variação da razão H_2/CO .

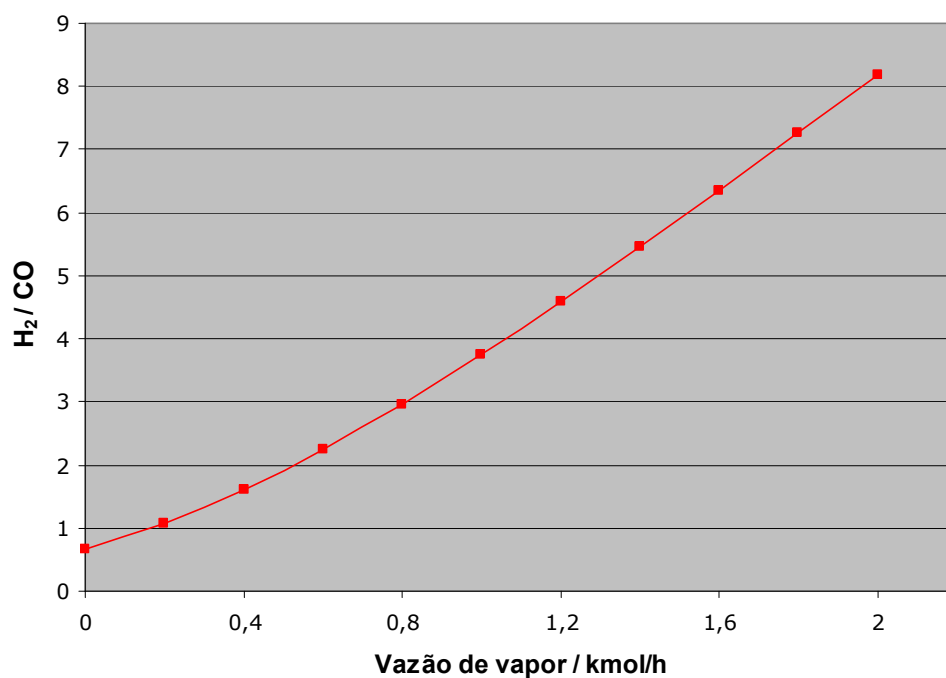


Figura 5-47. Razão H_2/CO vs. vazão de vapor alimentada no primeiro reator de *shift* (25 bar)

Os resultados mostram que não só um único reator é suficiente para a conversão como também que apenas 0,20 kmol/h de vapor são necessários para se produzir gás de síntese adequado à produção de álcoois e cerca de 0,60 kmol/h para a produção de metanol e combustíveis via Fischer-Tropsch. Após isso o gás parte para a remoção de CO_2 e está pronto para utilização no processo desejado.

e) Maximizando o poder calorífico

O gás com maior poder calorífico obtido na simulação dentro da faixa de temperatura compatível com os reatores de arraste é produzido com a mesma proporção de reagentes selecionada para maximizar o teor de CO, ou seja: 0,20 mol de vapor para 0,40 de oxigênio por mol de carbono, apresentando um poder calorífico de cerca de $2,75 \cdot 10^5$ kJ/kmol.

6. RECOMENDAÇÕES

O processo de gaseificação foi e continua a ser de grande importância para o homem e seu desenvolvimento tecnológico, desempenhando papel fundamental tanto na geração de energia quanto na síntese de compostos químicos. Sua versatilidade em relação ao tipo de matéria-prima que pode ser processada e ao uso que pode ser feito do gás de síntese produzido contribui para o sucesso dessa tecnologia. Além disso, o atual cenário mundial, em que questões a respeito de reservas energéticas e preservação ambiental ficam cada vez mais contundentes, torna ainda mais evidente a importância do estudo da gaseificação.

A pesquisa bibliográfica realizada mostrou que existem três tipos básicos de reator: leito móvel, leito fluidizado e leito de arraste. Cada um desses, entretanto, se constitui em um conjunto de diferentes processos, com particularidades e variações, de forma a se adequar às exigências de mercado e à disponibilidade de matéria-prima.

Em relação ao coque de petróleo, a pesquisa mostrou que existem diversos fatores que justificam sua utilização como matéria-prima para gaseificação. São eles: o crescimento contínuo de sua produção, tanto no Brasil quanto no mundo, o aumento do valor agregado a este produto por sua conversão em compostos mais lucrativos como hidrogênio e monóxido de carbono e a redução ou eliminação da poluição gerada, atendendo às exigências ambientais.

A escolha do tipo de gaseificador mais adequado para a gaseificação de coque de petróleo deve, antes de tudo, se basear nas características desse material. Seu baixo teor de voláteis a princípio superaria uma das desvantagens dos processos de leito móvel, que é a presença de hidrocarbonetos no gás produzido. Entretanto, esse reator requer matéria-prima alimentada na forma de partículas relativamente grandes, e a baixa porosidade do coque reduziria consideravelmente a conversão e a eficiência do processo.

O uso de leitos fluidizados para a gaseificação de coque de petróleo não apresenta essa desvantagem, mas as temperaturas mais baixas associadas a esse tipo de reator são mais adequadas ao processamento de materiais mais reativos, tipicamente carvões de classe inferior.

Os reatores de arraste apresentam conversões maiores que as dos outros processos e têm a capacidade de processar uma grande variedade de matérias-primas. No ambiente

de uma refinaria isso se torna uma vantagem adicional, possibilitando a gaseificação não apenas de coque, mas também de asfaltos e outras frações de petróleo. Sua principal desvantagem é o consumo elevado de oxigênio, mas em compensação eles apresentam condições propícias à utilização de combustíveis mais duros (como o coque), produção de gás de síntese com elevada pureza e maior facilidade no tratamento de gases ácidos.

Com isso, os gaseificadores de arraste podem ser apontados como os mais indicados para o processamento de coque de petróleo.

A tabela a seguir lista as plantas em operação no mundo que utilizam coque de petróleo como matéria-prima e o processo utilizado por cada uma.

Tabela 6-1
Plantas de Gaseificação de Coque de Petróleo no Mundo

Planta	Localização	Processo
Coffeyville	Coffeyville, EUA	Texaco
El Dorado	El Dorado, EUA	Texaco
Tampa Electric	Polk County, EUA	Texaco
Valero	Delaware City, EUA	Texaco
Wabash	Terre Haute, EUA	E-Gas
Elcogas	Puertollano, Espanha	Prenflo
Vresova	Varsóvia, Rep. Tcheca	HTW

Seis das sete plantas operam com reatores de arraste e apenas uma com leito fluidizado (HTW), o que corrobora a escolha feita acima.

Em relação ao tratamento do gás produzido, o fato de o coque de petróleo brasileiro possuir baixos teores de enxofre faz com que essa etapa seja facilitada e tenha seu custo reduzido, o que se torna mais uma vantagem para a gaseificação desse material.

O custo de implantação de uma unidade de gaseificação pode variar enormemente, dada a grande variedade de gaseificadores, processos de tratamento e purificação e aplicações possíveis. Ainda assim, apenas como uma noção básica, o custo de uma planta de gaseificação para produção de hidrogênio e IGCC utilizando a tecnologia E-Gas para processar carvão betuminoso, com *shift* de CO de alta temperatura, aminas para dessulfurização e PSA para purificação do hidrogênio produzido estaria em torno de US\$ 370 milhões, segundo estimativa feita em 2001 (Buchanan *et al.*, 2003). Essa planta teria capacidade para processar 2.500 t/dia de carvão (base seca), produzindo 260

t de H₂ e gerando 81,5 MW, com um consumo de 39,6 MW e eficiência energética de 54,2%.

Outra fonte (Gray e Tomlinson, 2000) faz estimativas de custo para uma planta processando 2.700 t/dia de coque de petróleo com o processo Texaco dentro de uma refinaria genérica. Além disso, a análise é feita considerando-se quatro aplicações:

- produção de eletricidade;
- produção de eletricidade e combustíveis líquidos por síntese de Fischer-Tropsch;
- produção de hidrogênio e eletricidade;
- produção de hidrogênio e combustíveis líquidos por síntese de Fischer-Tropsch.

A tabela a seguir lista os resultados de custo e produção esperados (ambos maiores que na estimativa anterior) para cada caso.

Tabela 6-2
Custo e Produção Estimados para Plantas de Gaseificação de Coque de
Petróleo com Diferentes Aplicações (processo Texaco)

Produto	Custo capital (10⁶ US\$)	Eletricidade (MW)	Líquidos (BPD)	Hidrogênio (10⁶ Nm³/dia)	Eficiência (%)
Eletricidade	464	374	0	0	41,7
Eletricidade/FT	382	88	5.800	0	51,8
H ₂ /eletricidade	481	238	0	60	53,5
H ₂ /FT	424	35	3.700	60	58,0

Fonte: Gray e Tomlinson, 2000.

A possibilidade do uso da gaseificação de coque de petróleo no Brasil vem sendo estudada nos últimos anos e faz parte do conjunto de medidas a serem adotadas para o desenvolvimento das chamadas “refinarias do futuro” (Petrobras, 2008). Somente os desenvolvimentos futuros poderão dizer se essa tecnologia desempenhará um papel importante na indústria brasileira. No resto do mundo ela já começa a se solidificar e tende a ser cada vez mais indispensável, apresentando vantagens tanto no aspecto econômico quanto no ambiental.

A complexidade do processo de gaseificação, desde a matéria-prima (em geral combustíveis fósseis com estruturas químicas variáveis) até as condições extremas presentes no reator (altas pressões e temperaturas), sugere que a tarefa de simular esse tipo de processo sem um acompanhamento experimental seja muito difícil.

Entretanto, foram obtidos alguns resultados com a simulação consideravelmente compatíveis com os dados reais. Isso mostra tanto que o modelo e as simplificações adotadas (em especial o uso de carbono puro ao invés de coque e a obtenção de composições por minimização da energia livre de Gibbs) foram razoáveis quanto que o software utilizado pode ser uma ferramenta útil na simulação desse tipo de processo.

Em relação à utilização de carbono puro em substituição a uma corrente com a composição do coque de petróleo, foi demonstrado que isso pode ser feito na simulação sem que haja mudanças significativas nos resultados.

Com isso, foi possível produzir um gás com composição semelhante à obtida em gaseificadores de arraste e na mesma faixa de temperatura ao se alimentarem carbono, vapor e oxigênio na proporção de 1:0,9-1,4:0,40-0,50 mol, respectivamente, em um “reator de Gibbs”. Seria interessante comparar a proporção de reagentes utilizada na simulação com a proporção utilizada em processos reais; a carência de dados publicados, no entanto, faz com que isso não seja possível.

A simulação possibilitou, portanto, que fosse feita a análise do equilíbrio que se estabelece dentro do reator, avaliando-se os efeitos da pressão, da temperatura e das diferentes proporções de reagentes na composição e vazão de cada componente no gás produzido, bem como seu poder calorífico.

Com base nesses resultados, foram sugeridas medidas para otimizar a produção de gás de síntese de forma a se enquadrar da melhor forma possível na aplicação desejada.

A produção de hidrogênio é favorecida por maiores quantidades de vapor, e pode ser maximizada alimentando-se carbono, vapor e oxigênio na proporção 1:1,1:0,40 mol, respectivamente, bem como reduzindo-se a pressão e a temperatura do sistema. A utilização de reatores com dois estágios também pode aumentar o teor de H₂ no gás por possibilitar a reação de uma parte do combustível com vapor somente.

A produção de monóxido de carbono é favorecida por baixas vazões de vapor e altas de oxigênio, apresentando um máximo alimentando-se carbono, vapor e oxigênio na proporção 1:0,20:0,40 mol, respectivamente. Aumentos na pressão e na temperatura também favorecem sua produção. Essas medidas também resultam no gás com maior poder calorífico.

Para a regulagem da razão H₂/CO para produção de metanol e álcoois ou para síntese de Fischer-Tropsch, a etapa de *shift* de CO se mostrou necessária mesmo com maximização da produção de hidrogênio, e os resultados indicaram que é possível obter-se a relação desejada com apenas um reator de *shift*. A quantidade de vapor

adicional necessária varia entre 0,20 e 0,60 mol por mol de carbono originalmente alimentado no gaseificador, dependendo da aplicação.

A utilização de dados experimentais acerca da cinética da gaseificação de coque de petróleo indicou que o equilíbrio químico simulado se daria dentro de um intervalo aceitável de tempo, e ainda gerou resultados que sugerem uma maior produção de hidrogênio ou metano quando o coque não é totalmente convertido. O ponto de máximo no teor de hidrogênio para conversões de cerca de 35% é um motivador para a realização de novas pesquisas acerca da evolução da composição do gás produzido por gaseificação de coque em função do grau de conversão.

Outras abordagens interessantes seriam o estudo dos diversos modelos de reator, simulados com fluidodinâmica computacional (CFD) e a investigação de catalisadores compatíveis com o coque de petróleo através de modelagem molecular.

À medida que aumenta a aceitação do coque como matéria-prima, novos estudos se tornam cada vez mais importantes para o desenvolvimento da gaseificação, uma tecnologia conhecida há tanto tempo e, entretanto, em constante adaptação.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADLHOCH, Wolfgang *et al.* **High-Temperature Winkler Gasification of Municipal Solid Waste.** In: GASIFICATION TECHNOLOGIES CONFERENCE. São Francisco, 2000.

ALL POWER LABS. **Tools for Power Hacking.** Disponível em <www.allpowerlabs.org/gasification/resources/index.html>. Acesso em: setembro 2008.

ALMEIDA, Marisa; SERRANO, Artur; FRADE, Pedro. **O Coque de Petróleo.** Unidade de Energia e Ambiente do CTCV. Disponível em: <www.anicer.com.br/artigos.htm>. Acesso em: setembro 2008.

ANUÁRIO ANP, Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: setembro de 2008.

BOCKELIE, Mike *et al.* **CFD Modeling for Entrained Flow Gasifiers.** In: GASIFICATION TECHNOLOGIES CONFERENCE. São Francisco, 2002.

BÖGNER, F.; WINTRUP, K. **The Fluidized-Bed Coal Gasification Process (Winkler Type).** In: Handbook of Synfuels Technology. Nova York: McGraw-Hill, 1984. p. 111-125.

BOND, G. C. **Principles of Catalysis.** Londres: Royal Society of Chemistry, 1972. p. 93-102.

BR DISTRIBUIDORA. Portal BR, seção BR na Mídia. Disponível em: <www.br.com.br>. Acesso em: setembro 2008.

BREAULT, Ronald W. **National Energy Technology Laboratory's Advanced Gasification Program.** In: TURKISH-AMERICAN CLEAN ENERGY CONFERENCE. Istambul, 2008.

BRIA, Mauro. **Os Desafios Tecnológicos do Refino de Petróleo no Brasil – Perspectivas Futuras**. Itajubá: Universidade Federal de Itajubá, 2004. Disponível em <www.prh16.unifei.edu.br/downloads/palestra_petrobras2004.ppt>. Acesso em: setembro 2008.

BRITANNICA, Enciclopédia Online. Disponível em <www.britannica.com>. Acesso em: outubro 2008.

BUCHANAN, Thomas L.; KLETT, Michael G.; SCHOFF, Ronald L. **Capital and Operating Cost of Hydrogen Production from Coal Gasification**. Pittsburgh: National Energy Technology Laboratory, 2003.

CCPOWER, Página da empresa japonesa Clean Coal Power na internet. Disponível em: <www.ccpower.co.jp>. Acesso em: setembro 2008.

CHAU, Pao C. **Chemical Plant & Process Design II**. San Diego: University of California, 2008. Disponível em: <maecourses.ucsd.edu/ceng124/notesindex.html>. Acesso em: setembro 2008.

CHEMLIN, Virtual Chemistry Library. Disponível em: <www.chemlin.de/news/dez05/fischer-tropsch-synthesis.htm>. Acesso em: setembro 2008.

COMISSÃO EUROPÉIA DE ENERGIA E TRANSPORTE. **Green Paper – Towards a European Strategy for the Security of Energy Supply**. In: Energy Fórum. Luxemburgo, 2001.

DENN, M.; SHINNAR, R. **Chemical reactor and reaction engineering**. Nova York: Marcel Dekker, 1987. p. 499.

DYNAMIS MECÂNICA APLICADA. Página da empresa, seção Artigos. Disponível em: <www.dynamismecanica.com.br>. Acesso em: setembro 2008.

ERASMUS, H. B.; VAN NIEROP, P. **Sasol: Fifty Years of Growth**. In: IChemE CONFERENCE “GASIFICATION: THE CLEAN CHOICE FOR CARBON MANAGEMENT”. Noordwijk, 2002.

GAALAAS, Trygve; RANDALL, Charlie. Update on Petroleum Coke: a Window of Opportunity?. **Coal Age Magazine**, p. 53-54, abr. 2006.

GASIFICATION. Página da Gasification Technologies Council. Disponível em: <www.gasification.org>. Acesso em: setembro 2008.

GOVAN MBEKI. Página da prefeitura da cidade Govan Mbeki, África do Sul. Disponível em: <www.govanmbeki.gov.za/tourism.htm>. Acesso em: setembro 2008.

GRAY, David; TOMLINSON, Glen. **Opportunities for petroleum coke gasification under tighter sulfur limits for transportation fuels**. In: GASIFICATION TECHNOLOGIES CONFERENCE. São Francisco, 2000.

GTC, Gasification Technologies Council. **Gasification – Redefining Clean Energy, 2008**. Disponível em: <www.gasification.org>. Acesso em: setembro 2008.

HAAS, Frank C.; HESSE, William K. **Method for recovering vanadium from petroleum coke**. Patente 4243639. Estados Unidos, 1981.

HIGMAN, Christopher; VAN DER BURGT, Maarten. **Gasification**. Elsevier, 2003.

HIRSCHFELDER, H.; BUTTKER, B.; STEINER, G. **Concept and Realization of the Schwarze Pumpe ‘Waste to Energy and Chemical Centre’**. In: IChemE CONFERENCE “GASIFICATION TECHNOLOGY IN PRACTICE. Milão, 1997.

HYPROTECH. **Tutorials and Applications – HYSYS 3.1**. Massachusetts: AspenTech, 2002.

HYPROTECH. **Hysys 3.2 User Guide**. Massachusetts: AspenTech, 2003.

KERSTEN, Sascha. **Biomass Gasification in Circulating Fluidized Beds**. Holanda: Universiteit Twente, 2002.

LINDE. Página da empresa alemã Linde. Disponível em: <www.linde-le.com/process_plants/hydrogen_syngas_plants/gas_generation/co_shift_conversion.php>. Acesso em: setembro 2008.

MODELL, Michael; REID, Robert C. **Thermodynamics and its Applications**. Nova Jersey: Prentice-Hall, 1974. p. 408-417.

NAGPAL, Soumitro *et al.* **Simulation of petcoke gasification in slagging moving bed reactors**. Fuel Processing Technology. Elsevier, v. 86, n. 6, March, p. 617-640, 2005.

PENN, Alexander H. **Chemical Engineering Design Fundamentals**. Rice: Rice University, 1998. Disponível em: <<http://www.owl.net.rice.edu/~chbe403/hysys/hysys.html>>. Acesso em: agosto 2008.

PERRY, Robert H.; GREEN, Don W.; MALONEY, James O. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. 7ª ed. Nova York: McGraw-Hill, 1999.

PETROBRAS. Página da empresa. Disponível em: <www.petrobras.com.br>. Acesso em: setembro 2008.

PETROLEUM HPV TESTING GROUP. **Petroleum coke test plan**. Disponível em: <www.petroleumhpv.org/Product_Categories/Petroleum_Coke/Petroleum-Coke.htm>. Acesso em: outubro 2008.

RUDOLF, Paul. **Lurgi Coal Gasification (Moving-Bed Gasifier)**. In: Handbook of Synfuels Technology. Nova York: McGraw-Hill, 1984. p. 127-148.

SMITH, P. V. *et al.* **Operation of the PDSF Transport Gasifier**. In: GASIFICATION TECHNOLOGIES CONFERENCE. São Francisco, 2002.

SOUZA-SANTOS, Marcio L. **Solid Fuels Combustion and Gasification – Modeling, Simulation and Equipment Operation**. Nova York: Marcel Dekker, 2004.

SUPP, Emil. **How to Produce Methanol from Coal**. Berlim: Springer, 1990.

TEGGERS, H.; THEIS, K. A.. **The Rheinbraun High-Temperature Winkler and Hydrogasification Processes**. In: FIRST INTERNATIONAL GAS RESEARCH CONFERENCE. Chigago, 1980.

TWU, Chorng H.; COON, John E.; BLUCK, David. **A Comparison of the Peng-Robinson and Soave-Redlich-Kwong Equations of State Using a New Zero-Pressure-Based Mixing Rule for the Prediction of High Pressure and High Temperature Phase Equilibria**. EUA: Simulation Sciences, 1995.

UHDE. Prospecto da empresa alemã Uhde. Alemanha: Thyssen-Krupp, 2008.

WIKIPEDIA. The Free Encyclopedia, enciclopédia virtual. Disponível em <www.wikipedia.org>. Acesso em: setembro 2008.

ZOU, Jian *et al.* **Modeling reaction kinetics of petroleum coke gasification with CO₂**. Chemical Engineering and Processing. Elsevier, v. 46, n. 7, July, p. 630- 636, 2007.