

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

York Castillo Santiago

**Modelagem computacional do processo de gaseificação de borra de petróleo
visando à geração de energia elétrica utilizando o software Aspen Plus™**

Itajubá, abril de 2020

Dissertação de mestrado	York Castillo Santiago	2020
--------------------------------	-------------------------------	-------------

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

York Castillo Santiago

Modelagem computacional do processo de gaseificação de borra de petróleo visando à geração de energia elétrica utilizando o software Aspen Plus™

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Energia como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências em Engenharia de Energia

Área de Concentração: Sistemas energéticos

Orientador: Prof. Dr. Osvaldo José Venturini

Co-Orientador: Prof. Dr. Diego M. Yepes Maya

Abril de 2020

Itajubá

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
ENGENHARIA DE ENERGIA**

York Castillo Santiago

Modelagem computacional do processo de gaseificação de borra de petróleo visando à geração de energia elétrica utilizando o software Aspen Plus™

Dissertação aprovada por banca examinadora em 25 de maio de 2020, conferindo ao autor o título de *Mestre em Ciências em Engenharia de Energia*.

Banca examinadora:

Prof. Dr. Osvaldo José Venturini (Orientador)

Prof. Dr. Diego Yepes Maya (Co-Orientador)

Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora (UNIFEI)

Dr. Edgardo Olivares Gómez (Biocarvo Indústria e Tecnologia de Briquetes Ltda.)

Itajubá

2020

Dedicatória

A meus pais, Natalia e York por me ensinar que a base de tudo é o trabalho, a honestidade e a constância, a meu irmão Bryan por sempre acreditar em mim, a meus sobrinhos por ser meu motor e a Mirieth pela paciência, amor e apoio durante este tempo fora da Colômbia.

Agradecimentos

Agradeço a meu orientador, o Professor Dr. Osvaldo Venturini, por seu apoio e contribuições ao longo do mestrado, ao meu co-orientador, o Professor Dr. Diego Yepes, pelas contribuições na dissertação, conselhos e amizade, e ao Professor Dr. Electo Silva por permitir a possibilidade de trabalhar no grupo Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída (NEST). Também agradeço ao professor José Carlos Escobar pela amizade, dicas e contribuições para o artigo de biorrefinarias.

Agradeço ao Brasil e ao estado de Minas Gerias por ter me recebido, à Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI) por me oferecer a oportunidade de estudar e aos professores do programa de Química da UNIFEI, Sandro de Andrade e Flavio Soares pela ajuda nas análises da caracterização da borra, assim como também aos técnicos de laboratório de diferentes institutos: João Victor, Érika Carvalho, Thaís Lamoglia, Thaianne Esquierdo e Matheus da Silva. Também agradeço a Humberto Parámo da FAPEPE por ter me ajudado com os processos de compras para o desenvolvimento do projeto e à professora Maristela Vicente da Universidade Federal do Espírito Santo pela ajuda com a análise SARA.

A meus colegas do NEST: Gaylord, Eric, Taís, Aldemar, Martha, Nelson, Christian Martínez, Lays Camila, Lílian, Lidiane, Diego, María Cecilia, Felipe Centeno, Regis e Fernando por sua valiosa amizade e ajuda, graças a eles senti que estava na minha casa. Também agradeço a meus amigos da repi: Porchat, Cava, Bozo, Bixão, Leo, Breno e Michelle por ser minha segunda família.

A Diana Heras e Dilia Jaraba do departamento de pesquisas e aos professores Marley Vanegas, Alberto Albis, Juan Carlos Campos e Guillermo Valencia da Universidad del Atlántico por suas contribuições e sempre estar pendente de minhas atividades no Brasil.

A meus amigos na Colômbia: Amparo, Maria Paula, Miguel Lugo, Dariana, Loraine, Miguel Peña, Pedro, Samir e Kevin, por seu apoio e por nunca se esquecer de minha amizade.

Agradeço à PETROBRAS por disponibilizar as amostras de borra de petróleo, informação e financiamento necessário para a execução do projeto. Finalmente, Agradeço ao doutor Edgardo Olivares por aceitar o convite e avaliar este trabalho, pelas oportunas correções e valiosas contribuições.

Epígrafe

“Se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes”.

Isaac Newton

Resumo

CASTILLO SANTIAGO, Y. (2018), *Modelagem computacional do processo de gaseificação de borra de petróleo visando à geração de energia elétrica utilizando o software Aspen Plus™*, Itajubá, 162 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Energia). Área de concentração: Sistemas energéticos – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

O presente trabalho estuda o processo de gaseificação de borra de petróleo oriundas do processo de refinação e armazenamento de petróleo, por meio de uma modelagem computacional que considera o equilíbrio químico e que cujo objetivo é avaliar a produção de gás de gaseificação e seu potencial uso para a geração de eletricidade. Para tal, foram considerados quatro cenários para a conversão termoquímica da borra, os quais se diferenciam pelo agente de gaseificação (AG) utilizado, sendo ar para o cenário 1 (C1), oxigênio para o cenário 2 (C2), mistura ar/vapor para o cenário 3 (C3) e mistura oxigênio/vapor para o (C4).

Os resultados mostraram que a composição do gás de gaseificação teve o mesmo comportamento para os C1, C2 e C3, sendo que as frações molares de CO e H₂ aumentaram com o incremento da razão de equivalência (RE) até atingir um valor máximo e posteriormente diminuíram. No caso do C4, para todos os valores de razão vapor/borra (VB) analisados o H₂ diminuiu, o CO manteve-se constante e o CH₄ foi quase zero para toda a faixa de RE estudada. Para uma faixa de RE entre 0,25 e 0,45, a produção específica do gás de gaseificação aumentou de 0,81 a 1,15 Nm³/kg borra para o C1, de 0,59 a 0,67 de Nm³/kg borra para o C2 e para as misturas com vapor (C3 e C4) as maiores produções específica do gás foram obtidas para a razão VB de 1,5. Por outro lado, o PCI diminuiu quando a RE aumentou de 0,25 a 0,45, passando de 5,69 a 3,44 MJ/Nm³ para o C1, para o C2 a mudança foi de 8,64 a 6,81 MJ/Nm³, no C3 variou de 4,79 a 3,17 MJ/Nm³ e para o C4 passou de 6,97 a 5,98 MJ/Nm³ (VB=0,5).

Os gases de gaseificação produzidos nos quatro cenários foram alimentados a três acionadores primários (motor de combustão interna, microturbina a gás e ciclo Rankine) visando à geração de energia elétrica. O motor de combustão interna foi o que produziu maiores potências elétricas, sendo possível obter potências na faixa entre 335 e 183 kW quando foi utilizado o gás produzido no C4 com uma VB de 0,5, enquanto que a microturbina a gás tem maiores requerimentos técnicos para ser acionada com gás de gaseificação. Com base nas propriedades do gás de gaseificação, constata-se que a gaseificação da borra de

petróleo poderia ser uma alternativa viável para o tratamento e aproveitamento energético desse resíduo.

Palavras-chaves: Borra de petróleo, Gaseificação, Modelo computacional, equilíbrio químico.

Abstract

CASTILLO SANTIAGO, Y. (2018), *Computational modeling of oily sludge gasification process to generate electrical energy using Aspen Plus™ software*, Itajubá, 162 p. Dissertation (Master in Energy Engineering). Concentration area: Energy systems - Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá.

The present work studies the gasification process of oily sludge from the refining and storage petroleum process, through a computer modeling that considers the chemical equilibrium and whose objective is to evaluate the production of producer gas and its potential use for electricity generation. For this purpose, four scenarios were considered for the thermochemical conversion of oily sludge, which differs in the gasification agent used, being air for scenario 1 (C1), oxygen for scenario 2 (C2), air/steam mixture for scenario 3 (C3) and oxygen/steam mixture for (C4).

The results showed that the composition of the producer gas had the same behavior for C1, C2, and C3, with the molar fractions of CO and H₂ increasing with the increase of equivalence ratio (ER) until reaching a maximum value and then decreased. In the case of C4 for all steam to oily sludge ratio (SOR) values analyzed, H₂ decreased, CO remained constant and CH₄ was almost zero for the whole range of RE studied. For a range of ER between 0.25 and 0.45, the producer gas yield increased from 0.81 to 1.15 Nm³/kg oily sludge for C1, from 0.59 to 0.67 Nm³/kg oily sludge for C2 and for mixtures with steam (C3 and C4) the highest yields were obtained for the SOR of 1.5. Meanwhile, the lower heating value (LHV) decreased when the ER increased from 0.25 to 0.45, from 5.69 to 3.44 MJ/Nm³ for C1, for C2 the change was from 8.64 to 6.81 MJ/Nm³, in C3 varied from 4.79 to 3.17 MJ/Nm³ and for C4 from 6.97 to 5.98 MJ/Nm³ (SOR=0.5).

The producer gases obtained in the four scenarios were fed to three prime movers (internal combustion engine, gas microturbine, and steam cycle) for electric generation. The internal combustion engine was the one that produced the highest electric power, being possible to obtain powers in the range between 335 and 183 kW when the producer gas obtained in the C4 with a SOR of 0.5 was used, while the gas microturbine has higher technical requirements to be operated with producer gas. Based on the properties of the producer gas, it is verified that oily sludge gasification could be a viable alternative for the treatment and energetic use of this residue.

Keywords: Oily Sludge, Gasification, Computational model, Chemical equilibrium.

Lista de figuras

Figura 1.1. Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.	22
Figura 2.1. Borra de petróleo: A) CAP, B) óleo combustível.	27
Figura 2.2. Principais métodos de tratamento para a borra de petróleo.	28
Figura 2.3. Esquema da instalação para a pirólise catalítica de borra de petróleo.	29
Figura 2.4. Esquema do processo de centrifugação.....	31
Figura 2.5. Diagrama do processo de extração por solvente: 1. coluna do reator; 2. sistema de destilação; 3. tanque de reciclagem de solvente; 4. compressor e sistema de refrigeração.....	33
Figura 2.6. Sistema de tratamento ultrassônico.	35
Figura 2.7. Gaseificador leito fluidizado: A) borbulhante, B) circulante.....	38
Figura 2.8. Gaseificador de leito fixo: A) contracorrente B) co-corrente.	39
Figura 2.9. Arquitetura de RNA para prever os quatro principais compostos do gás de gaseificação em gaseificadores de leito fixo.	48
Figura 3.1. Diagrama do sistema de gaseificação.	56
Figura 3.2. Estimativa dos principais tipos de borras geradas na REGAP.....	57
Figura 3.3. Diagrama do processo de gaseificação de borra de petróleo.	63
Figura 3.4. Esquema geral do ciclo Rankine convencional.....	70
Figura 3.5. Representação esquemática do ciclo Rankine convencional	73
Figura 3.6. Esquema da microturbina a gás modelada.	77
Figura 3.7. Curva característica do compressor.	79
Figura 3.8. Diagrama pressão-volume do MCI. Fonte: (SARKAR, 2015).....	82
Figura 3.9. Esquema do modelo do MCI.	84
Figura 4.1. Curva de viscosidade da borra de petróleo.	89
Figura 4.2. Difratograma de raios X da borra de petróleo.....	91
Figura 4.3. Fases identificadas na borra de petróleo.	91
Figura 4.4. Validação do modelo considerando o trabalho de Ashizawa et al. (2005)	95
Figura 4.5. Efeito da RE na temperatura de gaseificação para os C1 e C2.	96
Figura 4.6. Efeito da RE na temperatura de gaseificação para o C3.	97
Figura 4.7. Efeito da RE na temperatura de gaseificação para o C4.	98
Figura 4.8. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C1.....	99
Figura 4.9. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C2.....	100
Figura 4.10. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C3 (VB=0,5).	101
Figura 4.11. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C3 (VB=1,0).	101

Figura 4.12. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C3 (VB=1,5).	102
Figura 4.13. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C4 (VB=0,5).	103
Figura 4.14. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C4 (VB=1,0).	103
Figura 4.15. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C4 (VB=1,5).	103
Figura 4.16. Efeito da RE no PCI do gás de gaseificação para os C1 e C2.	104
Figura 4.17. Efeito da RE no PCI do gás de gaseificação para o C3.	105
Figura 4.18. Efeito da RE no PCI do gás de gaseificação para o C4.	106
Figura 4.19. Efeito da RE na produção específica do gás de gaseificação para os C1 e C2. .	107
Figura 4.20. Efeito da RE na produção específica do gás de gaseificação para o C3.	107
Figura 4.21. Efeito da RE na produção específica do gás de gaseificação para o C4.	108
Figura 4.22. Efeito da RE na eficiência a frio para os C1 e C2.....	109
Figura 4.23. Efeito da RE na eficiência a frio para o C3.....	110
Figura 4.24. Efeito da RE na eficiência a frio para o C4.....	110
Figura 4.25. Efeito da RE na eficiência a quente para os C1 e C2.....	111
Figura 4.26. Efeito da RE na eficiência a quente para o C3.....	111
Figura 4.27. Efeito da RE na eficiência a quente para o C4.....	112
Figura 4.28. Potência elétrica produzida considerando os gases dos C1 e C2.....	113
Figura 4.29. Eficiência líquida do ciclo Rankine considerando os gases dos C1 e C2.	114
Figura 4.30. Eficiência da caldeira considerando os gases dos C1 e C2.....	115
Figura 4.31. Produção de vapor na caldeira considerando os gases dos C1 e C2.	115
Figura 4.32. Potência elétrica produzida considerando o gás do C3.....	116
Figura 4.33. Eficiência líquida do ciclo Rankine considerando o gás do C3.....	116
Figura 4.34. Eficiência da caldeira considerando o gás do C3.....	117
Figura 4.35. Produção de vapor na caldeira considerando o gás do C3.....	117
Figura 4.36. Potência elétrica produzida considerando o gás do C4.....	118
Figura 4.37. Eficiência líquida do ciclo Rankine considerando o gás do C4.....	119
Figura 4.38. Eficiência da caldeira considerando o gás do C4.....	120
Figura 4.39. Produção de vapor na caldeira considerando o gás do C4.....	120
Figura 4.40. Potência elétrica produzida considerando os gases dos C1 e C2.....	121
Figura 4.41. Eficiência líquida da microturbina a gás considerando os gases dos C1 e C2..	122
Figura 4.42. Relação de expansão ao se usar os gases do C1 e C2.	123
Figura 4.43. Relação de pressão ao se usar os gases do C1 e C2 na microturbina.....	123
Figura 4.44. RPM no compressor ao se usar os gases do C1 e C2 na microturbina.	124
Figura 4.45. Eficiência do compressor ao se usar os gases do C1 e C2 na microturbina.....	124

Figura 4.46. Temperatura na saída da câmara de combustão ao usar gases do C1 e C2.....	125
Figura 4.47. Efetividade do regenerador ao usar os gases do C1 e C2.	125
Figura 4.48. Vazão de ar no compressor ao usar os gases do C1 e C2 na microturbina.	126
Figura 4.49. Consumo específico de combustível na microturbina para C1 e C2.	126
Figura 4.50. Potência elétrica produzida considerando o gás do C3.....	127
Figura 4.51. Eficiência líquida da microturbina a gás considerando o gás do C3.	127
Figura 4.52. Relação de expansão ao se usar os gases do C3.....	128
Figura 4.53. Relação de pressão ao se usar os gases do C3 na microturbina	129
Figura 4.54. RPM no compressor ao se usar os gases do C3 na microturbina.....	129
Figura 4.55. Eficiência do compressor ao se usar os gases do C3 na microturbina.	130
Figura 4.56. Temperatura na saída da câmara de combustão ao usar os gases do C3.....	130
Figura 4.57. Efetividade do regenerador ao usar os gases do C3.....	131
Figura 4.58. Vazão de ar no compressor ao usar os gases do C3 na microturbina.	131
Figura 4.59. Consumo específico de combustível na microturbina para C3.....	132
Figura 4.60. <i>Derating</i> na microturbina ao se utilizar os gases do C1 e C2.	132
Figura 4.61. <i>Derating</i> na microturbina ao se utilizar os gases do C3.	133
Figura 4.62. Porcentagem de carga do MCI ao se usar os gases do C1 e C2.....	134
Figura 4.63. Potência elétrica produzida considerando os gases dos C1 e C2.....	134
Figura 4.64. Eficiência do MCI considerando os gases dos C1 e C2.....	135
Figura 4.65. Consumo específico de combustível no MCI para os gases C1 e C2.	136
Figura 4.66. Porcentagem de carga do MCI ao se usar os gases do C3	136
Figura 4.67. Potência produzida considerando o gás do C3.....	137
Figura 4.68. Eficiência do MCI considerando o gás do C3.....	138
Figura 4.69. Consumo específico de combustível no MCI para o gás C3.	138
Figura 4.70. Porcentagem de carga do MCI ao se usar os gases do C4	139
Figura 4.71. Potência produzida considerando o gás do C4.....	139
Figura 4.72. Eficiência do MCI considerando o gás do C4.....	140
Figura 4.73. Consumo específico de combustível no MCI para o gás C4.	140
Figura 4.74. <i>Derating</i> no MCI ao se utilizar os gases do C1 e C2.....	141
Figura 4.75. <i>Derating</i> no MCI ao se utilizar os gases do C3	141
Figura 4.76. <i>Derating</i> no MCI ao se utilizar os gases do C4	142
Figura 4.77. Potência gerada pelos acionadores primários simulados.	143

Lista de tabelas

Tabela 2.1. Tipos de borra de petróleo e as fontes primárias	26
Tabela 2.2. Resultados da gaseificação de borra de petróleo e óleos pesados.	41
Tabela 2.3. Resultados modelagem de gaseificação de óleos pesados e borras.....	52
Tabela 3.1. Compostos químicos utilizados no modelo.	57
Tabela 3.2. Blocos utilizados no modelo desenvolvido.	64
Tabela 3.3. Reações químicas consideradas no processo de gaseificação.	66
Tabela 3.4. Parâmetros do ciclo Rankine.	73
Tabela 3.5. Desempenho a carga total e condições ISO usando gás natural.	77
Tabela 3.6. Parâmetros para operação da microturbina no ponto de projeto.	79
Tabela 3.7. Propriedades de combustíveis gasosos reportados por Capstone (2014).	80
Tabela 3.8. Parâmetros do MCI modelo SFGLD 180.	84
Tabela 4.1. Cenários considerados para o modelo computacional.....	86
Tabela 4.2. Composição elementar da borra de petróleo em base de trabalho.....	87
Tabela 4.3. Composição imediata da borra de petróleo em base de trabalho.....	87
Tabela 4.4. Análise imediata e elementar da borra consideradas no modelo.....	87
Tabela 4.5. Metais presente na borra de petróleo em base de trabalho.	88
Tabela 4.6. Poder calorífico superior e inferior da borra de petróleo.....	88
Tabela 4.7. Frações de saturados, resinas e polares da borra em base de trabalho.	89
Tabela 4.8. Minerais identificados na amostra de borra de petróleo.	90
Tabela 4.9. Elementos químicos presentes nas cinzas da borra em base de trabalho.	92
Tabela 4.10. Cálculo do número de moles na borra de petróleo em base seca.	93
Tabela 4.11. Cálculo dos coeficientes estequiométricos.	93
Tabela 4.12. Propriedades do Orimulsion™.....	94
Tabela 4.13. Comparativo entre os resultados dos modelos e o trabalho experimental.....	95
Tabela 4.14. Comparação entre temperaturas de gaseificação de derivados de petróleo.....	98
Tabela 4.15. Frações molares para o C4.....	102
Tabela 4.16. Composições de gases obtido na gaseificação de borra.	104
Tabela 4.17. Comparação entre os valores de PCI de gás de gaseificação.	106
Tabela 4.18. Comparação entre valores de produção específica do gás de gaseificação.	108
Tabela 4.19. Comparação entre valores de eficiência a frio da gaseificação de borra.	112
Tabela 4.20. Comparação entre valores de eficiência a quente da gaseificação de borra.	112
Tabela 4.21. Eficiências da caldeira e ciclo utilizando os gases obtidos no C1 e C2.	114

Tabela 4.22. Eficiências da caldeira e ciclo utilizando os gases obtidos no C3.....	117
Tabela 4.23. Eficiências da caldeira e ciclo utilizando os gases obtidos no C4.....	119
Tabela 4.24. Variação da razão ar/combustível ao utilizar os gases obtidos no C1 e C2.	135
Tabela 4.25. Variação da razão ar/combustível ao utilizar os gases obtidos no C3.....	137
Tabela 4.26. Variação da razão ar/combustível ao utilizar os gases obtidos no C4.....	140
Tabela 4.27. Resultados dos acionadores com viabilidade técnica.	142
Tabela A.1. Variáveis utilizadas na rotina para o reator R-101.	147
Tabela B.2. Coeficientes para o cálculo da Cp para o gás de gaseificação.	148

Lista de abreviaturas e siglas

AG	Agente de gaseificação
C1	Cenário 1, utiliza ar como agente de gaseificação
C2	Cenário 2, utiliza oxigênio como agente de gaseificação
C3	Cenário 3, utiliza misturas ar/vapor como agente de gaseificação
C4	Cenário 4, utiliza misturas oxigênio/vapor como agente de gaseificação
C_p	Calor específico a pressão constante
EPA	Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos
G^t	Energia livre de Gibbs de um sistema (kJ/kmol)
h	Entalpia (kJ/kg)
K	Constante de equilíbrio
\dot{m}_A	Vazão mássica de ar (kg/h)
\dot{m}_B	Vazão mássica de borra (kg/h)
\dot{m}_O	Vazão mássica de oxigênio (kg/h)
m	Massa (kg)
M	Massa molecular (kg/kmol)
MCI	Motor de combustão interna
n	Número de moles (kmol)
\dot{n}	Vazão molar (kmol/h)
NEST	Núcleo de Excelência em Geração Termelétrica e Distribuída
PCI	Poder Calorífico Inferior (MJ/kg)
PCS	Poder Calorífico Superior (MJ/kg)
R	Constante universal dos gases ideais (8,314 kJ/kmol K)
RE	Razão de equivalência
SARA	Saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
T	Temperatura absoluta (K)
VB	Razão mássica de Vapor/Borra (kg vapor/kg borra)
y	Fração molar
ΔG_{rxn}	Variação de energia livre de Gibbs (kJ/kmol)

Sumário

1	Introdução.....	18
1.1	Considerações iniciais	18
1.2	Objetivos.....	20
1.3	Estrutura da dissertação	20
1.4	Metodologia da pesquisa	21
2	Fundamentação teórica.....	23
2.1	Indústria de petróleo	23
2.2	Geração de resíduos de petróleo	24
2.2.1	Borra de petróleo	25
2.3	Tecnologias para o tratamento de borras de petróleo	27
2.3.1	Tratamento por pirólise	28
2.3.2	Tratamento por centrifugação.....	31
2.3.3	Tratamento por extração com solvente.....	32
2.3.4	Tratamento por surfactantes	33
2.3.5	Tratamento por irradiação ultrassônica	35
2.3.6	Tratamento por incineração.....	36
2.3.7	Tratamento por gaseificação	37
2.4	Modelagem do processo de gaseificação	42
2.4.1	Modelos de equilíbrio.....	42
2.4.2	Modelos cinéticos.....	44
2.4.3	Modelos CFD	46
2.4.4	Modelos de Redes Neurais Artificiais	48
2.4.5	Trabalhos de modelagem com derivados de petróleo	49
3	Modelagem do processo de gaseificação de borra e dos acionadores primários	53
3.1	Descrição do software utilizado para modelar a gaseificação.....	53
3.1.1	Equação de estado selecionada.....	54

3.2	Considerações iniciais do modelo de gaseificação.....	55
3.2.1	Alimentação da borra de petróleo	56
3.2.2	Alimentação dos agentes de gaseificação	58
3.3	Caracterização da borra de petróleo	59
3.3.1	Análise elementar	59
3.3.2	Análise imediata	59
3.3.3	Poder calorífico superior	60
3.3.4	Viscosidade	60
3.3.5	Absorção atômica	60
3.3.6	Análise SARA	60
3.3.7	Difração de raios X.....	61
3.3.8	Fluorescência de raios X	62
3.4	Componentes da simulação do processo de gaseificação.....	62
3.4.1	Pirólise.....	65
3.4.2	Oxidação.....	65
3.4.3	Redução	65
3.4.4	Tratamento do gás de gaseificação.....	65
3.4.5	Reações químicas envolvidas no processo de gaseificação	66
3.5	Equacionamento considerado no modelo de gaseificação	66
3.6	Tecnologias para geração de eletricidade a partir do gás de gaseificação e modelagem.....	69
3.6.1	Ciclo Rankine	70
3.6.2	Microturbina a gás	74
3.6.3	Motor de combustão interna.....	81
4	Análise de resultados.....	86
4.1	Caracterização da borra de petróleo	86
4.1.1	Análise elementar	86

4.1.2	Análise imediata	87
4.1.3	Espectroscopia de absorção atômica para análise de metais	88
4.1.4	Poder calorífico inferior e superior.....	88
4.1.5	Viscosidade	88
4.1.6	Análise SARA	89
4.1.7	Difração de raios X.....	90
4.1.8	Fluorescência de raios X	92
4.2	Cálculo estequiométrico da razão AG/borra	93
4.3	Validação do modelo de gaseificação	94
4.4	Efeito dos AG sobre a temperatura de gaseificação	96
4.5	Efeito dos AG sobre a composição do gás de gaseificação.....	99
4.6	Efeito dos AG sobre o PCI do gás de gaseificação	104
4.7	Efeito dos AG sobre a produção específica do gás de gaseificação	106
4.8	Efeito dos AG sobre a eficiência de gaseificação.....	108
4.9	Geração de energia elétrica utilizando ciclo Rankine	113
4.10	Geração de energia elétrica utilizando microturbina a gás	120
4.11	Geração de energia elétrica utilizando MCI	133
4.12	Síntese dos resultados de geração de eletricidade	142
5	Conclusões	144
	Recomendações para trabalhos futuros	146
Apêndice A -	Rotina Fortran para o reator R-101	147
Apêndice B -	Cálculo do calor específico molar do gás de gaseificação	148
	Referências	149
	Anexo A - Publicações decorrentes da dissertação	161
	Anexo B - Publicações decorrentes do mestrado	162

1 Introdução

1.1 Considerações iniciais

Várias das atividades desenvolvidas na indústria do petróleo, como perfuração, produção, refino, transporte, processamento e distribuição, criam quantidades consideráveis de resíduos perigosos como, por exemplo, a borra de petróleo (DA SILVA et al., 2012). Esta última tem recebido atenção crescente nos últimos anos devido à alta concentração de hidrocarbonetos e outros componentes recalcitrantes (YAN et al., 2012).

Estima-se que mais de 60 milhões de toneladas de borra de petróleo são geradas a cada ano no mundo e o total dessa produção continua aumentando como resultado da demanda crescente de derivados de petróleo (CHENG et al., 2016).

Geralmente a borra é coletada em reservatórios de petróleo bruto, tanques de produtos de refinaria, dessalinizadores e em outros locais durante a produção e processamento de petróleo.

A borra de petróleo é reconhecida como um resíduo perigoso em muitos países, pois o descarte inadequado ou o tratamento insuficiente da mesma pode representar sérias ameaças ao meio ambiente e à saúde humana (DA ROCHA et al., 2010).

Uma variedade de métodos físico-químicos, biológicos e térmicos para o tratamento de borra, tais como: centrifugação, extração por solvente, uso de surfactantes, liquefação por micro-ondas, tratamento com ultrassom, incineração, pirólise, gaseificação e, em alguns casos, biodegradação com uso de materiais microbianos e biodegradáveis têm sido desenvolvidos (HU et al., 2013). No entanto, a eficiência dos sistemas de tratamento químico e biológico de borra de petróleo é afetada pela formação de emulsões estáveis de óleo-água, o que leva a um aumento no investimento e no custo operacional em comparação com os tratamentos térmicos (AL-FUTAISI et al., 2007). Assim, os processos térmicos como a pirólise e a gaseificação tornaram-se métodos promissores para o tratamento da borra, onde é esperado que a produção significativa de gases combustíveis e líquidos com alto teor de hidrocarbonetos tenham características físico-químicas comparáveis a destilados de óleo pesado (FONTS et al., 2012).

A gaseificação pode ser considerada uma tecnologia promissora para a conversão termoquímica dos resíduos da indústria do petróleo, pois é um processo com um impacto ambiental mínimo e permite produzir um gás (denominado nesta dissertação como gás de gaseificação) rico em H_2 e CO (SANSANIWAL et al., 2017). O gás de gaseificação tem diferentes potenciais aplicações como a produção de combustíveis líquidos através da síntese

de Fischer-Tropsch, geração de energia elétrica, bem como no processo de hidrodesulfurização de óleo diesel pelo teor de H_2 , contribuindo no desempenho ambiental e energético de refinarias de petróleo.

É importante ressaltar que a composição do gás de gaseificação depende das propriedades físico-químicas do resíduo a gaseificar, das condições de operação e do projeto do gaseificador, bem como do agente de gaseificação (AG), entre os quais estão ar, vapor, oxigênio ou misturas deles (VALDERRAMA RIOS et al., 2018). Essas condições de operação devem ser analisadas antes de colocar em funcionamento o gaseificador, sendo requerido o desenvolvimento de modelos. Portanto, a modelagem da gaseificação poderá fornecer uma orientação sobre a configuração do processo, variáveis de entrada e condições de operação.

Uma modelagem pode fornecer uma orientação qualitativa da influência do projeto e dos parâmetros operacionais de um gaseificador sobre o produto obtido. Os modelos podem ainda ajudar no projeto de gaseificadores, fornecendo informações sobre condições extremas de operação (alta temperatura, alta pressão), nas quais testes experimentais são difíceis de serem executados, identificando condições potencialmente perigosas, bem como encontrando condições operacionais ideais (BASU, 2013).

Considerando o panorama econômico que atualmente afeta o mercado energético brasileiro e internacional, o setor petrolífero está obrigado a buscar alternativas de valor agregado a seus resíduos, as quais permitam simultaneamente uma maior produtividade, reduzindo assim os custos operacionais da cadeia produtiva. Essas alternativas requerem algumas fases antes de sua implementação, que incorporam o desenvolvimento de modelos, simulações de condições de operação e experimentação em nível laboratorial para validar os resultados.

Com base na discussão anterior, o objetivo do presente estudo é desenvolver um modelo do processo de gaseificação de borra para a obtenção de um gás com especificações para gerar energética elétrica, utilizando os dados da caracterização físico-química da borra de petróleo. Será analisada em detalhe cada uma das etapas do processo de gaseificação e o comportamento de diferentes acionadores primários que utilizam o gás de gaseificação produzido.

Por fim, espera-se que os resultados da presente pesquisa venham a ser utilizados como referência para dimensionar o processo de gaseificação de borra de petróleo a nível industrial, fornecendo condições operacionais e variáveis de projeto que garantam viabilidade técnica e econômica.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo Geral

Desenvolver e validar um modelo computacional para o processo de gaseificação de borra de petróleo utilizando o software Aspen Plus™, o qual permita avaliar o potencial de produção de um gás de gaseificação a ser utilizado para a geração de eletricidade.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Realizar uma revisão bibliográfica do estado da arte das tecnologias empregadas para o tratamento de borra de petróleo.
- Determinar as características físico-químicas da borra de petróleo derivada do processo de refino.
- Desenvolver um modelo que permita avaliar o desempenho do processo de gaseificação de borra de petróleo para diferentes condições de operação e agentes de gaseificação, utilizando dados da caracterização realizada.
- Validar o modelo desenvolvido com os resultados de testes experimentais de gaseificação reportados na literatura.
- Avaliar o potencial de utilização do gás de gaseificação para a geração de energia elétrica, simulando acionadores primários e analisando a viabilidade no processo.

1.3 Estrutura da dissertação

A dissertação está composta por cinco capítulos, sendo que o capítulo 1 contém as considerações iniciais, o alcance da pesquisa e os objetivos a serem desenvolvidos na dissertação. Posteriormente, o capítulo 2 apresenta a fundamentação teórica onde serão abordados temas como: indústria do petróleo e geração de resíduos, tratamentos para a borra de petróleo com destaque para a gaseificação, bem como uma revisão dos diferentes tipos de modelos de gaseificação. O capítulo 3 refere-se à descrição da modelagem e simulação do processo de gaseificação e de geração de eletricidade utilizando o gás de gaseificação produzido. No capítulo 4 é apresentada a caracterização físico-química da borra que será utilizada como parâmetro de entrada do modelo, o cálculo das razões estequiométricas dos agentes de gaseificação e os resultados da simulação dos cenários considerados no Aspen Plus™, indicando a influência da temperatura e dos agentes de gaseificação sobre o gás de gaseificação. Ainda nesse capítulo é apresentada a validação do modelo com base em testes

experimentais e/ou da literatura, bem como a avaliação do desempenho de diferentes acionadores primários operando com o gás de gaseificação, o qual permite determinar o potencial de geração de energia elétrica. Finalmente, o capítulo 5 apresenta as principais conclusões desta pesquisa e algumas sugestões para trabalhos futuros.

1.4 Metodologia da pesquisa

A Figura 1.1 mostra o fluxograma da metodologia utilizada para esta pesquisa, a qual é detalhada a seguir:

- Revisão bibliográfica do estado da arte das tecnologias empregadas para o tratamento de borra de petróleo, visando identificar suas respectivas faixas de aplicação, em função das características e disponibilidade da borra. Os tratamentos térmicos para a borra de petróleo serão particularmente explorados em profundidade nesta etapa.
- Seleção da tecnologia mais adequada para a conversão termoquímica da borra de petróleo, visando à produção de gás de gaseificação rico em monóxido de carbono (CO), metano (CH₄) e hidrogênio (H₂).
- Caracterização físico-química da borra de petróleo através de análise elementar, análise imediata, análise de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos (SARA), poder calorífico superior, determinação de viscosidade e o teor de metais, para assim determinar os parâmetros de entrada do modelo.
- Modelagem do processo de gaseificação da borra de petróleo utilizando a ferramenta computacional Aspen Plus™ v.11.0, levando em consideração um modelo de equilíbrio que permita estudar a conversão termoquímica desse resíduo, considerando o conceito de minimização de energia livre de Gibbs. Serão avaliadas diversas condições de operação para o processo da gaseificação de borra, variando parâmetros como: razão de equivalência, razão vapor/borra e temperatura de gaseificação, com o objetivo de obter um gás de gaseificação rico em CO, H₂ e CH₄.
- Validação do modelo computacional com base em dados experimentais de gaseificação reportados na literatura.
- Avaliar o potencial de geração de energia elétrica a partir do gás de gaseificação obtido da gaseificação de borra, utilizando diferentes acionadores primários.

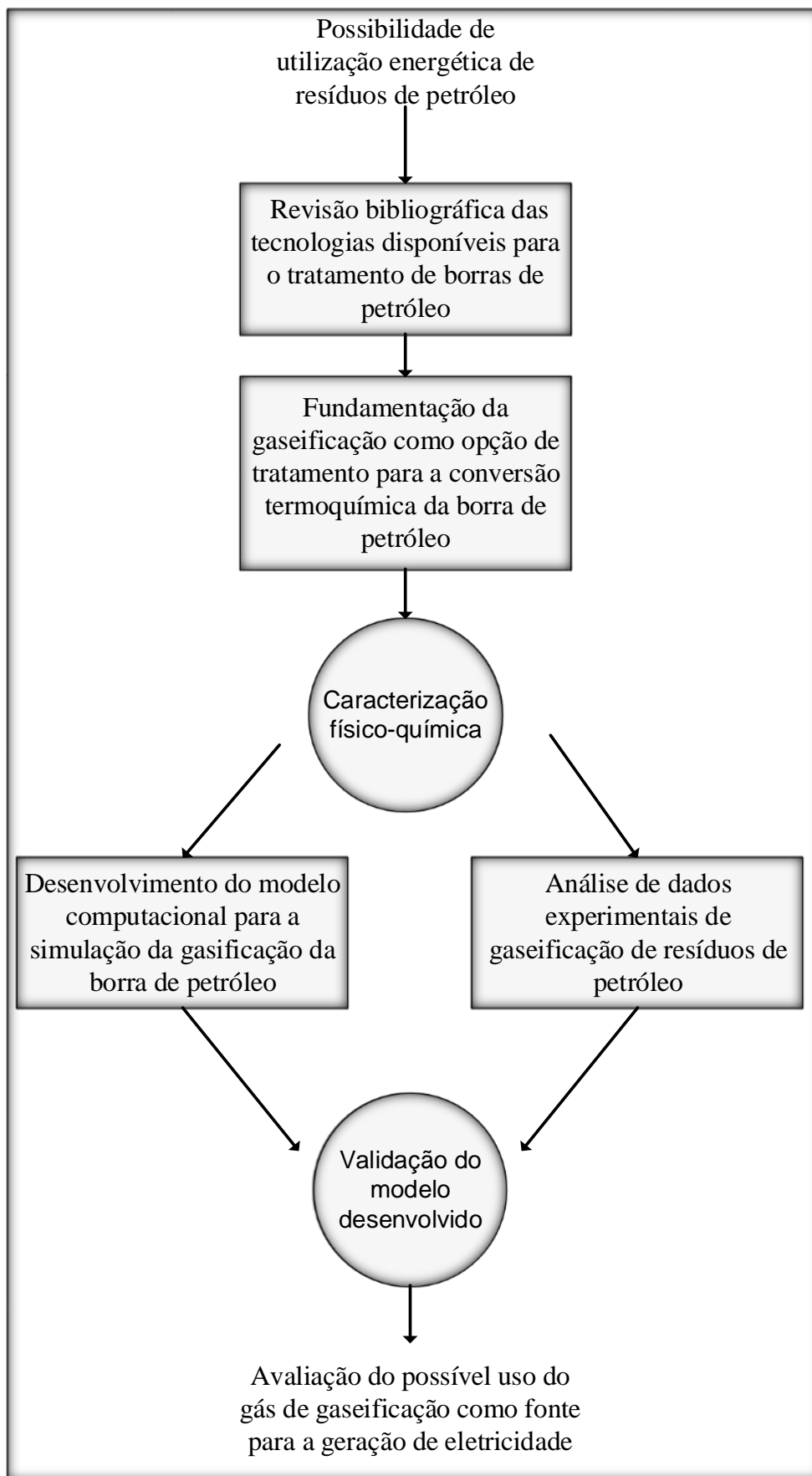


Figura 1.1. Fluxograma da metodologia utilizada na pesquisa.

2 Fundamentação teórica

2.1 Indústria de petróleo

A palavra "petróleo" significa "óleo de rocha" e é derivada das palavras latinas *petra* (rocha) e *oleum* (óleo). Jafarinejad (2016a) define o petróleo como uma mistura de hidrocarbonetos naturais que podem existir em qualquer estado, dependendo das condições de pressão e temperatura submetidas, e que pode ser produzido a partir de reservatórios em forma líquida (petróleo bruto) ou gasosa (gás natural), dependendo do estado da mistura de hidrocarbonetos.

O petróleo bruto contém aproximadamente 10-14% em peso de hidrogênio, 83-87% em peso de carbono, 0,05-1,5% em peso de oxigênio, 0,05-6,0% em peso de enxofre, 0,1-2,0% em peso de nitrogênio. Ademais, metais como vanádio, níquel, ferro e cobre são algumas das impurezas encontradas no mesmo (VISWANATHAN, 2016). Por outro lado, o petróleo não é um material uniforme e sua composição molecular varia muito com a localização da formação do óleo, idade do campo de petróleo e profundidade do reservatório.

Geralmente este combustível fóssil pode ser classificado em função da gravidade específica e do teor de enxofre. Petróleo bruto com teores de enxofre menores do que 0,5% e maiores que 0,5% são chamados de doces e ácidos, respectivamente (DEMIRBAS et al., 2015).

As escalas de gravidade comumente usadas são a desenvolvida pela *American Petroleum Institute* (API) e os graus de Baumé. A classificação dos graus API pode ser definida como segue (CORREA PABÓN et al., 2019):

- Petróleo bruto leve: °API > 31,1
- Petróleo bruto médio: °API entre 22,3 e 31,1
- Petróleo bruto pesado: °API entre 22,3 e 10,0
- Petróleo bruto extrapesado: °API < 10,0

A classificação API é a mais utilizada pela indústria do petróleo, pois através dessa é possível estimar parâmetros relacionados à produção, refinamento, distribuição, preço e toxicidade dos óleos. Petróleos brutos com um alto API (óleos leves) são desejáveis pela indústria, pois contêm maior porcentagem de hidrocarbonetos que podem ser recuperados por destilação simples, sendo os mais fáceis e baratos de produzir, mas são considerados os mais tóxicos (SANTOS et al., 2014).

A indústria do petróleo inclui os processos globais de exploração, extração, refino, transporte e comercialização de produtos petrolíferos e geralmente está dividida em três componentes principais: *upstream*, *midstream* e *downstream* (JAFARINEJAD, 2016b). As atividades *upstream* geralmente incluem exploração, desenvolvimento e produção de petróleo bruto e gás natural. O segmento *midstream* engloba instalações e processos que se situam entre os segmentos *upstream* e *downstream*. As atividades *midstream* podem incluir processamento, armazenamento e transporte de petróleo bruto e gás natural. O transporte é uma parte importante das atividades *midstream* e pode incluir o uso de dutos, frotas de caminhões, navios-tanque e vagões. Finalmente, os processos *downstream* incluem processamento, marketing e distribuição de hidrocarbonetos (WRIGHT, 2017).

2.2 Geração de resíduos de petróleo

As refinarias e usinas petroquímicas gerenciam enormes quantidades de matérias-primas e produtos e, ao mesmo tempo, são consumidores intensivos de energia e água para seu funcionamento (SUN et al., 2018). Em seus processos de produção de hidrocarbonetos, as refinarias e usinas petroquímicas geram emissões para o ar, para a água e o para o solo.

As emissões de poluentes atmosféricos provêm de todas as etapas da indústria de petróleo e gás, incluindo mineração, refinação, armazenamento, transporte entre diferentes instalações de armazenamento e reabastecimento. Os compostos orgânicos voláteis (COVs), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs), óxidos de nitrogênio (NO_x), dióxido de enxofre (SO_2), material particulado (MP) e CH_4 , são considerados contaminantes comuns das emissões do setor petróleo-gás, sendo que o CH_4 tem um potencial de aquecimento global 25 vezes maior que o dióxido de carbono (CO_2) (USEPA, 2015). A dispersão destes poluentes no ambiente prejudica a saúde humana, como por exemplo, alguns COVs como benzeno, etil-benzeno e n-hexano podem causar câncer (XU e CHEN, 2016).

A quantidade de águas residuais geradas e suas características dependem da configuração da refinaria de petróleo. Estima-se que aproximadamente entre 3,5 e 5,0 m^3 de águas residuais são geradas por tonelada de petróleo refinado (BERNÉ e CORDONNIE, 1995). Segundo Moran (2018) esses efluentes contêm níveis de matéria orgânica, ou seja, demanda bioquímica de oxigênio e demanda química de oxigênio de aproximadamente 150 a 250 mg/l e 300 a 600 mg/l, respectivamente; níveis de fenol de 20 a 200 mg/l, níveis de óleo de 100 a 300 mg/l na água do dessalinizador e de até 5000 mg/l no fundo de tanques, níveis de benzeno de 1 a 100 mg/l, níveis de benzo(a)pireno de 1 a 100 mg/l, níveis de cromo de 0,1 a 100 mg/l

e de 0,2 a 10 mg/l de chumbo, e outros poluentes. As refinarias também geram de 3 a 5 kg de resíduos sólidos por tonelada de petróleo bruto processado, 80% dos quais podem ser considerados perigosos devido à presença de compostos orgânicos tóxicos e metais pesados.

Geralmente, os resíduos sólidos das refinarias incluem três categorias de materiais: (1) borras de petróleo; (2) outros resíduos que incluem resíduos semi-líquidos ou sólidos diversos, por exemplo, solo contaminado, catalisadores irradiados de processos de conversão, resíduos oleosos, cinzas de incineradores, produtos cáusticos usados, argila usada, produtos químicos usados, alcatrão ácido; (3) resíduos não refinados, por exemplo, domésticos, de demolição e construção. Vários fatores como as propriedades do petróleo bruto (densidade e viscosidade), esquema de processamento de refinaria, método de armazenamento de óleo e, o mais importante, a capacidade de refino, podem afetar a quantidade de borra gerada pelos processos de refino de petróleo (JAFARINEJAD, 2016a).

2.2.1 Borra de petróleo

Em geral, a borra de petróleo é um resíduo recalcitrante, com um pH em uma faixa entre 6,5 e 7,5, e caracterizado como uma emulsão estável de água, sólidos, hidrocarbonetos de petróleo (HCPs) e metais (HU et al., 2013). A estabilidade das emulsões água/óleo depende principalmente de uma camada protetora que impede que as gotículas de água se aglutinem. Este filme interfacial é composto por muitos emulsionantes naturais, tais como alguns constituintes de HCPs (por exemplo, asfaltenos e resinas), sólidos finos, ácidos orgânicos solúveis em óleo e outros materiais finamente divididos (KRALOVA et al., 2011). A borra também contém hidrocarbonetos parafínicos com doze até dezessete carbonos (C12 – C17), os quais não são tóxicos, mas que contribuem com a solidificação sob certas condições (REDDY et al., 2011).

Os HCPs e outros compostos orgânicos na borra de petróleo podem ser classificados em quatro frações que incluem aos compostos da análise SARA, cujos teores totais podem variar de 5,0 a 86,2% em peso, enquanto o teor de água e sólidos para as borras de resíduos de processos varia de 30 a 85% em peso e de 5 a 46% em peso, respectivamente (MARTÍNEZ GONZÁLEZ et al., 2018). Ademais, a borra de petróleo está composta de 40 a 52% de alcanos, 8 a 10% de asfaltenos e 7,0 a 22,4% de resinas (HU et al., 2013). Os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos geralmente respondem por até 75% dos HCPs na borra de petróleo, seus compostos mais comuns incluem alcanos, cicloalcanos, benzeno, tolueno, xilenos, naftaleno, fenóis e vários hidrocarbonetos aromáticos policíclicos tais, como: os derivados de flúor, fenantreno, antraceno, criseno, benzofluoreno e pireno. Devido à existência de alta

concentração de HCPs, a borra de petróleo tem sido reconhecida como um resíduo perigoso que ameaça ao meio ambiente e à saúde humana (KRIIPSALU et al., 2008). Como resultado de diversas composições químicas na borra de petróleo, suas propriedades físicas como densidade, viscosidade e poder calorífico, podem variar significativamente.

De acordo com a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP, 2019), a produção total de petróleo no Brasil em 2018 foi de 944,1 milhões de barris, correspondendo a 302.212 toneladas de borra de petróleo, posto que a cada tonelada de petróleo bruto processado, são produzidos em média 2 kg de borra (XU et al., 2009).

Geralmente a borra é coletada em reservatórios de petróleo bruto, tanques de produtos de refinaria, dessalinizadores e em outros locais durante a produção e processamento de petróleo. A Tabela 2.1 apresenta, de forma geral, os tipos de borra e a fonte primária de geração.

Tabela 2.1. Tipos de borra de petróleo e as fontes primárias

Tipos de borra de petróleo	Fonte primária
Borras de petróleos com detergentes ou líquidos de lavagem	Formadas durante a lavagem do equipamento utilizado em refinarias, tais como torres de destilação, unidades de craqueamento e hidro lavagem, bem como equipamentos usados para reforma catalítica, isomerização.
Borras de petróleos com espuma e graxa não mineral.	Formadas nas estações de tratamento de efluentes, a borra de petróleo é formada em separadores, flutuadores e/ou floculadores.
Sedimentos de petróleos leves que contêm material mineral.	Contêm altos níveis de sedimentos e é formada durante o processo de dessalinização.
Sedimentos de petróleos pesados que contêm material mineral.	Formadas em tanques usados para armazenar o petróleo bruto e produtos escuros de petróleo (óleos combustíveis, cimento asfáltico de petróleo, lubrificantes, etc).

Fonte: (DA SILVA et al., 2012)

De acordo com dados obtidos em uma visita técnica realizada à refinaria Gabriel Passos (REGAP), os três principais tipos de borras geradas nessa refinaria são: borras de óleo combustível (34,7%), borras de petróleo bruto (29,0) e borra de resíduos de processo (21,6%), os quais somados representam cerca de 85% da geração de borras na REGAP, enquanto as borras associadas ao cimento asfáltico de petróleo (CAP) e ao resíduo de vácuo representam somente 0,7%.

A aparência da borra de petróleo (Figura 2.1) varia dependendo do processo da refinaria no qual foi gerada, sendo sólidas as borras tipo CAP e líquidas as que têm como origem o fundo dos tanques de armazenamento.

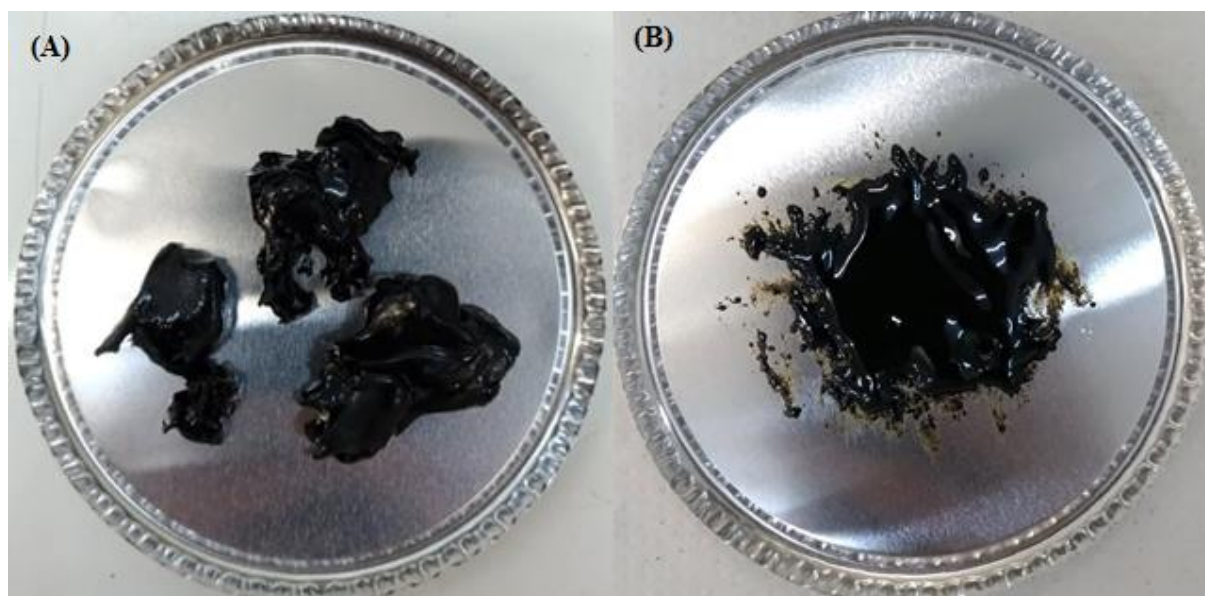


Figura 2.1. Borra de petróleo: A) CAP, B) óleo combustível.

2.3 Tecnologias para o tratamento de borras de petróleo

O tratamento das borras de petróleo tem atraído grande atenção devido à natureza perigosa deste resíduo. A recuperação de óleo é uma opção ambiental desejável para tratar borras de petróleo com alto teor de óleo bruto, ou seja, com porcentagem em peso do mesmo superior a 10% (LIANG et al., 2017). A recuperação de óleo ganha cada vez mais interesse como um método alternativo de gerenciamento de resíduos, produção de energia e combustíveis para mitigar a demanda de combustíveis fósseis e reduzir as emissões de gases de efeito estufa (HU et al., 2015).

Nos últimos anos, uma variedade de métodos de tratamento para as borras de petróleo foram desenvolvidos e/ou adaptados, entre os quais estão: *landfarming*, incineração, solidificação/estabilização, extração por solvente, tratamento ultra-sônico, fotocatalise, centrifugação e biodegradação. No entanto, alguns destes métodos podem requerer o uso de produtos químicos (solventes e surfactantes) que podem levar a poluição ambiental e/ou a altos custos de investimentos, portanto não são ambientalmente corretos ou economicamente viáveis (DENG et al., 2016).

Vários processos térmicos, por exemplo, pirólise, gaseificação e incineração, foram propostos para o tratamento de borra de petróleo, uma vez que podem destruir as frações orgânicas da borra e converter as frações inorgânicas em cinza estável ou escória; sendo estes considerados os métodos mais promissores para o tratamento destes resíduos (GOMEZ et al., 2009). Na Figura 2.2 é apresentado um resumo dos métodos de tratamentos utilizados atualmente para a borra de petróleo.

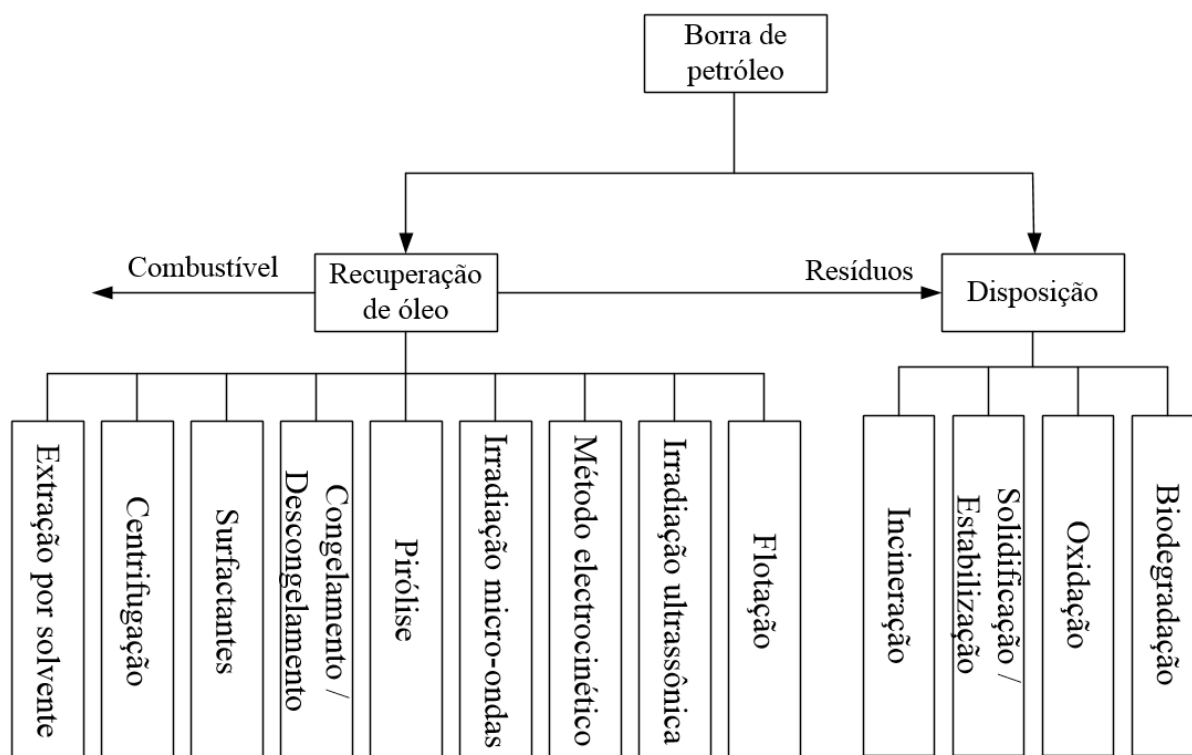


Figura 2.2. Principais métodos de tratamento para a borra de petróleo.

Fonte: Adaptado de Hu et al. (2013).

2.3.1 Tratamento por pirólise

A pirólise é um tratamento térmico que transforma um material sólido em gases não condensáveis, líquido (bio-óleo) e sólido (biocarvão) a temperaturas elevadas e na ausência de oxigênio (SOLIKHAH et al., 2018). O desempenho da pirólise é afetado por vários parâmetros do processo, por exemplo, taxa de aquecimento, tempo de residência, pressão, tipo de reator, tipo e características do material a ser pirolisado (AHMED et al., 2018). A pirólise envolve a quebra térmica de moléculas orgânicas complexas ou hidrocarbonetos de cadeia longa em moléculas menores ou hidrocarbonetos de cadeia curta a altas temperaturas (SADRAMELI, 2015).

Segundo Canabarro et al. (2013) o rendimento dos produtos da pirólise podem ser maximizados com a manipulação de duas o mais variáveis do processo, para o caso do biocarvão com baixas temperaturas e baixas taxas de aquecimento, para o bio-óleo com moderadas temperaturas, altas taxas de aquecimentos e tempos de residência curtos, e para os gases não condensáveis com altas temperaturas, baixas taxas de aquecimento e altos tempos de residência.

É importante saber que o sucesso da pirólise térmica é restringido pela qualidade do produto e pela seletividade limitada do processo. A pirólise catalítica é uma alternativa viável

para superar as limitações da pirólise térmica (MILATO et al., 2019). A maioria dos estudos de pirólise aplicada à borra de petróleo utilizaram catalisadores, os quais provaram (especialmente os catalisadores ácidos) ser um fator importante para encurtar o processo e diminuir a temperatura necessária do mesmo (YANG et al., 2018).

Pánek et al. (2014) estudaram a pirólise da borra de petróleo estabilizada com óxido de cálcio (CaO) em um reator tubular de aço inoxidável, destacando que a adição de CaO pode promover a eficiência da reação devido à menor produção de biocarvão. Da mesma forma, a fase inorgânica na presença de H_2 pode contribuir na estabilização dos radicais primários gerados durante a pirólise, reduzindo significativamente a formação da fase carbônica sólida, convertendo em alto grau o material orgânico presente na borra em produtos gasosos e líquidos de alto poder calorífico e baixo teor de enxofre.

Huang et al. (2015) propuseram um método de pirólise catalítica em um reator de leito fixo de tubo de quartzo de dois estágios, no qual, para o primeiro estágio, a temperatura é controlada a $600\text{ }^\circ\text{C}$ e, para o segundo estágio, as temperaturas foram fixadas em $800\text{ }^\circ\text{C}$, $900\text{ }^\circ\text{C}$ e $1000\text{ }^\circ\text{C}$, para avaliar o efeito de diferentes temperaturas catalíticas no desempenho da pirólise. Os autores estudaram três diferentes amostras coletadas de uma refinaria, obtendo o maior rendimento do gás ($0,13\text{ Nm}^3/\text{kg}$ borra) para a amostra de borra que provém de um tanque de armazenamento. Após um tratamento de remoção das partículas sólidas por extração, a pirólise catalítica produziu 30% a mais de H_2 a 1000°C . Os autores realizaram os experimentos no sistema ilustrado na Figura 2.3, onde o segundo estágio está composto por um leito de dolomita que atua como catalizador das reações para a extração.

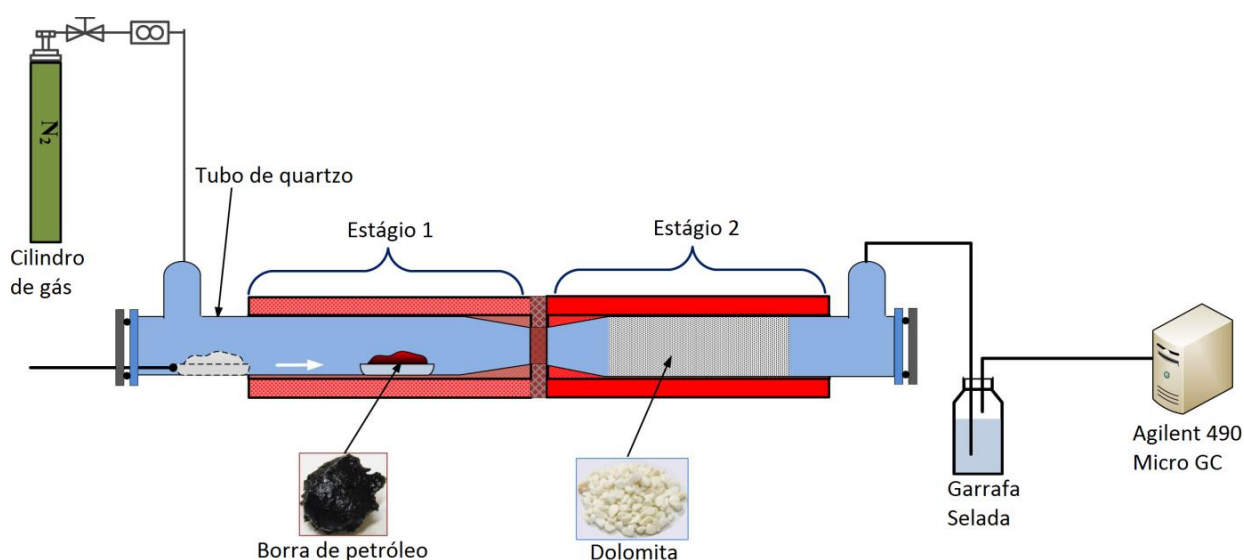


Figura 2.3. Esquema da instalação para a pirólise catalítica de borra de petróleo.

Fonte: Adaptado de Huang et al. (2015)

Lin et al. (2018) propuseram um estudo da co-pirólise de borra de petróleo e casca de arroz em um reator de leito fixo para estudar os efeitos das interações dos produtos e melhorar a qualidade do bio-óleo da pirólise. Os resultados da análise SARA mostraram que a mistura desses resíduos melhorou a qualidade do bio-óleo, incrementando o teor de saturados e aromáticos, e reduzindo as frações pesadas. Os resultados da cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa mostraram que a co-pirólise aumentou a concentração de hidrocarbonetos em cadeia saturada e reduziu significativamente o conteúdo de compostos oxigenados de 93% para 46%.

Gao et al. (2018) desenvolveram um reator de leito fixo integrado a uma membrana cerâmica para recuperação de óleo a partir da pirólise de borra de petróleo, no qual a membrana cerâmica desempenhou um papel de filtração das partículas presentes nos voláteis. Os autores observaram que a fração mássica obtida na presença da membrana cerâmica é maior que a coletada sem a membrana, passando de 1,62-3,07% para 20,84-22,85%. A influência da temperatura de pirólise na composição do produto gasoso mostrou que o H_2 foi o gás dominante a 400 °C, enquanto os hidrocarbonetos leves se tornaram os compostos gasosos predominantes a 700 °C, com 29,70% de CH_4 e 40,69% de hidrocarbonetos C_xH_x . Finalmente, os autores encontraram que o rendimento de óleo e a taxa de recuperação de óleo alcançaram um valor máximo de 10,47% e 52,95%, respectivamente, a uma temperatura de 500 °C.

Os principais produtos da pirólise de borra oleosa são óleo de pirólise, gás não condensável e carvão residual sólido (MEI; LIU, 2017). O óleo de pirólise é considerado um recurso muito promissor e tem um grande potencial para ser usado como combustível de transporte ou para produzir produtos químicos de alto valor, e pode ser comparável com destilados de óleo pesado produzidos em refinarias comerciais, podendo ser usado diretamente em motores a diesel (HU et al., 2017). Por outro lado, a pirólise de borra de petróleo gera partículas sólidas finas, como areias e cinzas volantes, que são carregadas do reator por produtos gasosos e causam incrustações e bloqueios nos equipamentos e conexões a jusante. Portanto, é essencial encontrar um método eficiente para remover partículas finas das misturas de gases de alta temperatura durante o processo de pirólise (GAO et al., 2018).

Em termos ambientais, a pirólise de borra de petróleo resulta em menores emissões de NO_x e SO_x em comparação com a incineração, e permite que metais pesados da borra sejam concentrados no produto sólido final (GUO et al., 2019). Apesar dessas vantagens, a implementação em larga escala da pirólise pode ser limitada pelo baixo valor econômico dos produtos líquidos e alto custo dos equipamentos de processamento, que são relativamente

complexos (HU et al., 2017). Há ainda um alto custo operacional, devido principalmente à grande quantidade de energia externa necessária para as reações endotérmicas (FONTES et al., 2012). Além disso, a borra de petróleo geralmente contém um teor de água relativamente alto e, portanto, a secagem da borra antes do tratamento com pirólise pode aumentar significativamente o custo total do processo.

2.3.2 Tratamento por centrifugação

A técnica de centrifugação permite a separação de fases gasosas, aquosas e pastosas por meios físicos. O uso de centrifugação é vantajoso porque não requer um grande espaço. No entanto, algumas precauções devem ser tomadas ao instalar o equipamento, posto que pode gerar ruído e vibrações (JAFARINEJAD, 2017). Nesta técnica se utiliza um equipamento especial que trabalha a alta rotação para gerar uma força centrípeta que separa componentes com diferentes densidades (como água, sólidos, óleo e misturas pastosas em borra de petróleo) em um curto período de tempo. Para melhorar o desempenho da centrifugação e reduzir o consumo de energia, a viscosidade da borra de petróleo precisa ser reduzida através de um pré-tratamento utilizando solventes orgânicos, agentes desemulsificantes, produtos surfactantes, injeção de vapor ou aquecimento direto (ISLAM, 2015). As etapas do processo de centrifugação estão ilustradas na Figura 2.4.



Figura 2.4. Esquema do processo de centrifugação.

Zubaidy e Abouelnasr (2010) relataram um processo de pré-tratamento para borra e emulsão oleosa que emprega a centrifugação, o qual é capaz de produzir um sólido com 1500 ppm de hidrocarbonetos totais de petróleo. O óleo recuperado corresponde a aproximadamente 16% para a borra e 50% para a emulsão oleosa. O estudo afirma que o óleo resultante deste processo tem características para ser queimado em caldeiras e outros processos de produção de energia.

Conaway (1999) relataram que após a redução da viscosidade usando um pré-tratamento térmico, a borra de petróleo menos viscosa poderia ser efetivamente tratada por uma centrífuga de disco/prato, sendo mais de 80% do volume do efluente líquido retirado na primeira centrifugação, que a sua vez contém resíduos sólidos misturados com água quente.

Cambiella et al. (2006) descobriram que uma pequena quantidade de um sal coagulante (CaCl_2) na faixa de concentração de 0,01 a 0,5 % em peso, poderia melhorar o processo de separação água-óleo por centrifugação, obtendo-se uma alta eficiência de separação do óleo, chegando a 92 e 96%.

Em geral, a centrifugação é uma tecnologia relativamente limpa e madura para o tratamento de borra de petróleo, a principal vantagem é que o equipamento de centrifugação geralmente não ocupa muito espaço (DA SILVA et al., 2012). No entanto, este processo consome grandes quantidades de energia para gerar força de centrifugação suficiente para separar o óleo da borra de petróleo. A introdução de agentes desemulsificantes e produtos químicos surfactantes para o pré-tratamento da borra aumenta o custo de processamento e leva a preocupações ambientais.

2.3.3 Tratamento por extração com solvente

A extração com solventes tem sido amplamente utilizada na remoção de compostos orgânicos semi-voláteis e não voláteis dos resíduos de petróleo, onde esses resíduos são misturados com um solvente nas proporções desejadas para garantir total miscibilidade e rejeitar as partículas sólidas por meio de decantação e floculação com base no peso e na gravidade. O solvente é recuperado por destilação para ser novamente utilizado (AL-ZHRANI e PUTRA, 2013). Um processo de extração com solvente convencional é esquematizado na Figura 2.5.

Naggar et al. (2010) usaram vários solventes como nafta, querosene, n-heptano, tolueno, dicloreto de metileno, dicloreto de etileno e éter dietílico para recuperar óleo de borra seca e semi-seca, sendo que o tolueno apresentou a maior taxa de recuperação de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, atingindo 76% de recuperação.

Zubaidy e Abouelnasr (2010) recuperaram óleo combustível da borra de petróleo gerada no tanque de armazenamento de petróleo bruto, utilizando diferentes proporções mássicas de metiletilcetona e gás liquefeito de petróleo (GLP) condensado como solventes. Os autores consideraram uma razão de solvente para borra de 4:1 como ótima para os dois solventes. A extração com metiletilcetona permitiu a recuperação de 39% em peso de óleo reutilizável, enquanto o GLP condensado permitiu recuperar 32% em peso.

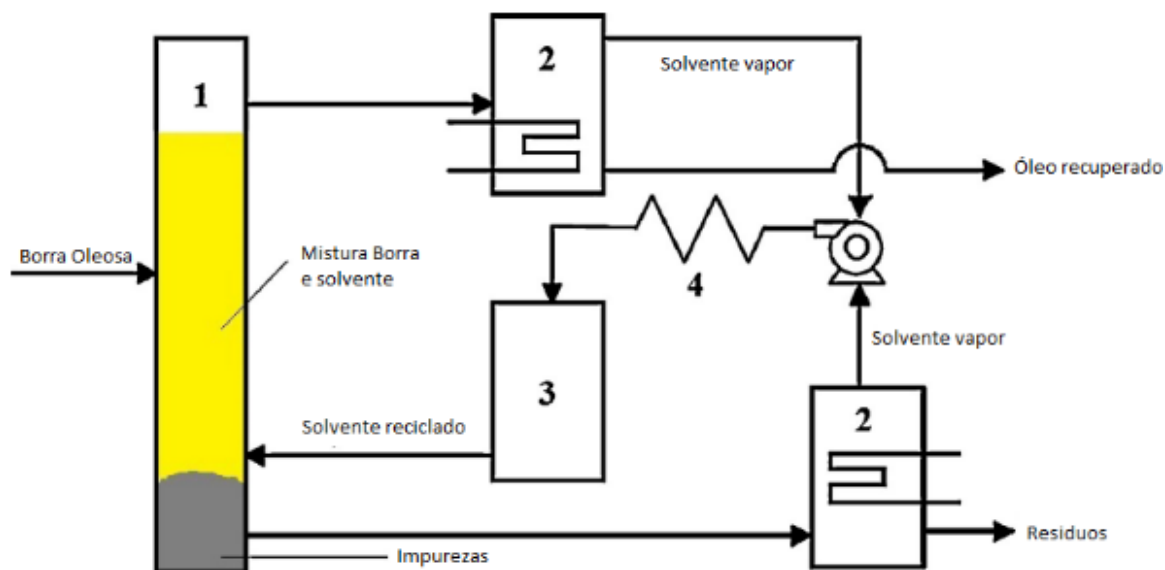


Figura 2.5. Diagrama do processo de extração por solvente: 1. coluna do reator; 2. sistema de destilação; 3. tanque de reciclagem de solvente; 4. compressor e sistema de refrigeração.

Fonte: Adaptado de Hu et al. (2013).

Taiwo e Otolurin (2009) realizaram a recuperação de hidrocarbonetos da borra de petróleo usando diferentes solventes, sendo hexano e xileno os que mostraram maior potencial para a extração de óleo, reduzindo a quantidade de resíduos sólidos ao mínimo. Os autores obtiveram uma recuperação aproximada de 67,5% de óleo com uma composição de 86,7% de aromáticos. A análise cromatográfica gasosa do óleo extraído mostrou conter hidrocarbonetos na faixa de C9 a C25, os quais podem ser considerados como uma boa matéria-prima para a indústria petroquímica.

Com relação aos parâmetros operacionais, normalmente deseja-se um processo fechado e contínuo capaz de reter o solvente evaporado. O aquecimento também é necessário para a recuperação de solventes, podendo aumentar o consumo energético da aplicação. Um dos principais obstáculos do tratamento da borra de petróleo utilizando solventes em escala industrial é a necessidade de alto volume destes, o qual pode resultar em problemas econômicos e ambientais significativos.

2.3.4 Tratamento por surfactantes

Surfactante é o nome genérico para agentes de superfície ativa que reduzem a energia interfacial de materiais em contato, os quais possuem dois grupos de tendências opostas de solubilidade, tipicamente um grupo polar solúvel em água e um grupo hidrocarboneto solúvel em óleo ou fluorocarbonetos (HASSAN et al., 2012). Em geral, o método de recuperação de

óleo aprimorado por surfactante é um processo simples, relativamente rápido e eficaz, com potencial para tratar um grande volume de borra de petróleo.

Foi relatado que surfactantes químicos, como dodecil sulfato de sódio (SDS), Corexit 9527, Triton X-100, Tween 80 e Afonic 1412-7, podem ser usados para aumentar a concentração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos em fase aquosa de resíduos de petróleo (HU, 2016).

Liang et al. (2017) estudaram a recuperação de óleo da borra de petróleo usando um método químico de limpeza baseado principalmente em surfactantes. Quatro produtos químicos, incluindo três surfactantes, que são Brometo de Cetiltrimetil Amônio catiônico (CTAB), Tween 60 não iônico e Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio aniônico (SDBS), bem como hidróxido de sódio (NaOH), foram utilizados para a remoção de óleo presente na borra. Os resultados indicaram que a capacidade de remoção de óleo dos quatro produtos químicos na borra de petróleo foi maior para o CTAB, decrescendo progressivamente para Tween 60, NaOH e SDBS.

Jing et al. (2016) usaram cinco surfactantes (AEO-9, Pregel O, Triton X-100, Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio e Metassilicato de Sódio) e constataram que todos tiveram uma forte capacidade de separar e lavar a borra. O Dodecilbenzeno Sulfonato de Sódio, pertencente aos surfactantes aniônicos, teve o melhor efeito de lavagem com uma porcentagem de óleo residual de 2,66%. Com relação aos surfactantes não iônicos, observaram que os efeitos de lavagem do AEO-9 e Pregel-O 25 são melhores que os do TritonX-100. Além disso, o efeito de lavagem de Metassilicato de Sódio é o melhor, obtendo uma taxa de óleo residual de apenas de 1,6%.

Lima et al. (2011) isolaram cinco estirpes bacterianas para a produção de bio-surfactante e descobriram que os bio-surfactantes produzidos por *Dietzia maris* sp., *Pseudomonas aeruginosa* e *Bacillus* sp., recuperaram respectivamente, até 95%, 93% e 88% do total da borra como óleo.

Yan et al. (2012) provaram o desempenho de recuperação de óleo do bio-surfactante produzido por *Pseudomonas aeruginosa*, obtendo uma taxa de recuperação de óleo de até 91,5% usando uma combinação de bio-surfactante e centrifugação para separação do óleo presente na borra.

Em comparação com os surfactantes químicos, os bio-surfactantes têm recebido atenção crescente, devido a exibirem um menor impacto ambiental, melhor atividade superficial, menor toxicidade, maior capacidade de emulsificação, seletividade e biodegradabilidade (DE ALMEIDA et al., 2016). Apesar da aplicação bem-sucedida de surfactantes, vários fatores

devem ser levados em consideração para seu uso na recuperação de óleo, como são: eficácia, custo, aceitação pública e regulatória, biodegradabilidade, produtos de degradação, toxicidade e capacidade de reciclagem. Em particular, os custos de produção de bio-surfactantes podem limitar suas aplicações comerciais, podendo ser reduzidos com melhoras nos rendimentos da recuperação e usando substratos baratos ou residuais, os quais são ainda é objeto de pesquisa.

2.3.5 Tratamento por irradiação ultrassônica

A irradiação ultrassônica provou ser eficaz para remover materiais adsorvidos de partículas sólidas, separando misturas sólido/líquido em suspensões de alta concentração e diminuindo a estabilidade da emulsão água/óleo (LIANG et al., 2018). Quando a onda ultrassônica se propaga no tratamento, gera compressões e rarefações. O ciclo de compressão exerce uma pressão positiva sobre o meio, comprimindo as moléculas umas contra as outras e o ciclo de rarefação exerce uma pressão negativa, afastando as moléculas umas das outras. As microbolhas geradas se expandem devido a essa pressão negativa. Quando essas microbolhas crescem para uma dimensão instável, podem entrar em colapso e gerar ondas de choque, resultando em temperatura e pressão muito altas em microssegundos. Tal fenômeno de cavitação pode aumentar a temperatura da emulsão e diminuir sua viscosidade, aumentar a transferência de massa da fase líquida e, assim, levar à desestabilização da emulsão água/óleo (AHMADIZADEGAN e ESMAIELZADEH, 2018). Um esquema simplificado do tratamento por irradiação ultrassônica é apresentado na Figura 2.6.

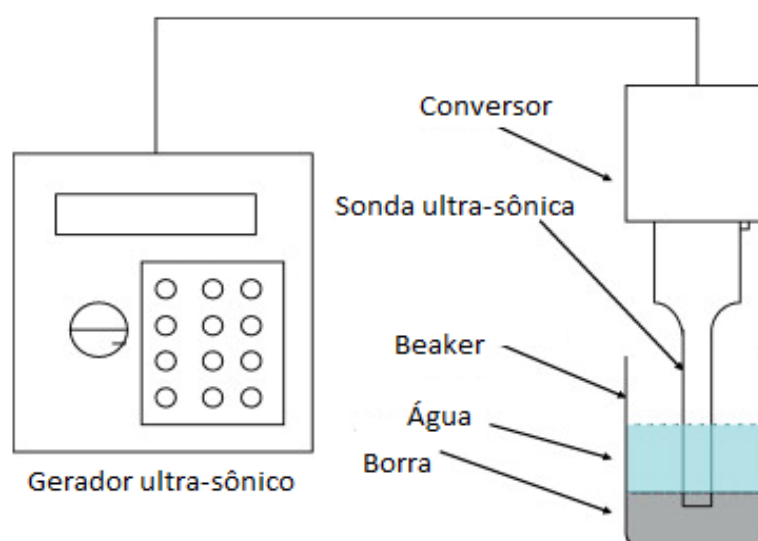


Figura 2.6. Sistema de tratamento ultrassônico.

Fonte: Adaptado de Zhang et al. (2012).

Xu et al. (2009) aplicaram cavitação ultrassônica com uma frequência de 28 kHz em um tanque de limpeza ultrassônico para extrair óleo da superfície de partículas sólidas presentes na borra, obtendo uma taxa de separação de óleo de 55,6%. Por outro lado, constataram que as condições ótimas de temperatura, pressão acústica e frequência ultrassônica para a recuperação de borra foram 40 °C, 0,10 MPa e 28 kHz, respectivamente, concluindo que potências ultrassônica muito altas ou muito baixas podem inibir o processo de recuperação de óleo. Por outro lado, Zhang et al. (2012) relataram uma taxa de recuperação de óleo de até 80% da matriz de borra de petróleo-água (razão borra/água de 1:2) após 10 minutos de tratamento ultrassônico usando um sistema de sonda ultrassônica de 20 kHz com uma potência de 66 W.

Zhang et al. (2013) estudaram a aplicação de processos avançados de oxidação por tratamento ultrassônico, reação de Fenton e a combinação destes visando determinar a capacidade de redução dos hidrocarbonetos presentes na borra de petróleo. Nas condições experimentais, o tratamento ultrassônico e o processo de reação de Fenton alcançaram uma redução de 22,6% e 13,8% no total de HCPs, respectivamente. No entanto, os autores observaram uma redução de HCPs de 43,1% para o processo combinando, indicando que os processos avançados de oxidação são complementares.

Em geral, o desempenho de recuperação de óleo da borra de petróleo usando tratamento ultrassônico pode ser afetado por uma variedade de fatores, tais como frequência ultrassônica e intensidade, teor de água na emulsão, temperatura, duração do tratamento ultrassônico, tamanho de partícula sólida, salinidade e presença de surfactante (JOHNSON e AFFAM, 2019). A utilização de grandes tanques de limpeza ultrassônica pode ser mais promissora em termos de tratamento de uma grande quantidade de borra de petróleo, mas seu desempenho de recuperação de óleo pode ser comprometido devido à baixa intensidade ultrassônica (HU et al., 2013). O alto custo de equipamentos e manutenção também pode inibir a aplicação industrial desta tecnologia.

2.3.6 Tratamento por incineração

A incineração é um processo de combustão completa que pode ser aplicado aos resíduos de petróleo, sendo normalmente executado com ar em excesso e utilizando combustíveis auxiliares. O forno rotativo e o incinerador de leito fluidizado são os tipos de incineradores mais utilizados. No incinerador de forno rotativo, a temperatura de combustão está na faixa de 980 a 1200 °C e o tempo de residência é próximo a 30 minutos. No incinerador de leito

fluidizado, a temperatura de combustão pode estar na faixa de 730 a 760 °C, e o tempo de residência pode estar na ordem de horas (JOHNSON e AFFAM, 2019).

Sankaran et al. (1998) pesquisaram a combustão direta de três tipos de borra de petróleo em um incinerador de leito fluidizado sem combustíveis auxiliares, obtendo uma eficiência de combustão entre 98 e 99%. Concluíram que a técnica utilizada é bem sucedida na remoção de toxicidade e também proporciona uma redução no volume de resíduos a serem descartados. Como a borra estudada pelos autores era muito viscosa para fluir, precisaram de um pré-tratamento baseado em aquecimento para reduzir a viscosidade antes da incineração.

Zhou et al. (2009) pesquisaram as características da combustão de borra de petróleo em leitos fluidizados circulantes, concluindo que a incineração de borra nesses leitos pode ser um meio eficaz para seu manejo. Por outro lado, verificaram que a liberação e a combustão de voláteis a partir de borra de petróleo ocorreram não apenas na região densa (zona com concentração relativamente alta de sólidos), mas também na região diluída (zona com a menor concentração de sólidos) do incinerador.

A combustão da borra de petróleo em um incinerador pode fornecer uma valiosa fonte de energia térmica que pode ser usada para gerar vapor e movimentar turbinas ou ser usada como fonte de calor em um processo de recuperação de óleo, reduzindo o volume de resíduos. Embora a incineração de borra de petróleo tenha sido praticada em alguns países, ela sofre de uma série de limitações ambientais e tem altos custos operacionais e de capital (JAFARINEJAD, 2017). Uma borra de petróleo com alta umidade e viscosidade precisa ser pré-tratada para melhorar a eficiência de combustão e diminuir riscos de danos ao incinerador (AL-FUTAISI et al., 2007). Por outro lado, as emissões de poluentes provenientes da incineração e da combustão incompleta podem causar problemas de poluição atmosférica. Em geral, a borra de petróleo contém alta concentração de constituintes perigosos que são resistentes à combustão, tais como resinas e asfaltenos (JAFARINEJAD, 2017).

2.3.7 Tratamento por gaseificação

A gaseificação é uma tecnologia que reduz o volume de resíduos, remove compostos orgânicos tóxicos e fixa metais pesados no sólido resultante (ARENA, 2012). O processo de gaseificação pode converter carvão, biomassa, resíduos agrícolas, lodo de esgoto, resíduos sólidos urbanos e resíduos de petróleo em um gás de gaseificação composto principalmente de CO, H₂, CH₄, e, em menor concentração, hidrocarbonetos leves, tais como etileno (C₂H₄), etano (C₂H₆), propano (C₃H₈) e propileno (C₃H₆), sendo que a mistura gasosa pode ser usada como combustível para gerar eletricidade e calor (RAMOS et al., 2018). As proporções na

composição do gás de gaseificação dependem das reações envolvidas no processo e de condições, tais como: temperatura, taxa de aquecimento, AG, umidade do combustível, tamanho da partícula, composição do reagente, pressão e tempo de residência das partículas/gotículas (BASU, 2013).

Os dois principais tipos de gaseificadores são o de leito fixo e o leito fluidizado. Em gaseificadores de leito fluidizado, a velocidade do AG é suficientemente alta para suspender as partículas do combustível dentro do gaseificador, fornecendo uma grande área de superfície para o AG entrar em contato. As vantagens potenciais deste tipo de gaseificadores são distribuição de temperatura uniforme e melhores taxas de contato gás-sólido. Assim, um leito fluidizado mantém um campo de temperatura homogêneo e é mais flexível no sentido de grandes variações na qualidade do combustível (SAFARIAN et al., 2019). Os gaseificadores de leito fluidizado operam tipicamente em temperaturas de 800 a 1000 °C para gerar uma menor quantidade de cinzas e são geralmente equipados com ciclones para remover partículas sólidas arrastadas pelo gás produzido. Outra vantagem deste tipo de gaseificador é que a sua elevada inércia térmica lhe permite gaseificar diferentes tipos de combustível desde que estejam em uma faixa de tamanho de partícula adequada para fluidizar (CANABARRO et al., 2013). Dependendo do padrão de fluidização, esses gaseificadores podem ser classificados como leito fluidizado borbulhante ou leito fluidizado circulante, tal como é apresentado na Figura 2.7.

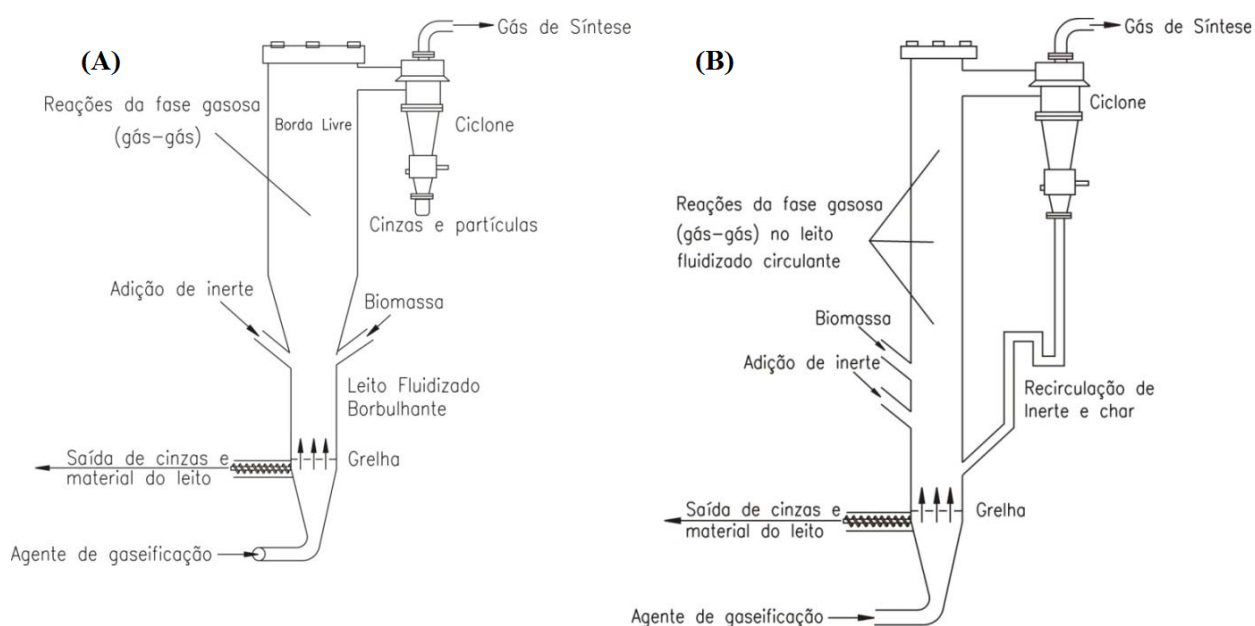


Figura 2.7. Gaseificador leito fluidizado: A) borbulhante, B) circulante.

Fonte: (ROCHA, 2015).

Os gaseificadores de leito fixo operam a temperaturas em torno de 700 até 1100 °C (YAHAYA et al., 2019). Dependendo da direção do fluxo do AG, os gaseificadores são classificados como de contracorrente e co-corrente.

No gaseificador em contracorrente (Figura 2.8 a), o combustível é introduzido pela parte superior e o AG na parte inferior da unidade através de uma grelha. Imediatamente acima da grelha, o char (o sólido residual remanescente após a liberação dos voláteis) formado nesta etapa é queimado a temperaturas próximas a 1000 °C. A cinza cai pela grelha no fundo e os gases quentes ascendem e são reduzidos (ISMAIL e EL-SALAM, 2017).

No gaseificador tipo co-corrente (Figura 2.8b), o combustível e o AG se movimentam na mesma direção, no sentido descendente. O gás produzido deixa o gaseificador após passar pela zona quente, permitindo o craqueamento parcial do alcatrão formado durante a gaseificação e fornecendo um gás com baixo teor de alcatrão. Como os gases deixam a unidade de gaseificação a temperaturas próximas de 900 a 1000°C, a eficiência energética global de um gaseificador de co-corrente é baixa, devido ao elevado fluxo de calor transportado pelo gás quente (SUSASTRIAWAN et al., 2017).

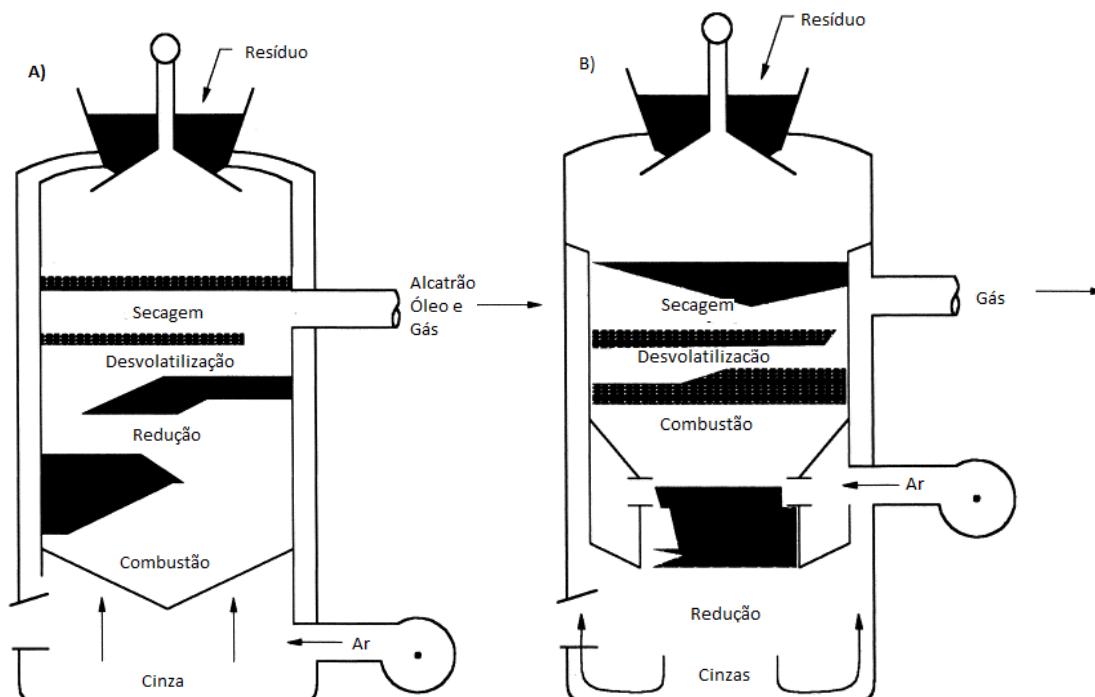


Figura 2.8. Gaseificador de leito fixo: A) contracorrente B) co-corrente.

Fonte: Adaptado de Mckendry (2002).

Com relação à utilização da gaseificação na indústria de petróleo, a empresa Shell desenvolveu um processo de gaseificação com o objetivo de realizar uma oxidação parcial de

óleos pesados, principalmente para a produção de hidrogênio nas refinarias, posteriormente esse processo foi adaptado para a gaseificação de carvão (GRAY, 2017).

Já no contexto da gaseificação de borras de petróleo e óleos pesados, Moltó et al. (2013) realizaram vários testes para avaliar a produção de gás de gaseificação durante a pirólise/gaseificação de borra de petróleo. Os autores levaram em consideração diferentes velocidades de aquecimento (aprox. 4 e 10 K/s) e diferentes tempos de contato entre os gases e para dois tipos de borra. Observaram que, comparando a quantidade absoluta de gás de gaseificação que pode ser produzida, a borra proveniente dos separadores parece ser mais interessante, porque produz mais hidrogênio (aprox. 200 mg/g) que a borra que provem dos decantadores (aprox. 140 mg/g). Concluíram que a presença que uma maior taxa de aquecimento produz uma diminuição na produção de H_2 , o que favorece a produção de CH_4 e CO_2 no gás.

Ashizawa et al. (2005) realizaram testes de gaseificação de Orimulsion™ (emulsão de betume-água) usando um gaseificador de bancada e O_2 como AG. O gás de gaseificação produzido utilizando uma RE de 0,38 contém cerca de 40% de CO e H_2 , 0,1% de CH_4 e 12% de H_2O . Os autores observaram uma alta eficiência de conversão do char na região superior do gaseificador e também que as concentrações dos gases no gaseificador se aproximam daquelas esperadas com base em cálculos de equilíbrio para a reação de shift, concluindo que o volume do gaseificador deve ser projetado considerando a temperatura de saída dos gases de gaseificação.

Ahmed et al. (2014) fizeram uma avaliação termodinâmica para o processo de gaseificação da borra seca em um sistema adiabático a pressão atmosférica utilizando ar a condições ambiente, e avaliaram as eficiências a frio, energética e exergética do processo de gaseificação, buscando maximizá-las a partir da injeção de ar em duas zonas do gaseificador (redução e abaixo da grelha). Constataram que a energia química e a exergia do gás produzido foram aumentadas respectivamente, em 5 e 10 vezes em relação aos valores físicos correspondentes, assim como as eficiências a frio, energética e exergética da gaseificação da borra seca estão nas faixas de 22,9-55,5%, 43,7-72,4% e 42,5-50,4%, respectivamente. Concluíram que a injeção de ar na zona de redução aumenta a eficiência a frio, energética e exergética. Uma razão de ar injetado na zona redução/abaixo da grelha de 0,5 é a razão ótima para alcançar o valor máximo de eficiência para os três parâmetros.

Mandal e Chowdhury (2016) estudaram a gaseificação catalítica de borra de petróleo conduzida na presença de 10% em peso de uma mistura de óxido de níquel e alumina (NiO/Al_2O_3) a 773 K em um gaseificador em escala de laboratório. Os resultados mostraram

que foi obtido H₂ de alta pureza (> 99,99%) após a adsorção de impurezas em uma unidade de adsorção por oscilação de pressão. Por outro lado, determinaram que com a quantidade de H₂ produzido nesse processo, pode-se economizar 22-37% do investimento de capital em relação aos processos convencionais de produção de H₂. Além disso, estimaram que o período de retorno esperado para uma planta de gaseificação catalítica de borra de petróleo, com capacidade de 10 toneladas por dia, seria de aproximadamente 2,9 anos, o qual indica uma alta viabilidade do processo.

Os resultados de testes experimentais de gaseificação de borra de petróleo e óleos pesados são apresentados na Tabela 2.2.

Tabela 2.2. Resultados da gaseificação de borra de petróleo e óleos pesados.

Temperatura de gaseificação (°C)	CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	Tipo de gaseificador	Referência
850	28,65	69,38	1,40	0,57	Leito fixo de contracorrente	Moltó et al. (2013)
1265	38,7	8,67	39,4	0,08	Leito arrastado	Ashizawa et al. (2005)
500	21%	17%	24%	-	Leito fixo de co-corrente	Mandal e Chowdhury (2016)

A gaseificação pode ser considerada como um potencial método para o tratamento de borra de petróleo, posto que é obtido um combustível gasoso que pode ser utilizado na mesma refinaria de petróleo como insumo ou matéria prima para outros processos. Segundo Gross et al. (2000), o hidrotreamento mais importante nas refinarias de petróleo é o processo de hidrodessulfurização para combustíveis líquidos como óleo diesel, gasolina e nafta, onde grandes quantidades de hidrogênio são necessárias, com o objetivo de diminuir a concentração de enxofre desses combustíveis. Portanto, o hidrogênio presente no gás produzido na gaseificação pode ser utilizado no processo de hidrodessulfurização. Outra vantagem da gaseificação são os baixos custos de operação e as possíveis aplicações do gás de gaseificação obtido, como por exemplo, a geração de eletricidade (AYDIN et al., 2018; WATSON et al., 2018; WIDJAYA et al., 2018).

Das tecnologias disponíveis para o tratamento da borra de petróleo, pode-se evidenciar que a maioria dessas tecnologias estão focadas à recuperação do óleo presente nos diferentes tipos de borra. No entanto, a gaseificação tem sido utilizada como uma alternativa nos últimos anos pelo baixo impacto ambiental (não é necessário a utilização de produtos químicos) e pela produção de um gás combustível que pode ser utilizado em diversas aplicações.

2.4 Modelagem do processo de gaseificação

A operação eficiente dos gaseificadores depende de uma série de reações químicas complexas, entre as quais se destacam as de pirólise rápida, oxidação parcial, gaseificação de char, reação de Boudouard, reação de reforma de CH_4 , entre outras. Essa operação associada à sensibilidade da distribuição do produto, tempo de residência, dependência de temperatura e pressão, exige o desenvolvimento de modelos computacionais para avaliar as condições de operação do gaseificador (PUIG-ARNAVAT et al., 2010).

Entre os principais objetivos da modelagem computacional se encontram avaliar fluxos mássicos, fluxos energéticos, aspectos econômicos e ambientais para diferentes tipos de processos, e assim oferecer uma orientação qualitativa sobre a configuração do processo, variáveis de entrada e condições de operação. Ademais, a modelagem pode fornecer um meio para avaliar os benefícios e riscos associados a qualquer cenário em tempo real (RINGKJØB et al., 2018).

No caso da gaseificação, os modelos são utilizados principalmente para estudar a conversão termoquímica de diferentes combustíveis e avaliar a influência das principais variáveis de insumo, como teor de umidade e razão ar/combustível, e variáveis de saída como composição e poder calorífico do gás de gaseificação. Segundo Tran et al. (2018), os modelos de gaseificação podem ser classificados em quatro grupos, que são: equilíbrio químico, cinético, dinâmica de fluidos computacional (*computational fluid dynamics*, CFD em inglês) e rede neural artificial (*artificial neural network*, ANN em inglês), os quais serão detalhados a seguir.

2.4.1 Modelos de equilíbrio

O modelo de equilíbrio químico prevê o rendimento máximo possível dos produtos desejados a partir de um sistema reagente, considerando somente as reações que acontecem no processo e sem levar em conta a geometria do gaseificador (DUTTA et al., 2014). Os cálculos de equilíbrio químico são independentes da configuração do gaseificador e, portanto, é conveniente estudar a influência dos parâmetros do processo na composição do gás de gaseificação.

Geralmente, os modelos de equilíbrio são comparativamente fáceis de implementar com convergência mais rápida. No entanto, não conseguem prever algumas características do processo como o char não convertido, a formação de CH_4 e a hidrodinâmica do gaseificador. Para eliminar estes problemas, os modelos de equilíbrio são geralmente ajustados usando

parâmetros empíricos ou correlações para coincidir com os dados medidos nos reatores (HANNULA e KURKELA, 2012).

Prins et al. (2007) apresentaram algumas suposições para o desenvolvimento deste tipo de modelos, onde se destacam as seguintes:

- O reator é considerado como zero-dimensional.
- O gaseificador é frequentemente considerado como perfeitamente isolado. Na prática, os gaseificadores têm perdas de calor para o meio ambiente, mas esse termo pode ser incorporado ao equilíbrio térmico do modelo de equilíbrio.
- Mistura perfeita e temperatura uniforme são assumidas para o gaseificador, embora diferentes hidrodinâmicas sejam observadas na prática, dependendo da configuração do gaseificador.
- As velocidades das reações de gaseificação são rápidas e o tempo de residência é o suficientemente longo para atingir o estado de equilíbrio.

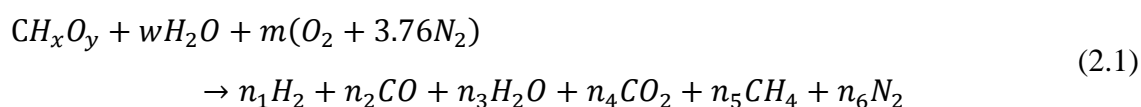
Embora os modelos de equilíbrio sejam amplamente utilizados para avaliações de desempenho de diferentes processos de gaseificação, é importante ressaltar que as suposições utilizadas nem sempre são válidas para um gaseificador real.

Entre os modelos de equilíbrio que estudam a gaseificação de produtos e resíduos da indústria de petróleo se encontram os desenvolvidos por Vaezi et al. (2011) e Ghassemi et al. (2015).

Os modelos de equilíbrio podem ser divididos em duas categorias, de acordo com o método usado para calcular o equilíbrio químico: (i) modelos estequiométricos e (ii) modelos não estequiométricos. Em modelos estequiométricos, o equilíbrio é determinado usando as constantes de equilíbrio para cada reação envolvida no processo, enquanto em modelos não estequiométricos é determinado pela minimização da energia livre de Gibbs (GAMBAROTTA et al., 2018).

Os modelos estequiométricos incorporam as reações e consideram todas as espécies que contêm C, H e O, ou qualquer dos outros elementos dominantes. Posteriormente são calculadas as constantes de equilíbrio com base nas reações especificadas, a composição do gás de gaseificação por balanço mássico e a temperatura de equilíbrio por balanço energético.

De acordo com Ferreira et al. (2019), em geral o modelo estequiométrico incorpora as diversas reações de gaseificação em uma reação global, como a apresentada na equação (2.1).



Nos modelos não estequiométricos não existe especificação para mecanismos de reação particulares. No entanto, é necessário conhecer o teor de umidade e composição elementar do resíduo que será alimentado. Assim, este modelo é particularmente adequado para combustíveis cuja fórmula química exata não é claramente conhecida (TALEBI e GOETHEM, 2014). Para o cálculo de minimização da energia livre de Gibbs neste tipo de modelos, se deve considerar que para qualquer espécie presente em uma mistura existem três fases possíveis (sólida, líquida e gasosa), portanto a energia livre de Gibbs de uma espécie é uma função das energias livres padrão de Gibbs de cada fase, a pressão, a constante universal dos gases ideais e a temperatura (MENDIBURU et al., 2014a).

Com base no que foi descrito acima, pode-se observar que os modelos de equilíbrio permitem uma descrição prática do processo de gaseificação. Em particular, os resultados de sua aplicação podem destacar os limites termodinâmicos e as relações entre os diferentes parâmetros de gaseificação e a composição do gás de gaseificação. Embora os modelos de equilíbrio sejam simples, eles podem descrever processos de gaseificação com boa aproximação.

2.4.2 Modelos cinéticos

O modelo cinético é usado para prever o rendimento e composição do gás de gaseificação, a temperatura do gás no interior do gaseificador e o desempenho geral deste em um tempo finito de reação ou com um volume médio do fluxo de combustível (BARUAH e BARUAH, 2014).

Estes modelos fornecem uma descrição do processo de redução de char usando expressões de velocidades cinéticas obtidas de experimentos, permitindo uma melhor simulação de dados experimentais, nos quais os tempos de residência do gás de gaseificação e do combustível são relativamente curtos (PUIG-ARNAVAT et al., 2010). É importante ressaltar que a modelagem cinética é adequada em temperaturas operacionais relativamente baixas (menores a 800°C) (BASU, 2013). Para temperaturas maiores, onde a velocidade de reação é mais rápida, o modelo de equilíbrio resulta ser mais útil.

A modelagem cinética incorpora a cinética de reação e a hidrodinâmica do reator. A cinética de reação envolve os balanços de massa e energia para obter os rendimentos de gás, alcatrão e char em uma dada condição de operação, enquanto a hidrodinâmica do reator envolve o conhecimento do processo de mistura física (BARUAH e BARUAH, 2014). Com base na hidrodinâmica do reator, os modelos são classificados como zero dimensional, unidimensional, bidimensional e tridimensional.

Entre os modelos cinéticos podem ser encontrados modelos semi-cinéticos, nos quais se assume um equilíbrio local para a zona de pirólise, mas se calculam concentrações e temperaturas cineticamente controladas para as zonas de oxidação e redução. Em um modelo semi-cinético típico, a matéria volátil gerada na etapa de pirólise entra primeiro num módulo de reações voláteis, no qual um equilíbrio de fase gasosa homogêneo é calculado por constantes de equilíbrio ou a minimização da energia livre de Gibbs. Esta mistura gasosa equilibrada é então alimentada, juntamente com ar, oxigênio e/ou vapor, e char sólido num módulo cinético (simulado com reatores perfeitamente agitados ou de fluxo em pistão), no qual a cinética da velocidade de reação é usada para determinar a composição final da zona de redução e onde ocorre a gaseificação do char (SAFARIAN et al., 2019).

Segundo Biagini et al. (2016) os modelos cinéticos são baseados nas reações de gaseificação e equações na forma de Arrhenius, como a que é apresentada na equação (2.2).

$$k = A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \quad (2.2)$$

Onde:

A: fator de frequência pré-exponencial

E_A : energia de ativação (J/mol)

T: Temperatura (K)

R: Constante universal dos gases (J/mol K)

A abordagem convencional para estimar E_A requer a determinação prévia da constante de velocidade em diferentes temperaturas de reação, envolvendo a seleção de um modelo cinético para se ajustar a dados experimentais. No entanto, uma suposição adotada é que o modelo cinético particular representa corretamente o mecanismo de reação. Portanto, é opcional a estimativa dos parâmetros cinéticos usando informações experimentais (GIL et al., 2012).

Os modelos cinéticos são precisos e detalhados, mas são computacionalmente intensivos e complexos. Essa complexidade pode ser reduzida utilizando-se hipóteses simplificadoras nas diferentes classes de reações químicas, mas os níveis de simplificação devem ser cuidadosamente avaliados para torná-los coerentes com o objetivo final do modelo (YANG e CHEN, 2015). Entre os modelos cinéticos que estudam a gaseificação de produtos e resíduos da indústria de petróleo se encontram os desenvolvidos por Martínez González et al. (2018), Beheshti et al. (2014), Banisaeed e Rezaee-manesh (2016), Yang et al. (2016) e Yue et al. (2016).

Segundo Mahinpey e Gomez (2016), muitas das hipóteses assumidas nos modelos cinéticos não são claramente apresentadas, e portanto, a compreensão dessas hipóteses para cada modelo é uma tarefa complexa. Por esta razão sugerem que três suposições implícitas devem ser revisadas para melhorar a análise cinética: limitação de transferência de massa, síntese de char e existência de uma velocidade máxima de reação.

Se o objetivo é otimizar ou compreender o efeito de parâmetros como distribuições de tamanho de partícula, densidade de alimentação e reatividade na composição do gás de saída, o modelo cinético é uma boa opção. No entanto, estes modelos geralmente contêm parâmetros cinéticos e de transporte obtidos de testes experimentais. Mesmo se esses parâmetros forem medidos, o modelo resultante será em algum grau limitado à combinação específica do tipo e configuração de gaseificador, matéria-prima, AG e faixa de operação para a qual as velocidades e os parâmetros cinéticos são válidos (SIKARWAR et al., 2017).

2.4.3 Modelos CFD

Os modelos CFD são baseados na resolução de um conjunto de equações simultâneas para a conservação de massa, momento, energia e espécies em uma região discreta do gaseificador. São considerados altamente precisos para prever a temperatura e o rendimento do gás de gaseificação se a hidrodinâmica do gaseificador for bem conhecida (KU et al., 2014).

Neste tipo de modelos, os parâmetros complexos, como força de arrasto, porosidade do combustível e atenuação de turbulência são principalmente levados em consideração. A fase de fluxo é modelada usando o modelo de dois fluidos ou o modelo de partículas discretas. Por outro lado, a química heterogênea da gaseificação do combustível, incluindo a devolatilização, a combustão de char e a química da fase gasosa, também precisa ser modelada simultaneamente, considerando transferências de calor, massa e momentum (PATRA e SHETH, 2015). Entre os modelos CFD que estudam a gaseificação de produtos e resíduos da indústria de petróleo se encontram os desenvolvidos por Bader et al. (2018) e Sreedharan (2012).

Em alguns modelos CFD as variáveis de estado são computadas em duas dimensões (2D), os quais podem ser inadequados e insuficientes para a modelagem da gaseificação em leito fluidizado. Como as estruturas dos gaseificadores que utilizam leito fluidizado são geralmente não-axissimétricas, a hidrodinâmica do gaseificador não pode ser adequadamente descrita por modelos 2D axi-simétricos. Conseqüentemente, com base na previsão incorreta do padrão de fluxo, as previsões para outras variáveis, como a composição do gás e a temperatura do reator, também podem ser imprecisas (LIU et al., 2013).

Existem principalmente dois tipos de métodos para simulações CFD de gaseificação: a abordagem Euleriana-Lagrangiana e a abordagem Euleriana-Euleriana. Na abordagem Euleriana-Lagrangiana, a fase gasosa é descrita pelas equações de Navier-Stokes, enquanto a fase sólida é tratada como uma fase discreta. A trajetória de cada partícula é calculada pelas leis de movimento de Newton, e as colisões entre as partículas são descritas pelo modelo de esfera rígida. Outras variáveis, como temperatura e concentração de gases, são calculadas pelas equações de energia e transferência de massa para cada partícula (TALEBI e GOETHEM, 2014)

Em comparação com a abordagem de Euleriana-Lagrangiana, a abordagem Euleriana-Euleriana requer menos cálculos computacionais, porque a fase sólida é tratada como uma fase contínua. Nesta abordagem, as propriedades de transporte da fase sólida são estimadas pela teoria cinética do fluxo granular (LIU et al., 2013). A abordagem Euleriana-Euleriana foi usada inicialmente para desenvolver modelos da hidrodinâmica de sistemas de partículas de gás em *risers*, mas eles foram chamados de modelos frios e nenhuma reação química foi considerada (LIU, 2014). Com o desenvolvimento de computadores com melhores especificações técnicas e o progresso de técnicas numéricas e algoritmos, a abordagem Euleriana-Euleriana tem sido aplicada recentemente para simular os processos de gaseificação.

Segundo Singh et al. (2013) os modelos CFD que estudam gaseificação em leito fluidizado são capazes de fornecer informações qualitativas como fração de volume sólido e informações quantitativas, como perfis de temperatura, transferência de calor e emissões. No entanto, um dos principais desafios é o desconhecimento da evolução do tamanho, densidade, porosidade e composição do combustível durante a gaseificação.

Os modelos CFD também fornecem informações relevantes sobre os contornos de temperatura e a concentração de espécies ao longo do reator, as quais, quando combinados com um profundo conhecimento da hidrodinâmica do reator, podem fornecer uma previsão altamente precisa do rendimento do gás de gaseificação. Assim, os gaseificadores são frequentemente modelados usando abordagens Euleriana-Lagrangianas, sendo a fase sólida discreta tratada como fluxo de partículas, enquanto a fase gasosa é vista como um meio contínuo (RAMOS et al., 2019).

Os modelos CFD para gaseificação de leito fluidizado são todos baseados em leis de conservação de massa, momento, energia e espécies. No entanto, estas equações não são suficientes para descrever completamente o processo de gaseificação em leito fluidizado. Portanto, as equações governantes básicas do CFD precisam ser apoiadas com modelos ou

suposições físicas e químicas específicas para representar completamente um processo de gaseificação em leito fluidizado.

2.4.4 Modelos de Redes Neurais Artificiais

Os modelos de Redes Neurais Artificiais (RNA) se baseiam no uso de uma distribuição densa de elementos de processamento simples para fornecer uma representação de processos complexos não lineares, como pode ser observado na Figura 2.9 (SOUZA et al., 2012).

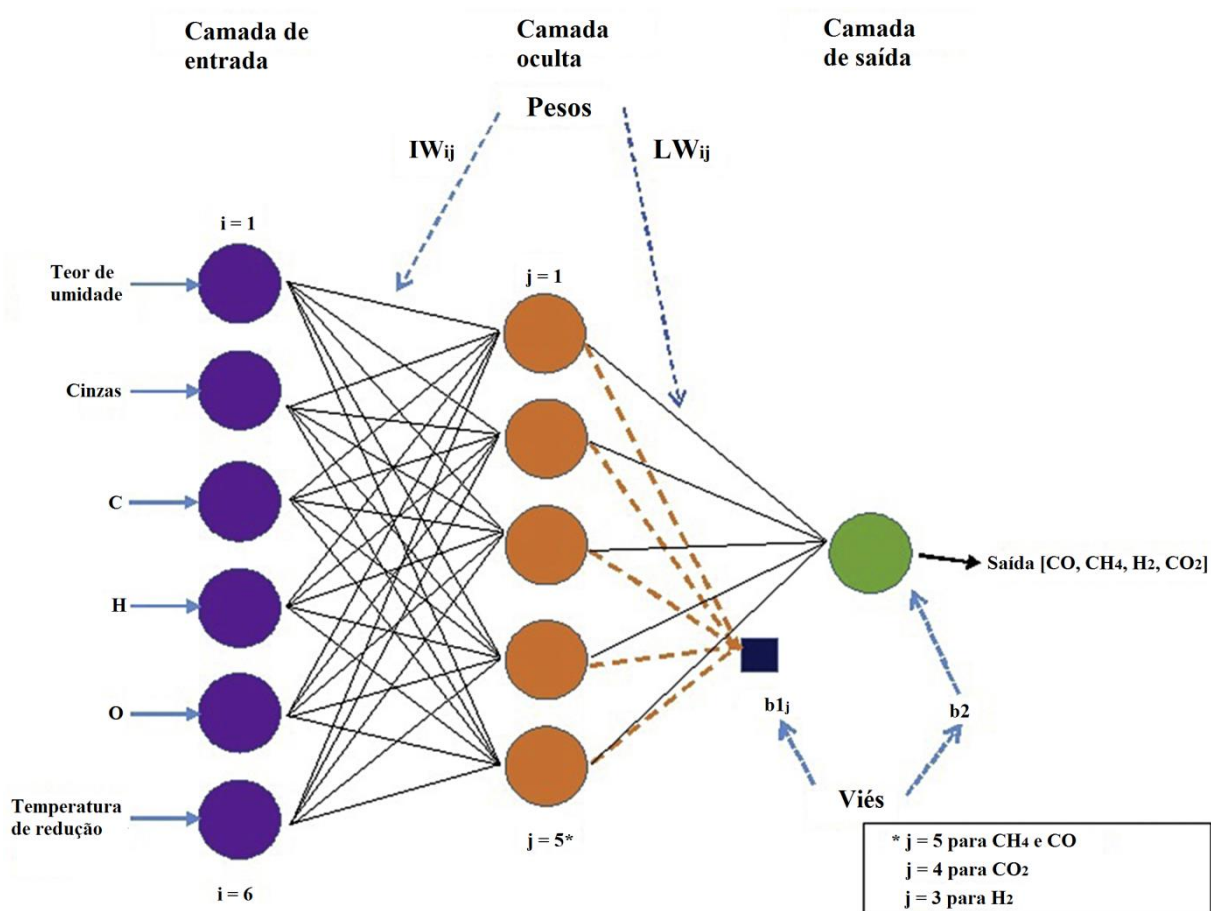


Figura 2.9. Arquitetura de RNA para prever os quatro principais compostos do gás de gaseificação em gaseificadores de leito fixo.

Estes modelos estão sendo amplamente utilizadas em muitos estudos como uma ferramenta de modelagem padrão. Embora a análise de redes neurais tenha ampla aplicação nos campos de reconhecimento de padrões, processamento de sinais, aproximação de funções e simulação de processos, tem sido utilizado nos últimos anos para modelagem de gaseificação de biomassa (BARUAH et al., 2017).

Este tipo de modelagem é útil quando o objetivo principal é a previsão de resultados, nos quais se considera que interações não lineares complexas existem em um conjunto de dados para a gaseificação (PUIG-ARNAVAT et al., 2013).

Mikulandrić et al. (2014) consideram a RNA como um interpretador que tem a capacidade de aproximar qualquer função contínua a uma precisão arbitrária, mesmo sem conhecimento a priori da estrutura da função. Os autores indicaram que os modelos de RNA provaram seu potencial na previsão de parâmetros de processos relacionados à conversão de energia, como no processo de produção de biodiesel, processo de combustão de carvão, motores Stirling e estimativa de rendimento e composição de gás em gaseificadores de leito fluidizado.

Patra e Sheth (2015) descreveram a RNA como uma ferramenta de modelagem padrão que consiste em uma camada de entrada, uma camada oculta e uma camada de saída de neurônios. Os neurônios na camada de entrada encaminham os sinais para os neurônios ocultos. Cada neurônio na camada oculta e de saída tem um parâmetro limiar conhecido como polarização. Por outro lado, os autores afirmaram que os modelos de RNA são categorizados como modelos não-mecanicistas, não-equilibrados e não-analíticos. No entanto, são obtidos resultados numéricos que podem ser usados para prever a composição de um gás produzido num gaseificador.

Devido ao seu comportamento não-mecanicista, não-equilibrado e não-analítico, as RNAs têm muitas limitações em termos de modelagem, apesar de sua precisão na predição da composição de gás de gaseificação. O desempenho das RNAs requer um grande conjunto de dados experimentais para calibrar e avaliar os parâmetros constantes da rede neural. Embora este tipo de modelo não possa produzir uma solução analítica exata, outorga um resultado numérico.

2.4.5 Trabalhos de modelagem com derivados de petróleo

Entre os estudos de modelagem de gaseificação de resíduos da indústria do petróleo se encontra o desenvolvido por Beheshti et al. (2014), que desenvolveram um modelo independente de tempo e zero dimensional baseado na cinética de reação para um processo de gaseificação de óleo extrapesado, utilizando O_2 como AG. Os resultados indicaram que um aumento na RE de 0,3 para 0,7 leva a diminuições no PCS do gás de gaseificação passando de 14 a 4 MJ/Nm³, uma redução da eficiência a frio de 75% para 20% e um incremento na eficiência da conversão de carbono de 35% até 80%, verificando que a maior conversão de char e o menor rendimento de alcatrão são possíveis com maior teor de água no óleo extrapesado. O estudo também ilustrou que o aumento da pressão de 10 para 50 atm não teve efeito significativo no aumento do PCS do gás seco.

Bader et al. (2018) avaliaram a gaseificação de óleo pesado numericamente, utilizando misturas O_2 e vapor como AG. Para tal, desenvolveram um modelo computacional CFD que

compreende a implementação das reações heterogêneas do char no software ANSYS Fluent™, obtendo um gás de gaseificação a uma temperatura de 1599 K e com 50,55% de CO, 42,71% de H₂, 3,55% de CO₂ e 0,54 de CH₄; demonstrando que o impacto da composição do gás de gaseificação na conversão do óleo é menor quando a umidade diminui.

Vaezi et al. (2011) desenvolveram um modelo de equilíbrio termoquímico para a simulação do processo de gaseificação de óleo pesado considerando ar, ar enriquecido com oxigênio e oxigênio puro como AG. Demonstraram que a gaseificação de óleo pesado utilizando uma RE de 0,32 possibilita a obtenção de um gás com poder calorífico de aproximadamente 15 MJ/m³, um teor de 42,5% em volume de H₂ e uma razão H₂/CO de aproximadamente 0,76. O estudo também revelou que variações na pressão de gaseificação entre 10 e 80 atm não tiveram efeitos significativos no poder calorífico do gás de gaseificação, mas levou a mudanças na temperatura de gaseificação que passou de 1250 K a 1400 K.

Ghassemi et al. (2015) estudam a gaseificação de óleo extrapesado utilizando um modelo baseado na abordagem de minimização da energia livre de Gibbs. Os autores observaram que um aumento na RE de 0,2 a 0,8 leva a uma diminuição considerável do PCS do gás de gaseificação (de 15,2 a 4,7 MJ/Nm³) e da eficiência a frio (80 a 47%), enquanto a eficiência da conversão de char aumenta de 43 a 92%.

Yang et al. (2016) modelaram o processo de gaseificação de óleo pesado para produzir um gás de gaseificação no software Aspen Plus™, sendo o AG misturas de ar e vapor. Os resultados mostraram que a temperatura desempenha um papel importante no processo, sendo que a temperatura de gaseificação de 800°C produz o maior rendimento de H₂ com 58 g H₂/kg de óleo. Também verificaram que a operação com uma razão vapor/óleo de 0,7 pode causar um aumento significativo no rendimento de H₂.

Yue et al. (2016) desenvolveram um modelo cinético de gaseificação de óleo pesado na presença de CaO que pode prever o rendimento de gás de gaseificação, concentração de alcatrão e parâmetros de desempenho. Os resultados mostraram que o incremento da razão vapor/petróleo de 0,5 para 0,9 favorece o incremento no índice de produção de CO₂ de 30 até 41 g/kg petróleo, enquanto o índice de formação de alcatrão não apresentou variações significativas conforme a razão vapor/petróleo foi acrescentada, sendo atingido um valor médio de alcatrão de 15 g/Nm³. Os autores observaram que aumentos na temperatura de gaseificação e na razão CaO/óleo têm um impacto positivo no craqueamento de alcatrão, sendo 800°C e 0,9 as melhores condições, respectivamente.

Sreedharan (2012) desenvolveu um modelo CFD baseado em uma abordagem Euleriana-Lagrangiana de fluxo multifásico para descrever os diferentes processos físicos e químicos que ocorrem dentro de um gaseificador de fluxo arrastado que utiliza óleo pesado como combustível. O desvio padrão da temperatura máxima (1429 °C) observada dentro da zona de combustão do gaseificador, não excedeu em 5% aos experimentos de Watanabe et al. (2002) e Ashizawa et al. (2005), obtendo previsões mais convincentes (menor desvio padrão) para as frações CO e H₂ em comparação com CO₂ e H₂. Por outro lado, os autores observaram que a fração molar prevista de CO (36%) e H₂ (34%) foram subestimadas com menos de 9% dos valores experimentais, enquanto a fração molar prevista de CO₂ (11%) e de H₂O (16%), foram superestimadas.

Banisaeed e Rezaee-manesh (2016) desenvolveram um modelo cinético de gaseificação de óleo pesado para investigar a influência do oxigênio como AG e da pressão de gaseificação na qualidade e rendimento do gás de gaseificação. Os resultados mostraram que um incremento de 0,4 a 1,0 na relação de oxigênio leva a aumentos no valor do PCS e na eficiência a frio do processo de gaseificação, os quais incrementam de 8,0 para 10,0 MJ/Nm³ e de 35% para 70%, respectivamente. Por outro lado, observaram que incrementos na pressão de gaseificação de 10 atm para 40 atm não influenciou no PCS e de produção específica do gás de gaseificação, obtendo variações mínimas nessas duas variáveis.

Martínez González et al. (2018) estudaram a gaseificação de borra de petróleo utilizando o software Aspen Hysys™ v8.6, considerando diferentes parâmetros cinéticos para avaliar a produção de gás de gaseificação utilizando misturas ar/vapor como AG. Os resultados mostraram que a conversão termoquímica da borra precisa de uma temperatura de gaseificação acima de 1300 °C para garantir uma alta conversão da mesma (> 90%), estimando que a necessidade de energia térmica para gaseificação está entre 0,80 e 1,25 kWh/kg borra, considerando uma razão de equivalência (RE) e razão vapor/borra nas faixas de 0,25-0,37 e 0,2-1,5 kg vapor/kg borra, respectivamente. Os autores determinaram que o rendimento do gás de gaseificação foi de 2,28 Nm³/kg borra, com um teor de H₂ próximo a 25% molar, para uma produção potencial de 1,84 Nm³ H₂/kg borra.

Entre as diferenças que podem ser destacadas entre o modelo de Martínez González et al. (2018) e o modelo de gaseificação desenvolvido nesta dissertação (será apresentado no capítulo 3) se encontram a abordagem da simulação e composição que foi considerada para o processo, pois o trabalho de Martínez González et al. (2018) baseia-se em um modelo cinético que estuda a velocidade de reação química dos compostos presentes em uma análise SARA hipotética. Além disso, esses autores obtiveram elevadas temperaturas de gaseificação

(próximas e superiores a 1300 °C) porque utilizaram uma borra de petróleo hipotética com uma composição parecida à que apresenta um óleo pesado, com teores de carbono superiores a 80% e teores de cinzas menores a 10%.

A maioria de modelos de gasificação de derivados de petróleo utilizaram como combustível o óleo pesado ou extrapesado, sendo escassos os estudos sobre a gaseificação de borra de petróleo. Entre os principais parâmetros que foram avaliados nesses estudos se encontram temperatura e pressão de gaseificação, RE e razão combustível/vapor, e a influência desses sobre a composição, produção e PCI do gás de gaseificação. Os resultados dos modelos anteriormente estudados são apresentados na Tabela 2.3.

Tabela 2.3. Resultados modelagem de gaseificação de óleos pesados e borras.

Temperatura de gaseificação (°C)	CO (%)	CO ₂ (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	Outros (%)	Referência
1300*	17	11	25	7	-	Martínez González et al. (2018)
1330	51	2	38	8	1	Beheshti et al. (2014)
1326*	50,55	3,55	42,71	0,54	2,65	Bader et al. (2018)
1197	57,5	0,021	34,7	7,7	0,64	Vaezi et al. (2011)
1250	36	11	34	3	16	Sreedharan (2012)
-	36,14	10,93	37,53	0,1	15,3	Ghassemi et al. (2015)

* Temperatura média de gaseificação

Foi observado que os modelos de gaseificação de borra reportados na literatura não consideraram dados cinéticos experimentais nem a caracterização do resíduo. Portanto, o presente trabalho tem como objetivo desenvolver um modelo de equilíbrio que permita determinar o potencial de produção de um gás obtido através do processo gaseificação de borra de petróleo, utilizando como dados de entrada uma caracterização físico-química realizada sobre este resíduo. No modelo desenvolvido também serão avaliadas diferentes condições de operação, diversos parâmetros de desempenho de gaseificação e como esses variam ao se utilizar diferentes tipos de agentes de gaseificação como ar, oxigênio e vapor superaquecido.

3 Modelagem do processo de gaseificação de borra e dos acionadores primários

Neste capítulo serão descritos os critérios e considerações do modelo computacional, utilizados para simular o processo de gaseificação de borra de petróleo, bem como o equacionamento proposto para o cálculo dos parâmetros do processo.

O modelo será detalhado em duas seções que constam de a.) alimentação de borra e AG ao sistema de conversão termoquímica, mostrado na seção 3.2, e b.) componentes da simulação do processo de gaseificação com seus três subsistemas, que serão apresentados na seção 3.4.

3.1 Descrição do software utilizado para modelar a gaseificação

Para o desenvolvimento do modelo foi selecionado o software Aspen Plus™ v.11.0, o qual é um simulador de processos com uma biblioteca de componentes que reproduz operações unitárias, equações de estado e pacotes de propriedades termodinâmicas (GONG et al., 2019). Ao conectar vários componentes através de fluxos de massa e energia, o Aspen Plus™ pode simular o desempenho em estado estacionário e dinâmico de processos baseados em diferentes compostos químicos (HANTOKO et al., 2019). Na indústria de petróleo, o software é comumente utilizado para a simulação e otimização de processos de refino, pois pode realizar o cálculo da destilação de petróleo através de cálculos “*stage-by-stage*”, além de conter um gerenciador de dados que organiza os pseudo-compostos separadamente (HAYDARY, 2019).

O software Aspen Plus™ oferece uma base de dados termodinâmica abrangente para o cálculo preciso de propriedades físicas, propriedades de transporte e comportamento de fase para as indústrias de petróleo, gás e petroquímica. A biblioteca permite o uso de modelos que incluem reatores de destilação, operação de transferência de calor e massa, equipamentos rotativos, controladores e operações lógicas, tanto no estado estacionário quanto no estado dinâmico (ASPENTECH, 2019; LAN et al., 2018). A simulação em estado estacionário executa um balanço de massa e energia de um processo em estado de equilíbrio, ignorando qualquer mudança ao longo do tempo (MOKHATAB et al., 2019). No entanto, na simulação dinâmica a dependência do tempo é incorporada nos modelos através de uma derivada da equação de continuidade e da primeira lei da termodinâmica (TAQVI et al., 2016). Simulações dinâmicas exigem maior tempo de cálculo, pois são matematicamente mais complexas do que uma simulação em estado estacionário.

O Aspen Plus™ utiliza o conceito de pacote de fluidos ou “*Fluid Package*” como o conteúdo de todas as informações necessárias para desenvolver cálculos de propriedades físicas e químicas na simulação. O pacote de fluidos permite definir todas as informações (propriedades, compostos químicos, componentes hipotéticos, parâmetros de interação, reações, dados tabulados, etc.) dentro de um arquivo (AL-MALAH, 2016), o que se traduz em três vantagens:

- Todas as informações associadas são definidas em um único local, o que permite a fácil criação e modificação das informações.
- Os pacotes de fluidos podem ser armazenados como um arquivo completo para uso em qualquer simulação.
- Vários pacotes de fluido podem ser usados na mesma simulação. No entanto, todos os pacotes definidos estão dentro do gerenciador de simulação básico.

3.1.1 Equação de estado selecionada

Considerando a natureza da borra de petróleo e o processo de conversão termoquímica a ser simulado, para o cálculo das propriedades termodinâmicas do modelo, foi selecionada a equação de estado Peng- Robinson (PR) disponível no Aspen Plus™, a qual tem a capacidade de lidar com pseudo-componentes hipotéticos e com hidrocarbonetos de alto peso molecular (HAYDARY, 2019). Por esta razão, é amplamente utilizada para simulações em refinarias de petróleo.

É importante saber que essa equação resolve rigorosamente qualquer sistema de uma, duas ou três fases com um alto grau de eficiência e confiabilidade, sendo aplicável para uma ampla faixa de condições operacionais, como são: temperaturas superiores a -271°C e pressões menores que 100.000 kPa, sendo ideal para cálculos de equilíbrio líquido-vapor, bem como para o cálculo de densidades líquidas para sistemas de hidrocarbonetos (LOPEZ-ECHEVERRY et al., 2017).

Para aplicações na indústria de petróleo, gás ou petroquímica, a equação de estado PR é recomendada e geralmente usada para as seguintes simulações: desidratação com trietilenoglicol, desidratação com aromáticos, processamento criogênico de gás, separação de ar, colunas de destilação atmosférica e a vácuo de petróleo, sistemas de produção de H_2 , sistemas de reservatórios, inibição de hidratos e sistemas de óleo cru (NTUA, 2018).

Diversas modificações na equação PR original foram realizadas no software para estender sua aplicabilidade e melhorar suas previsões para alguns sistemas não ideais. A equação PR do Aspen Plus™ é apresentada na equação (3.1).

$$P = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m(V_m + b) + b(V_m - b)} \quad (3.1)$$

Onde

V_m representa o volume molar. O parâmetro b é calculado usando a equação (3.2)

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (3.2)$$

Onde b_i é uma propriedade específica do componente e não depende de interações para ser calculada.

Por outro lado, o parâmetro a é dado pela equação (3.3)

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j (a_i a_j)^{0.5} (1 - k_{ij}) \quad (3.3)$$

Onde a_i é uma propriedade específica do componente, sendo função da temperatura, temperatura crítica, pressão crítica e fator acêntrico. O parâmetro de interação k_{ij} é dado pela equação (3.4)

$$k_{ij} = k_{ij}^{(1)} + k_{ij}^{(2)}T + \frac{k_{ij}^{(3)}}{T} \quad (3.4)$$

Onde k_{ij} 's são constantes de interação binária, determinadas no Aspen Plus™ a partir da regressão dos dados de equilíbrio de fase.

Considerando os argumentos expostos anteriormente, o uso do software Aspen Plus™ considerando a equação PR é uma opção viável para desenvolver o modelo computacional do processo de gaseificação de borra de petróleo.

3.2 Considerações iniciais do modelo de gaseificação

O esquema do sistema proposto para o processo de gaseificação de borra é apresentado na Figura 3.1. Para o desenvolvimento do modelo, o primeiro passo foi definir os parâmetros das correntes que ingressam no processo de gaseificação, que correspondem a uma corrente de borra de petróleo e outra de AG. Posteriormente foram definidas as condições do processo, componentes, fluxos e parâmetros requeridos para cada um dos subsistemas estabelecidos para a simulação do gaseificador no software Aspen Plus™, entre os quais estão pirólise, oxidação e redução. Finalmente, os gases produzidos são direcionados para um processo de

limpeza e secagem, com o objetivo de remover as partículas sólidas, umidade e char, sendo assim obtido o gás de gaseificação.

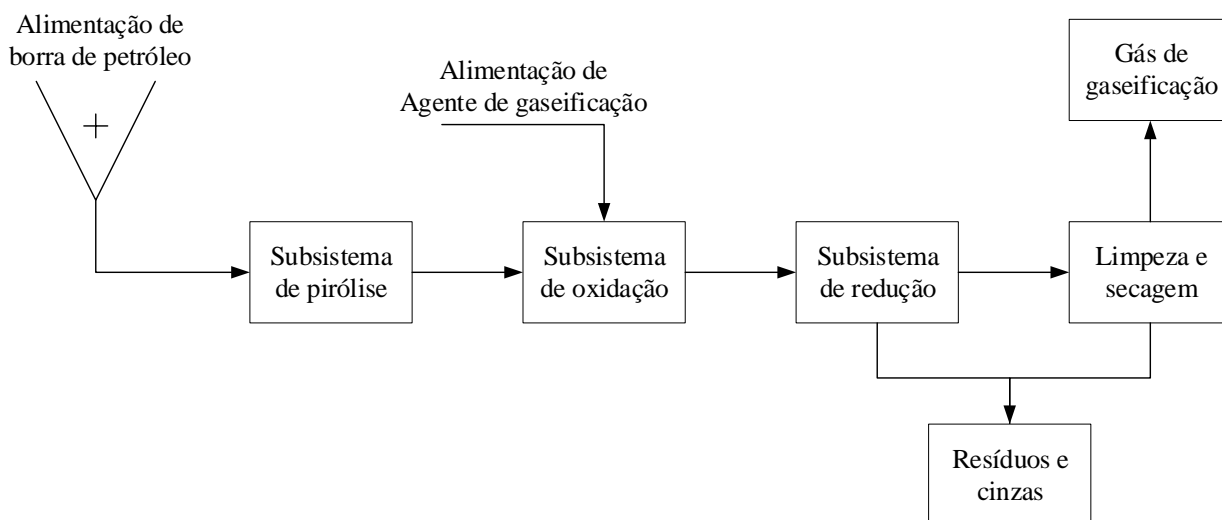


Figura 3.1. Diagrama do sistema de gaseificação.

Com base nas composições obtidas do gás de gaseificação, foram avaliados parâmetros, tais como: PCI e produção específica do gás de gaseificação, bem como a eficiência a frio e a quente de gaseificação.

É importante indicar que o modelo desenvolvido é capaz de simular o processo de gaseificação para diferentes condições operacionais sem considerar o tipo de gaseificador, pois as reações de pirólise, oxidação e redução ocorrem em qualquer gaseificador independente da configuração e tipo de leito do mesmo. Por outro lado, por se tratar de um modelo de equilíbrio, a composição do gás de gaseificação dependerá exclusivamente da minimização da energia livre de Gibbs.

3.2.1 Alimentação da borra de petróleo

A partir das bibliotecas do Aspen Plus™, compostos convencionais e não convencionais podem ser utilizados para desenvolver um modelo computacional. Os compostos utilizados no presente trabalho são apresentados na Tabela 3.1, onde os elementos monoatômicos e diatômicos (S, C, H₂, N₂ e O₂) são as espécies químicas obtidas na decomposição da borra de petróleo, enquanto os outros compostos químicos correspondem aos principais gases que são formados pelas reações que ocorrem ao longo do processo de gaseificação.

Dado que a borra de petróleo se encontra dentro da categoria de não convencionais, é necessário fornecer uma caracterização físico-química deste resíduo no software. A caracterização realizada sobre a borra contém análise elementar, análise imediata, PCS,

concentração de metais, viscosidade, difração de raios X e análise SARA, sendo essas análises descritas na seção 3.3.

Tabela 3.1. Compostos químicos utilizados no modelo.

Formula	Tipo	Nome no Aspen
O ₂	Convencional	Oxygen
N ₂	Convencional	Nitrogen
CO	Convencional	Carbon-monoxide
CO ₂	Convencional	Carbon-dioxide
H ₂ O	Convencional	Water
CH ₄	Convencional	Methane
H ₂	Convencional	Hydrogen
SO ₂	Convencional	Sulfure-dioxide
NH ₃	Convencional	Ammonia
H ₂ S	Convencional	Hydrogen-Sulfiden
NO	Convencional	Nitric-oxide
C	Convencional	Carbon-graphite
S	Convencional	Sulfur
Borra	Não Convencional	Borra
Cinzas	Não Convencional	Cinzas

A quantidade de borra a ser alimentada ao gaseificador foi estabelecida utilizando a informação que foi obtida durante uma visita técnica à REGAP, onde foram disponibilizadas as quantidades estimadas de cada tipo de borra gerada na refinaria, como mostrado na Figura 3.2.

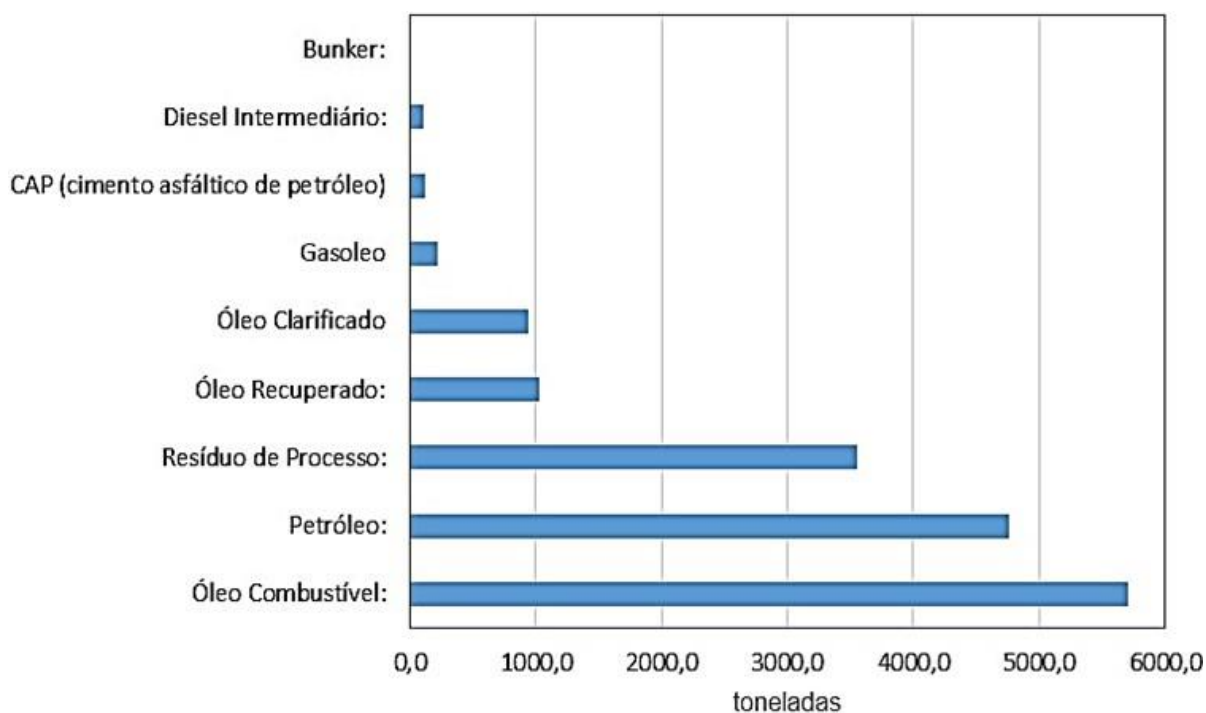


Figura 3.2. Estimativa dos principais tipos de borras geradas na REGAP.

Devido a que a borra de óleo combustível mostrou uma geração aproximada de 5.600 toneladas/ano, essa foi selecionada como a borra de referência para esta dissertação. Portanto, foi fixada uma vazão de 600 kg/h de borra de óleo combustível a ser alimentada ao processo de gaseificação, o qual é um valor que não ultrapassa a quantidade total gerada desse tipo de borra na REGAP.

Por outro lado, para determinar a entalpia e densidade dos compostos não convencionais (borra e cinzas), foram utilizados os modelos HCOALGEN e DCOALIGT, respectivamente. Esses dois modelos consideram as análises elementar e imediata para realizar os cálculos e estão disponíveis no software Aspen Plus™. O modelo HCOALGEN está baseado em correlações empíricas para estimar a entalpia de combustão, a entalpia de formação e o calor específico, enquanto o modelo DCOALIGT está baseado em correlações do *Institute of Gas Technology* para determinar a densidade.

3.2.2 Alimentação dos agentes de gaseificação

Para o processo de gaseificação é requerido um reagente para provocar as reações de oxidação que vão ocorrer no gaseificador. Os AG utilizados neste estudo serão ar, oxigênio puro e suas misturas com vapor de água superaquecido, com o objetivo de determinar qual deles tem o maior potencial para produzir gás de gaseificação. Nesta dissertação foi adotado o termo RE quando ar ou oxigênio são utilizados como AG no processo, posto que o ar tem as mesmas propriedades oxidantes que o oxigênio puro, mas com presença de nitrogênio que é um composto quimicamente inerte. A RE influencia no consumo de matéria prima a gaseificar para todos os tipos de gaseificadores, bem como na eficiência a frio do processo, composição e poder calorífico do gás de gaseificação (UPADHYAY et al., 2019); sendo definida como a razão entre o combustível e o AG na condição real, dividida pela mesma razão, mas em condição estequiométrica, como é apresentado na equação (3.5).

$$RE = \frac{\left(\dot{m}_A/\dot{m}_B\right)}{\left(\dot{m}_A/\dot{m}_B\right)_{est}} = \frac{\left(\dot{m}_O/\dot{m}_B\right)}{\left(\dot{m}_O/\dot{m}_b\right)_{est}} \quad (3.5)$$

Onde

\dot{m}_B : vazão mássica de borra alimentada ao gaseificador (kg/h)

\dot{m}_A : vazão mássica de ar alimentada ao gaseificador (kg/h)

\dot{m}_O : vazão mássica de oxigênio alimentada ao gaseificador (kg/h)

Os cálculos das razões mássicas estequiométricas ar/borra $(\dot{m}_A/\dot{m}_B)_{est}$ e oxigênio/borra $(\dot{m}_o/\dot{m}_B)_{est}$ serão apresentados na seção 4.2.

Por outro lado, quando é alimentado vapor de água como AG, deve ser considerado um parâmetro de entrada ao modelo conhecido como razão de vapor/borra (VB), o qual é definido como a razão entre a vazão mássica do vapor e a vazão mássica da borra (ERI et al., 2017). O valor de VB pode variar entre 0,2 e 1,5 kg vapor/kg borra a fim de garantir as reações de gaseificação do char, reforma de hidrocarbonetos e reação de Shift (DE SALES et al., 2017; GAI et al., 2016; MARTÍNEZ GONZÁLEZ et al., 2019). O cálculo da quantidade de vapor de água que será alimentada ao gaseificador é realizado utilizando a equação (3.6).

$$\dot{m}_{vapor} = (\dot{m}_{borra} \times VB) - umidade \quad (3.6)$$

Onde:

\dot{m}_{vapor} : Vazão mássica de vapor de água enviada ao gaseificador (kg/h)

\dot{m}_{borra} : Vazão mássica de borra enviada ao gaseificador (kg/h)

VB: Razão mássica entre vapor e borra de petróleo (kg vapor/kg borra)

Umidade: Vazão mássica de umidade presente na borra (kg/h)

3.3 Caracterização da borra de petróleo

A borra de petróleo foi inserida no modelo de gaseificação considerando as caracterizações que foram realizadas sobre a mesma. Entre as análises que foram utilizadas para definir a corrente de borra no Aspen Plus™ se encontram análise elementar, análise imediata, poder calorífico e viscosidade, sendo os métodos utilizados para cada uma dessas análises mostrados a continuação.

3.3.1 Análise elementar

Foi realizada segundo a norma ASTM D5373 (2008) e utilizando um analisador elementar Perkin Elmer CHNS/O 2400 Série II com desvio padrão relativo de $\pm 0,2\%$, sendo quantificadas as concentrações percentuais de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre, enquanto o oxigênio foi determinado por diferença.

3.3.2 Análise imediata

Foi feita em atmosfera de N_2 segundo a norma ASTM D3172 (2013) e utilizando analisador termogravimétrico (TGA) Leco 701 com um desvio padrão relativo de $\pm 0,02\%$.

3.3.3 Poder calorífico superior

Foi determinado utilizando a norma ASTM D5865 (2013b) e utilizando uma bomba calorimétrica C2000 IKA com desvio padrão relativo de $\pm 0,05\%$.

3.3.4 Viscosidade

Foi realizado utilizando um viscosímetro *Brookfield* e considerando a norma ASTM D5133 (2015).

Foram realizadas outras análises como absorção atômica, difração de raios X, fluorescência de raios X e análise SARA, os quais são importantes para determinar as frações inorgânicas presentes na borra e que podem estar presentes nas cinzas produzidas no processo de gaseificação. A seguir são mostrados os métodos ou procedimentos para cada uma dessas análises.

3.3.5 Absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica é uma técnica na qual, átomos gasosos livres absorvem radiação eletromagnética em um comprimento de onda específico para produzir um sinal mensurável. O sinal de absorção é proporcional à concentração dos átomos de absorção livre na trajetória óptica (FERNÁNDEZ et al., 2019). Essa técnica é utilizada para a determinação dos níveis de concentração de metais e não é recomendado se um grande número de elementos deve ser medido em uma única amostra (CHEREMISINOFF, 2001).

Para a realização do ensaio inicialmente foi feita uma abertura na amostra de borra, ou seja, a amostra foi convertida através de uma reação química em outra forma sólida que é facilmente solúvel, com o objetivo de fazer uma extração dos elementos presentes. Para essa abertura foram necessários 0,5 gramas de borra misturados com 10 mL de ácido nítrico. Posteriormente, as amostras foram digeridas em um forno micro-ondas usando dois estágios, o primeiro durante 4,5 minutos a 170°C e o segundo durante 5,5 minutos a 180°C, tal como sugerido pela norma 3051 da EPA (2007). Finalmente, as amostras foram filtradas em papel Wetham 42 e levadas para análise quantitativa por varredura no espectrômetro de absorção atômica com desvio padrão relativo de $\pm 0,5\%$.

3.3.6 Análise SARA

A análise SARA é amplamente usada para dividir os compostos do petróleo bruto de acordo com sua polaridade em quatro tipos de compostos (saturados, aromáticos, resinas e

asfaltenos), outorgando uma caracterização confiável das frações do petróleo, importantes para otimização e avaliação de desempenho de produtos obtidos na indústria de petróleo, processos de refino e questões ambientais (ASHOORI et al., 2017).

Dos mencionados acima, o asfaleno é um dos componentes mais pesados do petróleo bruto, considerado como uma mistura molecular aromática complexa (ZUO et al., 2019). Os asfaltenos são conhecidos por serem componentes que causam uma série de problemas como a formação de depósitos ou coqueificação em equipamentos. Eles também são responsáveis pela formação de camadas de borra em reservatórios de petróleo, que podem impedir a recuperação de petróleo bruto (ABBOTT e POVEY, 2012).

Devido à imprecisão na quantificação dos teores de resinas e asfaltenos separadamente na borra, esses foram determinados na análise realizada como compostos polares, tal como foi reportado por Rocha et al. (2019). A separação representativa da fração saturada, aromática e polares da borra de petróleo foi realizada de acordo com a norma modificada ASTM D2549–02 (2007), utilizando uma coluna cromatográfica preparativa de 25 cm e embalada com 20 g de sílica ativada.

Pela complexidade da borra, o tamanho de partícula da sílica e a quantidade dos solventes sugeridos na norma foram alterados para poder calcular os compostos presentes na amostra. Assim, o tamanho de partícula da sílica utilizada foi de 230 a 400 *mesh*, previamente ativada a 120 ° C por 12h. Uma suspensão de sílica com 0,2 g de borra foi transferida para o topo da coluna, seguida por sucessivas eluições: com 200 mL de hexano; 200 mL da mistura de hexano e diclorometano (1:1); e 200 mL de metanol. Finalmente, o método gravimétrico foi utilizado para a determinação das três frações: saturados, aromáticos e polares (asfaltenos + resinas).

3.3.7 Difração de raios X

A difração de raios X (DRX) é uma técnica não destrutiva que fornece informações detalhadas sobre a estrutura cristalográfica, composição química e propriedades físicas dos materiais (SIMA et al., 2016).

Nesta dissertação, a técnica foi efetuada através do método do pó, mediante o emprego de difratômetro de raios X com detector sensível a posição (KNAPP et al., 2004). A identificação das fases cristalinas foi obtida por comparação do difratograma da amostra com os bancos de dados PF2 do Centro Internacional de Dados de Difração (*International Center for Diffraction Data-ICDD*) e do Banco de dados de Estrutura Cristalina (*Inorganic Crystal Structure Database-ICSD*).

3.3.8 Fluorescência de raios X

A fluorescência de raios X (FRX) é geralmente aplicada à análise quantitativa de amostras para conhecer a distribuição dos elementos inorgânicos presentes nas mesmas, determinando os elementos que vão desde berílio a urânio, correspondentes aos elementos químicos com números atômicos na faixa de 4 até 92 (TAYLOR, 2017).

Para realizar a análise qualitativa dos elementos contidos nas amostras de borra de petróleo foi utilizada a norma JIS K 0119 da Associação Japonesa de Padrões, em inglês *Japanese Standards Association* (JSA, 2008), a qual especifica as regras gerais para a medição com raios X de uma amostra usando um instrumento de análise por espectrometria de raios X fluorescente.

Para a quantificação dos elementos identificados foi utilizada a norma ASTM D 3682 (2013), que indica os métodos de determinação de elementos principais e secundários em resíduos de processos de combustão que utilizam carvão e coque. O equipamento utilizado foi um espectrômetro de emissão atômica de plasma-ICP, marca Varian, modelo Vista MPX.

3.4 Componentes da simulação do processo de gaseificação

Uma vez definidas as correntes de entrada do modelo, são selecionados os componentes que representam as operações unitárias para cada etapa do processo, estabelecendo condições de temperatura e pressão, correntes de entrada e saída, bem como outros parâmetros para seu funcionamento. Para a simulação do processo de gaseificação de borra de petróleo foram definidos os seguintes quatro subsistemas: (i) pirólise, (ii) oxidação, (iii) redução e (iv) tratamento do gás de gaseificação, detalhados nas seções 3.4.1, 3.4.2, 3.4.3 e 3.4.4, respectivamente.

No diagrama de processo mostrado na Figura 3.3, 600 kg/h de uma corrente de borra ingressará inicialmente ao subsistema de pirólise ou devolatilização (composto pelo reator R-101), onde será decomposta em moléculas pequenas e char a partir das moléculas presentes na caracterização físico-química da borra. Os produtos do subsistema de pirólise são separados através do S-101 em duas correntes, sendo a corrente COMP a que reage com o AG para produzir moléculas menores no subsistema de oxidação (reator R-102), e finalmente no subsistema de redução composto por um reator R-103 será produzido o gás de gaseificação. A mistura de gás quente e cinzas é conduzida para fora do reator R-103 para um tratamento pós-gaseificação composto pelos seguintes estágios: separação de impurezas (ciclone S-102), resfriamento (resfriador E-101) e secagem do gás (separador S-103).

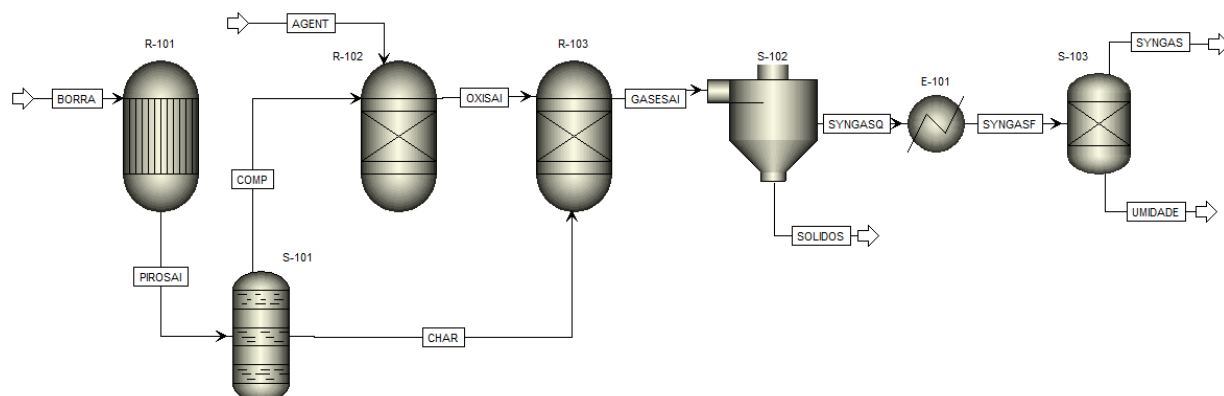


Figura 3.3. Diagrama do processo de gaseificação de borra de petróleo.



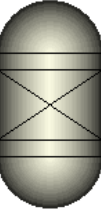
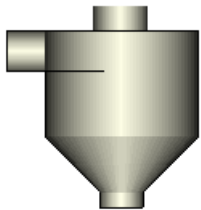
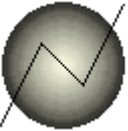
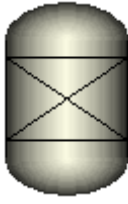
Para o modelo, foram adotadas algumas considerações em concordância com o reportado por vários autores que desenvolveram modelos de equilíbrio (ACAR e BÖKE, 2019; GAGLIANO et al., 2017; PUIG-GAMERO et al., 2018):

- A simulação é desenvolvida em regime permanente.
- Os processos de secagem e pirólise ocorrem instantaneamente.
- A pressão e a temperatura são uniformes dentro dos reatores R-101, R-102 e R-103.
- Todas as reações atingem o equilíbrio nos reatores R-102 e R-103.
- Char é assumido com um teor de 100% de carbono.
- Cinzas são consideradas como um material quimicamente inerte e não convencional.
- A formação de alcatrão e hidrocarbonetos pesados durante a gaseificação é negligenciada.
- Não são consideradas perdas de calor para o meio (modelo adiabático).

A sequência dos reatores R-101, R-102 e R-103, não sempre representa o que acontece em processos de gaseificação, por exemplo, nos gaseificadores de leito fluidizado as reações de pirólise, oxidação e redução ocorrem ao mesmo tempo. Porém, nesta dissertação foi selecionada essa sequência com o intuito de realizar inicialmente a decomposição do componente não convencional inserido no Aspen Plus™ (corrente de borra de petróleo), e assim obter os compostos químicos que serão utilizados como reagentes para as reações que ocorrem no processo de gaseificação.

A Tabela 3.2 mostra os equipamentos e parâmetros de operação selecionados no software Aspen Plus™ para o desenvolvimento do modelo de equilíbrio do processo de gaseificação de borra de petróleo.

Tabela 3.2. Blocos utilizados no modelo desenvolvido.

Equipamento de Aspen Plus™	Condições de operação	Descrição do equipamento
 Ryield (Reator de rendimento)	Pressão: 1 atm Referências: (MOHAMED ALI et al., 2017; YANG et al., 2016)	Decompõe a borra de petróleo em componentes convencionais. O reator (R-101) tem uma corrente mássica de entrada que corresponde à borra de petróleo e uma corrente mássica de saída dos produtos da pirólise.
 SSplit (divisor)	Componente sólido separado: char não convertido. Referências: (HAN et al., 2017; RUDRA PAUL et al., 2020)	O bloco S-101 separa a fração de char presente nos produtos da pirólise. Os produtos do bloco R-101 são separados em duas correntes, uma corrente onde está o char não convertido e outra corrente associada aos voláteis e a fração de char restante.
 RGibbs (reator de Gibbs)	Pressão: 1 atm Opção de cálculo: Cálculo de equilíbrio de fase Referências: (KUO et al., 2014; NÁSNER LOZANO et al., 2017)	Os reatores de Gibbs simulam as reações entre componentes convencionais através da minimização de energia livre de Gibbs e restrição de equilíbrio químico. Nos reatores R-102 e R-103 ingressam duas correntes mássicas, tendo o R-103 como produto um gás pobre a alta temperatura.
 SSplit (ciclone)	Componente sólido separado: Cinzas Referências: (DE FILIPPIS et al., 2015; WOOLCOCK; BROWN, 2013)	O bloco S-102 separa os sólidos presentes nos gases. O gás produzido no R-103 é separado em duas correntes, uma corrente mássica onde estão unicamente os sólidos e outra do gás que será resfriado
 Cooler (Resfriador)	Temperatura: 25 °C Pressão: 1 atm Referências: (DE FILIPPIS et al., 2015; WOOLCOCK; BROWN, 2013)	O R-101 resfria o gás até temperatura ambiente. Tem uma corrente mássica de entrada que corresponde ao gás livre de sólidos e uma corrente mássica de saída que é do gás resfriado.
 Sep (separador instantâneo)	Temperatura: 20°C Pressão: 1 atm Referências: (HAN et al., 2017; MARTÍNEZ GONZÁLEZ et al., 2018)	O S-103 separa as frações líquidas presentes na corrente de gás. O gás resfriado é separado em duas correntes mássicas, uma que contém a fração líquida e outra que contém a fração de vapor, sendo esta última o gás de gaseificação que pode ser utilizado para diferentes aplicações.

3.4.1 Pirólise

Para a simulação da etapa de pirólise foi selecionado um reator de rendimento (R-101), o qual é muito útil quando a distribuição dos produtos é conhecida, enquanto a estequiometria e cinética da reação são desconhecidas. O reator simula a decomposição da corrente BORRA produzindo a corrente PIROSAI, a qual está composta por cinzas, umidade e elementos, tais como: C, H₂, O₂, N₂, S, através de uma rotina desenvolvida em Fortran (apresentada no Apêndice A) baseada nas análises elementar e imediata da borra. Posteriormente, a corrente PIROSAI é separada no separador S-101, onde é produzida a corrente COMP que contém os voláteis e a corrente CHAR composta pela fração de char associada ao carbono fixo presente na borra.

3.4.2 Oxidação

Na oxidação, os constituintes das correntes COMP (composta por voláteis e uma fração de char) e a correspondente aos AG (AGENT) são enviados para o reator de Gibbs R-102, o qual é usado para estabelecer a composição de equilíbrio químico entre reagentes e produtos, sendo útil quando a temperatura e a pressão das reações são conhecidas, enquanto a estequiometria é desconhecida.

3.4.3 Redução

Os produtos da oxidação (OXISAI) e o char não convertido proveniente da pirólise (CHAR) ingressam no reator de Gibbs R-103 localizado no subsistema de redução, o qual, por meio da minimização da energia livre de Gibbs, ajusta a composição do gás produzido na corrente GASEISAI. O cálculo da energia livre de Gibbs de um composto não convencional (neste caso a borra) pode ser realizado pela decomposição da borra em seus elementos pelo R-101 e imediatamente calculada nos R-102 e R-103.

3.4.4 Tratamento do gás de gaseificação

O ciclone S-102 tem a função de simular a separação das frações sólidas e cinzas presentes na corrente GASEISAI. A corrente SYNGASQ proveniente de S-102 corresponde ao gás pobre úmido e a altas temperaturas, o qual é resfriado até temperatura ambiente pelo resfriador E-101. Finalmente, a fração líquida presente na corrente SYNGASF é separada pelo bloco S-103, onde é obtida a corrente SYNGAS, que corresponde ao gás de gaseificação.

3.4.5 Reações químicas envolvidas no processo de gaseificação

Para cada um dos subsistemas do processo de gaseificação da borra de petróleo descritos acima, foram consideradas reações químicas, tais como de reforma catalítica com vapor e oxidação parcial, a fim de decompor os compostos presentes na borra. Todas essas reações são apresentadas na Tabela 3.3, onde se pode observar que durante a pirólise, as moléculas da borra são decompostas em compostos voláteis e char, na ausência de O₂ (BASU, 2013).

Tabela 3.3. Reações químicas consideradas no processo de gaseificação.

	Reação Química	Calor de reação (kJ/mol)	Nome da reação	Componente Figura 3.3
R1	Borra \rightarrow voláteis (H ₂ , CO, CO ₂ , H ₂ O e CH ₄) + Char	-	Pirólise	R-101
R2	H ₂ + 1/2O ₂ \rightarrow H ₂ O	-242	Oxidação de hidrogênio	R-102
R3	CO + 1/2O ₂ \rightarrow CO ₂	-238	Oxidação total do CO	R-102
R4	C + 1/2O ₂ \rightarrow CO	-111	Oxidação parcial do char	R-102
R5	C + O ₂ \rightarrow CO ₂	-394	Oxidação total do char	R-102
R6	C + CO ₂ \leftrightarrow 2CO	+172	Reação de Boudouard	R-103
R7	CO + H ₂ O \leftrightarrow CO ₂ + H ₂	-41	Reação de shift	R-103
R8	C + H ₂ O \leftrightarrow CO + H ₂	+131	Gaseificação do char	R-103
R9	C + 2H ₂ \leftrightarrow CH ₄	-75	Hidrogenação do char	R-103
R10	CH ₄ + H ₂ O \leftrightarrow CO + 3H ₂	+206	Reforma de metano	R-103

Fonte: Adaptado de Han et al. (2017) e Susastriawan et al. (2017)

Geralmente, o calor liberado durante a oxidação é usado pelas outras reações endotérmicas durante a redução (Reação de Boudouard, Gaseificação do char e reforma de metano). As principais reações de gaseificação ocorrem durante o processo de redução, no qual também acontecem reações exotérmicas, tais como a reação de shift e a hidrogenação do char.

3.5 Equacionamento considerado no modelo de gaseificação

O modelo computacional desenvolvido utiliza a abordagem de minimização da energia livre de Gibbs para estimar a composição do gás de gaseificação a diferentes condições operacionais do processo de gaseificação de borra. O cálculo é realizado procurando a condição termodinâmica em que a energia livre de Gibbs do sistema reagente seja mínima no estado de equilíbrio químico.

A energia livre de Gibbs de um sistema é determinada a partir da equação (3.7)

$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \mu_i \quad (3.7)$$

onde

n_i : número de moles da espécie i .

μ_i : potencial químico da espécie i , apresentado na equação (3.8)

$$\mu_i = \Delta \bar{G}_{f,i}^\circ + RT \ln(y_i) \quad (3.8)$$

onde

y_i : fração molar da espécie i no gás, que corresponde à razão entre o número de moles da espécie i (n_i) e o número total de moles (n_{tot}) na mistura.

$\Delta \bar{G}_{f,i}^\circ$: energia livre padrão de Gibbs de formação da espécie i .

Substituindo a equação (3.8) na (3.7) se obtém a equação (3.9), a qual representa a energia livre de Gibbs de um sistema considerando o número de moles das espécies.

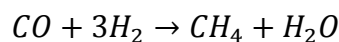
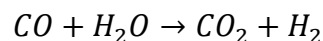
$$G^t = \sum_{i=1}^N n_i \Delta \bar{G}_{f,i}^\circ + \sum_{i=1}^N n_i RT \ln\left(\frac{n_i}{n_{tot}}\right) \quad (3.9)$$

O cálculo da temperatura foi realizado utilizando a modelagem desenvolvida por Nascimento (2015), considerando que essa temperatura pode ser determinada através da primeira lei da termodinâmica, sendo função da entalpia dos reagentes e dos produtos da reação tal como é apresentado na equação (3.10).

$$\sum_R N_i \bar{h}_{ir} - \sum_P N_f \bar{h}_{ip} = 0 \quad (3.10)$$

Onde \bar{h}_{ir} e \bar{h}_{ip} são as entalpias de formação em kJ/kmol dos reagentes no estado de referência (298 K e 1 atm) e dos produtos na temperatura T (K) e pressão atmosférica, respectivamente. A temperatura T é assumida no modelo e determinada através de um processo iterativo com base em um erro pré-estabelecido.

O modelo de Nascimento (2015) assume que todas as reações químicas estão em equilíbrio termodinâmico, sendo as principais reações descritas a seguir:



Portanto, as constantes de equilíbrio provenientes da reação de shift e reforma de metano são calculadas com as equações (3.11) e (3.12), respectivamente.

$$k_1 = \frac{a_1 a_3}{a_2 a_4} = e^{-(\bar{g}_{T,CO_2} + \bar{g}_{T,H_2} - \bar{g}_{T,CO} - \bar{g}_{T,H_2O})/RT} \quad (3.11)$$

$$k_2 = \frac{a_5 a_4}{a_2 (a_3)^3} = e^{-(\bar{g}_{T,H_2O} + \bar{g}_{T,CH_4} - \bar{g}_{T,CO} - 3\bar{g}_{T,H_2})/RT} \quad (3.12)$$

A variação de entalpia está dada pela equação (3.13).

$$\Delta_h = h_f^0 + \int_{T_0}^T C_p dt \quad (3.13)$$

Quando a equação (3.13) é estabelecida como uma função da temperatura, pode se obter a equação (3.14)

$$\begin{aligned} & \bar{h}_{f,comv}^0 + \alpha \bar{h}_{f,H_2O,l}^0 + \gamma \bar{h}_{f,H_2O,v}^0 + \beta (\bar{h}_{f,O_2}^0 + \int_{T_0}^T C_{p,O_2} dt) + \delta \beta (\bar{h}_{f,N_2}^0 \\ & + \int_{T_0}^T C_{p,N_2} dt) \\ & = a_1 (\bar{h}_{f,CO_2}^0 + \int_{T_0}^T C_{p,CO_2} dt) + a_2 (\bar{h}_{f,CO}^0 + \int_{T_0}^T C_{p,CO} dt) + a_3 (\bar{h}_{f,H_2}^0 \\ & + \int_{T_0}^T C_{p,H_2} dt) + a_4 (\bar{h}_{f,H_2O}^0 + \int_{T_0}^T C_{p,H_2O} dt) + a_5 (\bar{h}_{f,CH_4}^0 \\ & + \int_{T_0}^T C_{p,CH_4} dt) + a_6 (\bar{h}_{f,N_2}^0 + \int_{T_0}^T C_{p,N_2} dt) + a_7 (\bar{h}_{f,SO_2}^0 + \int_{T_0}^T C_{p,SO_2} dt) \end{aligned} \quad (3.14)$$

No modelo desenvolvido neste trabalho serão utilizados reatores de Gibbs (R-102 e R-103 na Figura 3.3) para determinar os valores de n_i que possam minimizar a equação (3.9). Uma vez calculados os n_i , são estimadas as frações molares de CO, H₂ e CH₄, as quais são utilizadas para calcular o PCI do gás de gaseificação de acordo com a equação (3.15).

$$PCI_{gás} = y_{H_2} PCI_{H_2} + y_{CO} PCI_{CO} + y_{CH_4} PCI_{CH_4} \quad (3.15)$$

onde y corresponde à fração molar de cada componente presente no gás de gaseificação. Os valores de PCI adotados para H₂, CO e CH₄ foram 11,2 MJ/Nm³, 13,1MJ/Nm³ e 37,1MJ/Nm³, respectivamente (HAN et al., 2017).

Com base nos resultados obtidos para o PCI do gás produzido, podem-se avaliar as eficiências a frio e quente do processo de gaseificação, sendo calculadas utilizando as equações (3.16), (3.17) e (3.18), como foi descrito por Kuo et al. (2014).

$$\eta_{fria} = \frac{Rend_{gás} \times PCI_{gás}}{PCI_{borra}} \quad (3.16)$$

$$\eta_{quente} = \frac{(\dot{V}_{gás} \times PCI_{gás}) + \dot{Q}_{sens}}{\dot{m}_{borra} \times PCI_{borra}} \quad (3.17)$$

$$\dot{Q}_{sens} = \dot{n}_{gás} \cdot \sum_{i=1}^n \left(y_i \cdot \int_{T_o}^{T_{gás}} \overline{Cp}_{i,gás}(T) \cdot dT \right) \quad (3.18)$$

onde

$Rend_{gás}$: produção específica do gás de gaseificação (Nm³/kg borra)

$PCI_{gás}$: poder calorífico inferior do gás de gaseificação (MJ/Nm³)

PCI_{borra} : poder calorífico inferior da borra de petróleo (MJ/kg)

η_{fria} : eficiência a frio da gaseificação (%)

η_{quente} : eficiência quente da gaseificação (%)

$\dot{V}_{gás}$: vazão volumétrica do gás de gaseificação (Nm³/h)

\dot{m}_{borra} : Vazão mássica de borra de petróleo (kg/h)

$\dot{n}_{gás}$: vazão molar do gás de gaseificação (kmol/h)

\dot{Q}_{sens} : taxa de calor sensível do gás de gaseificação (MJ/h)

y_i : fração molar da espécie química i presente no gás de gaseificação (-)

$\overline{Cp}_{i,gás}$: Calor específico molar da espécie química i presente no gás de gaseificação (MJ/kmol K), sendo esse cálculo é detalhado no Apêndice B.

Para a validação do modelo foi utilizado o erro médio quadrático ou RMS (do inglês *root mean square*), o qual é representado através da equação (3.19).

$$RMS = \sqrt{\frac{\sum_i (exp_i - mod_i)^2}{N}} \quad (3.19)$$

onde exp_i é o valor obtido experimentalmente da espécie i, mod_i é o valor da espécie i calculado pelo modelo e N é a quantidade de dados para i espécies.

3.6 Tecnologias para geração de eletricidade a partir do gás de gaseificação e modelagem

Durante o processo de gaseificação é produzido um gás, o qual, após ser limpo e condicionado, pode ser utilizado diretamente como combustível em acionadores primários, tais como: motores de combustão interna, microturbinas a gás ou ciclos Rankine. Em geral, um acionador primário é um equipamento acionados com diversos tipos de combustíveis para gerar energia mecânica, sendo um gerador acoplado ao acionador o que permite a conversão

de energia mecânica em eletricidade (ABBASI et al., 2018). Nesta dissertação foram selecionados o motor de combustão interna e a microturbina a gás pela experiência que tem o grupo de pesquisa NEST-UNIFEI na queima de gás de gaseificação nesses acionadores, enquanto o ciclo Rankine por ser amplamente utilizado a nível industrial para aproveitar resíduos decorrentes dos processos. Na indústria do petróleo, os três acionadores mencionados já tem sido utilizados dado que podem operar com gás natural. As características técnicas e os modelos termodinâmicos desenvolvidos para cada um desses acionadores primários são apresentados a seguir.

3.6.1 Ciclo Rankine

O ciclo Rankine convencional representa o bloco básico de construção das usinas de potência a vapor. Em sua versão mais simples, o ciclo Rankine está composto por quatro equipamentos básicos: bomba, turbina a vapor, caldeira e condensador de vapor, como é mostrado na Figura 3.4.

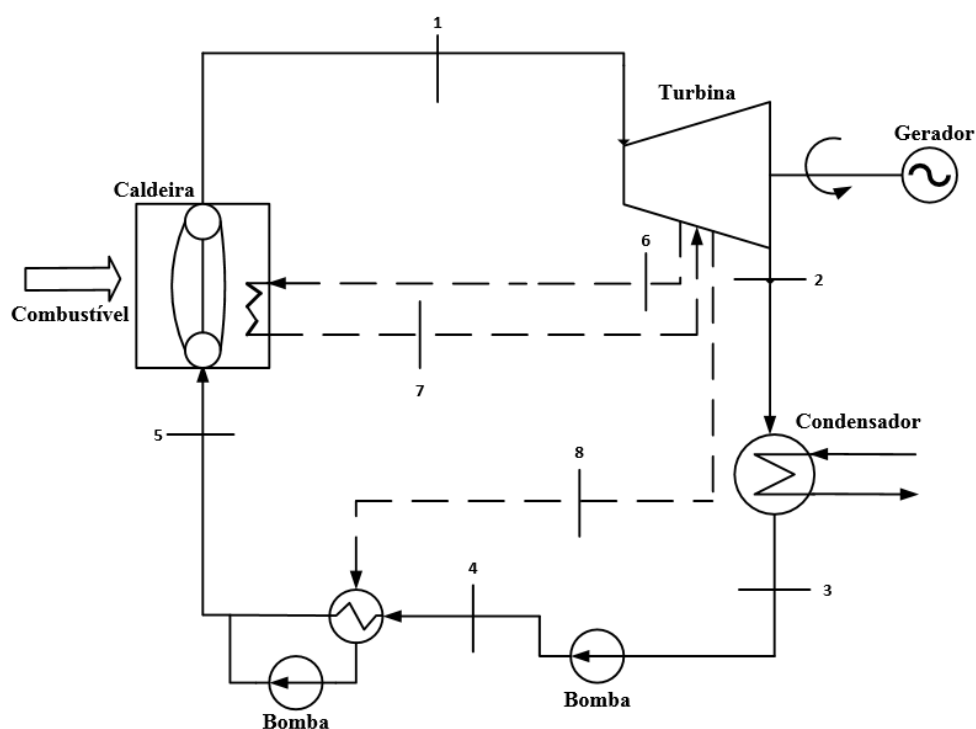


Figura 3.4. Esquema geral do ciclo Rankine convencional.

O ciclo Rankine, devido à sua natureza e parâmetros tem uma eficiência relativamente baixa, sendo possível esperar para sistemas de pequena capacidade operando com pressões próximas de 20 bar, eficiências na faixa de 7-15 %, dependendo das eficiências dos equipamentos que integram o ciclo e do tipo de turbina utilizada: contrapressão ou condensação (RINCÓN e SILVA LORA, 2015). Um aumento na eficiência desses ciclos

pode ser alcançado através da utilização de parâmetros mais elevados de vapor e pela implementação de melhorias no esquema térmico da usina, como o reaquecimento do vapor (linha 7) e o aquecimento regenerativo dos condensados (linha 8), como mostrado na Figura 3.4. Todas estas melhorias requerem uma análise técnico-econômica para comparar o investimento adicional necessário com o lucro obtido devido ao aumento da eficiência (AHMADI et al., 2019).

O ciclo Rankine convencional tem sido utilizado em diversas indústrias, como a de açúcar, álcool, arroz, óleo de palma, papel e madeira por muitos anos para produzir eletricidade, porém com eficiência relativamente baixa. Contudo, o baixo preço do combustível (resíduos e/ou biomassa dos processos), a maturidade e confiabilidade desta tecnologia, bem como seu custo de investimento relativamente baixo, fazem desta tecnologia de conversão uma opção atraente (TEIXEIRA et al., 2013). No entanto, segundo Quoilin (2011), o ciclo Rankine não é uma opção atrativa para pequenas escalas, com potências menores a 2 MWe. Isso é causado principalmente pela baixa eficiência e alto custo específico das turbinas nesta faixa de potências, posto que este ciclo requer altas temperaturas e pressões, sendo difícil achar equipamentos com alta eficiência para baixas potências.

Vários estudos tem reportado que o gás de gaseificação pode ser usado como um combustível suplementar para reduzir o consumo de combustíveis fósseis em caldeiras que usam carvão pulverizado, óleo combustível ou gás natural. Além disso, como contém hidrocarbonetos e outros compostos redutores, como H_2 e CO , o gás de gaseificação tem potencial para ser utilizado como combustível auxiliar na redução das emissões de NO_x , pois os hidrocarbonetos formam rapidamente fragmentos de CH que convertem o NO_x primário em HCN , enquanto o CO e H_2 formam CH através de interações com espécies de H_2O ou CO_2 .

Wu et al. (2004) realizaram simulações para avaliar a viabilidade técnica da utilização de gás de gaseificação (com PCI na faixa de 4 a 6,24 MJ/kg) como combustível auxiliar em uma caldeira a carvão. Os resultados indicaram que o gás de gaseificação foi um combustível eficaz no auxílio das reduções das emissões, embora contivesse menos de 6% de hidrocarbonetos, posto que obtiveram reduções de NO_x de 46% e uma diminuição de 5,7% na eficiência térmica da caldeira.

Kalisz et al. (2008) estudaram a co-combustão de gás de gaseificação e carvão (com PCI de 28 MJ/kg) em uma caldeira, analisando parcelas de energia fornecida (parcela térmica) de 10, 20 e 40% para dois gases com PCI de 2,0 e 8,5 MJ/Nm³. Os autores concluíram que o uso de elevadas parcelas térmicas do gás de gaseificação com PCI de 8,5 MJ/Nm³ não tiveram

efeitos significativos na operação da caldeira, enquanto para o gás com PCI de $2,0 \text{ MJ/Nm}^3$ foram observadas quedas na eficiência da caldeira de até 10,23 %.

Modelo termodinâmico do ciclo Rankine

Para o presente trabalho, o ciclo Rankine foi modelado utilizando o software GateCycle™ v 6.1.2, desenvolvido pela empresa *General Electric Company*. Este software permite modelar diferentes arranjos de usinas e sistemas termelétricos, operando em regime permanente, na sua condição de projeto e fora dela (*off-design*). O GateCycle™ fornece um conjunto de blocos representados em ícones de equipamentos, os quais podem ser usados para construir modelos detalhados de plantas de geração de potência, tendo também disponível um ferramenta configurável pelo usuário baseada no software Microsoft Excel™ chamada CycleLink (WYATT ENTERPRISES, 2011).

Para as simulações do ciclo Rankine, foram considerados os dados médios anuais climatológicos de Belo Horizonte, Minas Gerais, reportados pelo INMET, por ser a cidade mais próxima da REGAP (refinaria de onde se originou a borra estuda neste trabalho), sendo adotadas uma temperatura de $22 \text{ }^\circ\text{C}$, pressão de $101,61 \text{ kPa}$ e umidade relativa de $67,2\%$. Algumas das considerações adotadas para o desenvolvimento do ciclo Rankine são as seguintes:

- Modelagem desenvolvida em regime permanente.
- Ciclos Rankine foram projetados para cada uma das potências térmicas dos gases de gaseificação.
- Turbina de condensação.
- Torre de resfriamento úmida.
- Simulação individual dos componentes da caldeira.
- Pressão no condensador: $0,12 \text{ bar}$

O esquema do ciclo Rankine convencional desenvolvido no software GateCycle™ é mostrado na Figura 3.5. A corrente 1 representa o gás de gaseificação, proveniente da gaseificação de borra de petróleo. O vapor superaquecido (2) é expandido na turbina a vapor, gerando trabalho de eixo, sendo o fluxo de vapor de baixa pressão (3) enviado ao condensador. A água condensada (7) é pressurizada na bomba (8) e em seguida enviada novamente á caldeira, fechando o ciclo. Os parâmetros dos equipamentos que conformam o ciclo Rankine são apresentados na Tabela 3.4.

Tabela 3.4. Parâmetros do ciclo Rankine.

Turbina		Caldeira	
Tipo	Condensação	Tipo	Flamotubular
Temperatura vapor entrada	350 °C	Pressão de vapor	23 bar (g)
Pressão vapor entrada	23 bar (g)	Temperatura de vapor	360 °C
Temperatura vapor saída	49 °C	Condensador	
Pressão vapor saída	0,12 bar (g)	Temperatura água enfiada	32 °C
Eficiência isentrópica	60%	Pressão	0,12 bar (abs)
Gerador		Bomba	
Fator de potência	0,8	Eficiência isentrópica	70%
Eficiência	96%	Velocidade nominal	3600

Fonte: (DE OLIVEIRA VILELA et al., 2014; LEME et al., 2018; TEIXEIRA et al., 2013; SOLIDDA ENERGIA, 2020).

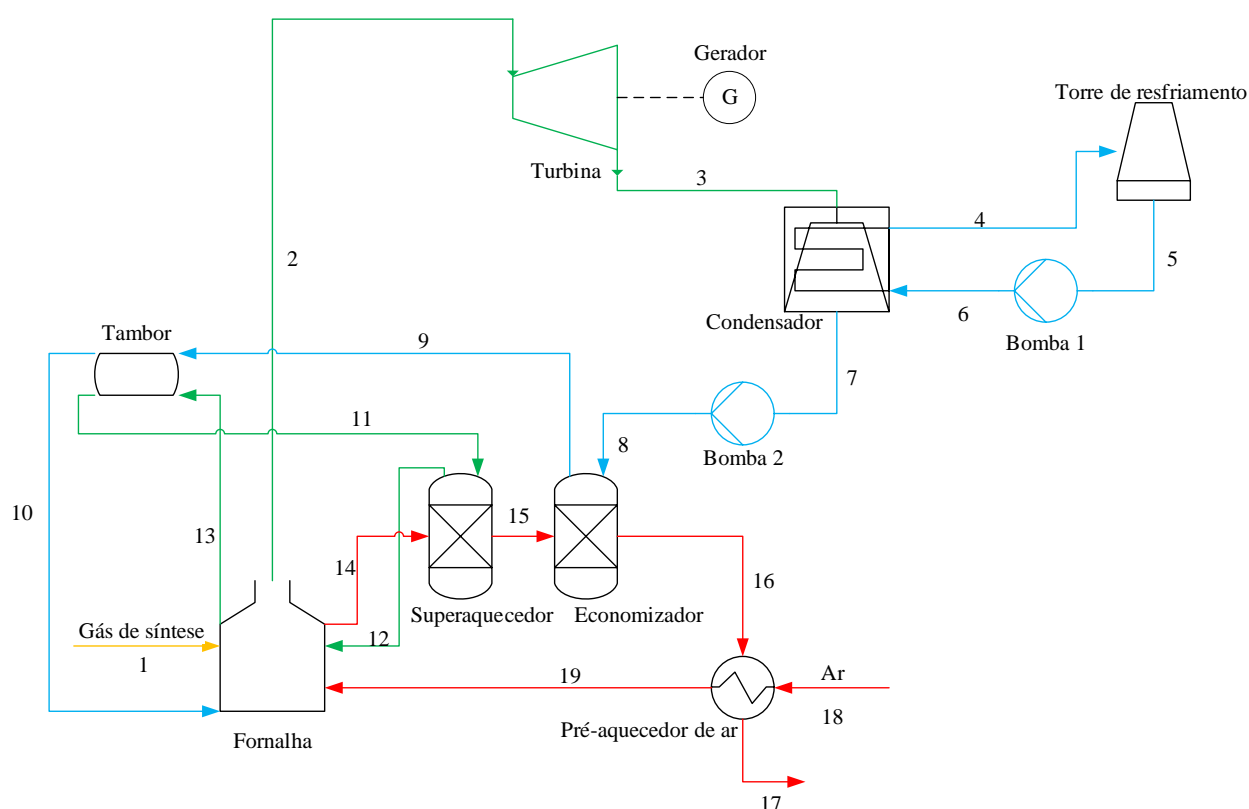


Figura 3.5. Representação esquemática do ciclo Rankine convencional

Para a modelagem foi utilizada uma caldeira tipo *Fossil Boiler*, a qual pode ser utilizada para analisar o desempenho de fornalhas de caldeiras convencionais alimentadas por combustíveis fósseis, como por exemplo, carvão, óleo e qualquer gás combustível, os quais podem ser queimados como um único combustível ou como uma mistura. Os principais parâmetros operacionais considerados na fornalha são o poder calorífico e composição do combustível, bem como especificações do excesso de ar. No caso da caldeira, também foram

modelados seus outros componentes que são tambor, superaquecedor, economizador e pré-aquecedor de ar, sendo o funcionamento deles definidos a seguir:

- Tambor: nesse equipamento o vapor saturado é produzido a partir de um fluxo de mistura vapor/água que provem da fornalha. É importante ressaltar que não ocorre transferência de calor no tambor.

- Superaquecedor: é um trocador de calor que extrai energia de um fluxo de gás quente e a transfere para um fluxo de vapor, com objetivo de superaquecer esse vapor acima da temperatura de saturação.

- Economizador: é um trocador de calor utilizado para extrair energia de um fluxo de gás quente e transferi-la para um fluxo de água líquida para aquecê-la.

- Pré-aquecedor de ar: sua função é aquecer o ar que participa no processo de combustão na fornalha.

Foi selecionada uma turbina de condensação, pois são as mais recomendadas para ciclos de potência a vapor de baixas potências onde não se consideram demandas de calor do processo.

No condensador simulado, é utilizado um fluxo de água proveniente da torre de resfriamento para resfriar a corrente que sai da turbina até condições de líquido comprimido. Neste equipamento foi fixada a pressão de tal forma, que o fluxo de saída tenha a mesma pressão do fluxo de entrada.

Para a rejeição do calor, foi modelada uma torre de resfriamento úmida, onde a água é resfriada pelo ar ambiente através da troca de calor e simultânea evaporação da água circulante. O processo de resfriamento envolve dois processos principais: (1) transferência de calor latente devido à vaporização de uma pequena porção da água e (2) transferência de calor sensível impulsionada pela diferença de temperatura entre a água e o ar.

É importante mencionar que foram projetados ciclos Rankine para cada uma das potências térmicas correspondentes às composições dos gases de gaseificação obtidos para as diferentes RE, visando ao aproveitamento total das vazões desses gases. No entanto, esses ciclos Rankine realmente não existem devido principalmente à falta de equipamentos que operem nessa faixa de baixas potências, pelo que os resultados obtidos são considerados para fins acadêmicos.

3.6.2 Microturbina a gás

As microturbinas a gás são geradores de eletricidade de pequena potência, compactos e relativamente simples que operam comercialmente com potência inferior a 300 kW. Essas

unidades geradoras geralmente são abastecidas com diesel, gás natural ou gás liquefeito de petróleo (KOLANOWSKI, 2004). O primeiro protótipo comercial de uma microturbina a gás estacionária foi desenvolvido pela Capstone Turbine Corporation™ em 1994, oficialmente testado em 1996 e lançado no mercado em 1998 (BENINI, 2013). O custo da instalação, a eficiência e as emissões são os três critérios mais relevantes no projeto deste tipo de acionador (BOYCE, 2012).

O princípio de operação das microturbinas a gás baseia-se no ciclo regenerativo de Brayton. Este tipo de máquina utiliza um compressor centrífugo e uma turbina de entrada radial, que trabalha em altas velocidades de rotação. As microturbinas atuais podem usar combustíveis líquidos e gasosos, mas possuem requisitos rígidos quanto à qualidade dos gases que circulam pelo rotor da turbina, sendo intolerantes à presença de partículas sólidas e gotículas (HENAO et al., 2019).

Uma alternativa para a utilização das microturbinas a gás é que elas sejam acionadas com gás de gaseificação, pois esses gases têm alto teor de H_2 , o que resulta em amplos limites de inflamabilidade (FAREEZA et al., 2016). No entanto, o baixo poder calorífico do gás de gaseificação e sua composição, bem diferente do gás natural, fazem com que o funcionamento das microturbinas a gás acionadas com gás de gaseificação, possam apresentar problemas como instabilidade da chama, necessidade de remodelar a câmara de combustão e de resolver incompatibilidades de fluxo, relação de pressão e rotação entre o compressor e a turbina (MĂRCULESCU et al. 2016). Portanto, para compensar a baixa densidade energética do gás de gaseificação, o sistema de injeção deve fornecer uma vazão maior que a vazão nominal do combustível de referência, o qual geralmente é gás natural.

Vários estudos visando estudar o comportamento de microturbinas operando com gás de gaseificação e misturas gás de gaseificação/gás natural têm sido realizados. Um desses trabalhos foi o desenvolvido pelo Departamento de Indústria e Comércio do Reino Unido (DTI, 2004), que apresentou os resultados de testes de uma microturbina Capstone C330 operando com um gás de gaseificação com PCI de 4,4 MJ/kg. Devido às limitações no sistema de fornecimento do combustível, o estudo foi limitado para potências de 5 kWe, as quais ao ser comparadas com a potência entregue pela microturbina usando gás natural como combustível, resultaram em um *derating* de 52% e uma eficiência de 17%.

Por outro lado, Rabou et al. (2008) mostraram que uma microturbina Capstone C330 poderia operar sem perda de potência com um gás (mistura gás de gaseificação/gás natural) que tenha um PCI superior a 15 MJ/Nm³. Os autores avaliaram a operação da microturbina

com um gás com PCI de 6 MJ/Nm^3 , no entanto, instabilidades na câmara de combustão foram observadas até ou abaixo de 8 MJ/Nm^3 .

Page et al. (2012), testaram o injetor de uma microturbina Capstone C60, analisando a relação entre a composição do gás síntese e a propensão ao *flashback* e *blowout*, e concluíram que, para um teor de hidrogênio menor a 30%, não foi observado estabilidade na chama, ou seja, não ocorreu *flashback* nem *blowout*.

Corrêa et al. (2019) estudaram o uso de dois diferentes gases obtidos da gaseificação de biomassa como suplemento do gás natural em uma microturbina Capstone C30. Os testes na microturbina mostraram que a eficiência cai cerca de 13%, quando o combustível muda de gás natural puro (PCI de $41,1 \text{ MJ/Nm}^3$) para uma mistura de gás natural/gás de gaseificação 50% vol./50% vol (PCI de $26,82 \text{ MJ/Nm}^3$). Por outro lado, a análise de temperatura mostrou que a temperatura na saída da turbina apresenta variações insignificantes, apesar da mudança na composição do combustível.

O manual técnico da microturbina Capstone C200 mostra o desempenho da microturbina em carga parcial sob condições ISO (temperatura de $15,6 \text{ }^\circ\text{C}$, pressão de $101,325 \text{ kPa}$ e 60% de umidade relativa) e utilizando gás natural como combustível, onde pode ser observado que a potência máxima e mínima obtidas foram 200 e 15 kW, respectivamente. Porém, o fabricante especifica que a microturbina não pode operar a potências inferiores a 100 kW quando é acionada com gases de baixo PCI. Por outro lado, foi apresentado o efeito da temperatura ambiente sobre a potência da microturbina no nível do mar, onde para uma faixa de temperatura entre -20 e $50 \text{ }^\circ\text{C}$, as potências usando gás natural variaram entre 200 e $150,8 \text{ kW}$, respectivamente (CAPSTONE, 2009).

Modelo termodinâmico da microturbina a gás.

A modelagem da microturbina a gás desenvolvida neste trabalho corresponde a uma microturbina Capstone modelo C200, dado que a mesma pode ser acionada com uma ampla gama de combustíveis gasosos de alta e baixa densidade energética, como são gás de aterro, gás de gaseificação, gás natural, propano, GLP, entre outros. A microturbina foi modelada no ponto de projeto, para obter a potência nominal de 200 kW e eficiência de 33% em condições ISO, como mostrado na Tabela 3.5. As considerações adotadas para o desenvolvimento do modelo da microturbina a gás são as seguintes:

- Modelo desenvolvido em regime permanente.
- O PCI do gás de gaseificação deve ser maior que 8 MJ/Nm^3 e teor de H_2 deve ser inferior a 30% vol.

- Faixa de vazão de gás de gaseificação: 0,027 – 0,064 kg/s.
- Foram consideradas duas microturbinas para operar com gás de gaseificação.
- Temperatura máxima de 951,2 °C para os produtos da câmara de combustão.
- Na condição de *off-design*, para o compressor foi utilizado o mapa desenvolvido por Zhu e Saravanamuttoo (1992).
- Foram fixadas as perdas de pressão no lado frio e quente do regenerador.
- A microturbina sempre opera com o bocal “bloqueado”

Tabela 3.5. Desempenho a carga total e condições ISO usando gás natural.

Parâmetro	Valor
Potência nominal	200 ± 4 kW
Eficiência líquida (PCI)	33 ± 2 %
Heat Rate (PCI)	10,9 MJ/kWh
Heat Rate do gerador (PCI)	10,2 kJ/kWh
Vazão de combustível (PCS)	2400 MJ/hr

Fonte: (CAPSTONE, 2009)

Uma representação esquemática da microturbina modelada no software GateCycle™ v 6.1.2 é apresentada na Figura 3.6. O fluxo de ar (1) entra no compressor (C1) sendo sua pressão aumentada, então o ar comprimido (2) circula através do regenerador (HX1), onde sua temperatura é elevada (3) antes de entrar na câmara de combustão (CMB1), onde é misturado com o combustível (4).

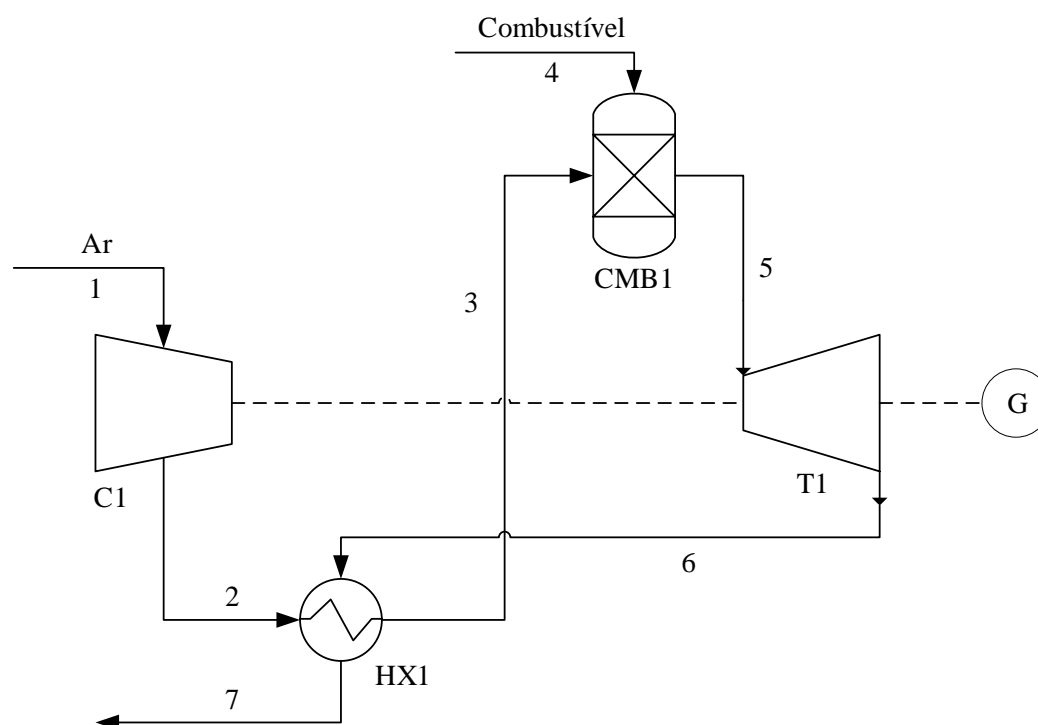


Figura 3.6. Esquema da microturbina a gás modelada.

Posteriormente, os gases de combustão resultantes (5) são direcionados para a turbina (T1), onde ocorre a expansão e a geração de trabalho mecânico. Os gases já expandidos (6) passam por HX1 antes de serem liberados na atmosfera (7). Uma parte do trabalho mecânico obtido durante a expansão na turbina (T1) é injetada no compressor (C1), e o trabalho mecânico restante é transferido para o gerador elétrico (GEN1) e convertido em eletricidade.

No compressor centrífugo o ar é acelerado na passagem através do rotor de rotação rápida, e a velocidade é convertida em pressão na voluta que envolve o rotor. Para a modelagem do compressor no ponto de projeto foram fixadas a relação de pressão, vazão de ar e eficiência isentrópica, enquanto para as simulações fora do ponto de projeto foi considerado um mapa genérico do compressor disponível no GateCycle™.

O regenerador permite que o ar comprimido seja pré-aquecido (no lado frio ou de alta pressão) pelos gases de exaustão que entram no lado quente ou de baixa pressão. Para as simulações foram fixadas as perdas de pressão no lado frio e quente.

Na câmara de combustão é introduzido o combustível que será queimado na microturbina, bem como o ar comprimido e aquecido. Nesse equipamento ocorre a ignição da mistura ar/combustível através de um detonador. Os valores adotados para a câmara de combustão foram a temperatura de saída e eficiência da mesma, bem como as perdas de pressão.

É importante ressaltar que o gás de gaseificação obtido no processo de conversão termoquímica da borra precisa ser condicionado antes de ser alimentado na microturbina Capstone C200, pois o combustível deve ser alimentado a uma pressão de 5,5 bar e uma temperatura na faixa entre -20 e 50 °C. Portanto, o gás de gaseificação deve entrar em um compressor, logo em um resfriador e finalmente na câmara de combustão da microturbina.

Os gases de combustão entram na turbina radial e fluem de maneira perpendicular ao eixo do rotor, fornecendo a energia para produzir a eletricidade a partir do gerador e a energia necessária para comprimir o ar. Os gases deixam a turbina a temperaturas elevadas e passam pelo lado quente do regenerador. Os valores adotados para a simulação da turbina e dos outros componentes descritos acima no ponto de projeto são apresentados na Tabela 3.6.

Para a modelagem de uma microturbina é possível considerar os componentes individuais da mesma operando no seu ponto de projeto, ou seja, quando a microturbina está operando na velocidade (rotação), razão de pressão e fluxo de massa específicos para os quais os componentes foram projetados. O problema permanece, então, em encontrar a variação do desempenho da microturbina em toda a faixa operacional de rotação e potência, situação que normalmente é chamada de fora de projeto ou *off-design*.

Tabela 3.6. Parâmetros para operação da microturbina no ponto de projeto.

Parâmetro	Valor	Referência
Relação de compressão	4,0	(CAPSTONE, 2015)
Eficiência isentrópica do compressor	79 %	(HENAO et al., 2019)
Vazão de admissão de ar	1,32 kg/s	(CAPSTONE, 2015)
PCI do gás natural	45 MJ/kg	(CAPSTONE, 2009)
Efetividade do regenerador	85 %	(WILSON, 2003)
Perdas no lado frio do regenerador	1,6 %	(CAPSTONE, 2015)
Perdas no lado quente do regenerador	3,8 %	(CAPSTONE, 2015)
Temperatura de exaustão	280 °C	(CAPSTONE, 2009)
Eficiência de combustão	98 %	(VENTURINI et al., 2016)
Perdas na câmara de combustão	2,0 %	(CAPSTONE, 2015)
Temperatura saída da câmara	951,2 °C	(CAPSTONE, 2015)
Eficiência isentrópica da turbina	82,5 %	(SARAVANAMUTTOO et al., 2017)
Eficiência do gerador	93,8 %	(MALKAMÄK et al., 2015)

Nas simulações *off-design* é estudada a compatibilidade do fluxo de massa, relação de pressão e rotação do compressor e da turbina através de curvas características como as representadas na Figura 3.7. Essa figura não mostra valores por se tratar de um mapa genérico, mas indica o comportamento das variáveis que afetam o desempenho do compressor em condições de operação diferentes do ponto de projeto.

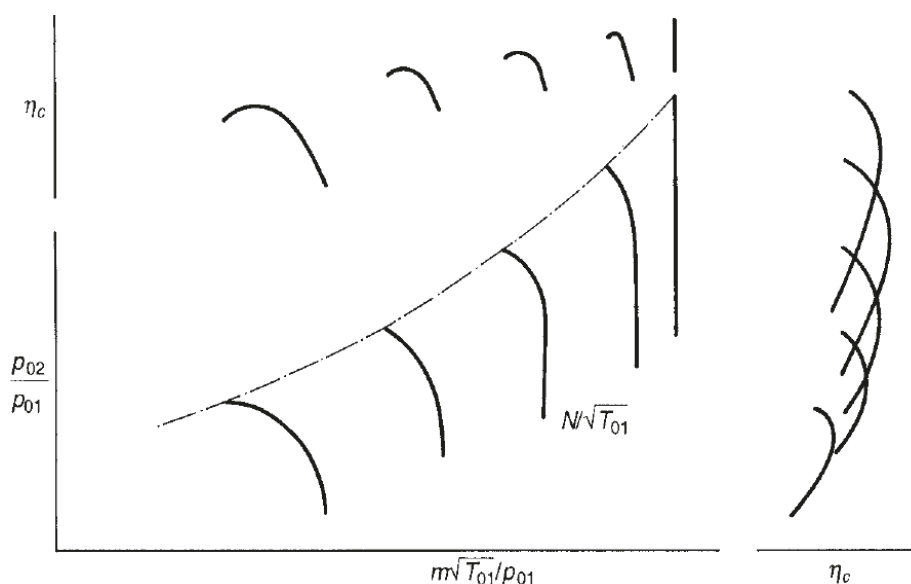


Figura 3.7. Curva característica do compressor.

Fonte: (SARAVANAMUTTOO et al., 2017).

Para definir as características do compressor na modelagem da microturbina foi utilizado o mapa desenvolvido por Zhu e Saravanamuttoo (1992), o qual se encontra

disponível no software GateCycle™ e é utilizado para microturbinas com relações de pressão menores que 8.

Como foi mencionado, segundo Capstone (2014) é possível permite fornecer diferentes tipos de combustíveis à câmara de combustão da microturbina C200, sabendo que cada um desses tem uma própria faixa de vazão para uma correta operação da microturbina que depende do PCS e do índice de Wobbe.

Dado que no presente trabalho é utilizado como combustível gás de gaseificação, é necessário calcular os limites de vazão estabelecidos pela Capstone para gases de baixo poder calorífico. Para os cálculos, serão tomados como referência os valores de PCS e índice de Wobbe do gás de aterro, por ser o gás com menor poder calorífico reportado na Tabela 3.7.

Tabela 3.7. Propriedades de combustíveis gasosos reportados por Capstone (2014).

Combustíveis	Poder calorífico superior BTU/ft ³ (MJ/m ³)		Índice de Wobbe BTU/ft ³ (MJ/m ³)	
	Limite inferior	Limite superior	Limite inferior	Limite superior
Gás de aterro	350 (13.0)	600 (22.4)	348 (13.0)	706 (26.3)
Gás de digestor	550 (20.5)	875 (32.6)	552 (20.6)	1021 (38.0)
Gás Natural	825 (30.7)	1275 (47.5)	877 (32.7)	1444 (53.8)
GLP	2450 (91.3)	2850 (106.2)	2025 (75.4)	2200 (82.0)

Para calcular a máxima vazão que pode ingressar na câmara de combustão, devem-se considerar os limites inferiores de PCS (13 MJ/m³) e índice de Wobbe (13 MJ/m³), os quais são utilizados para calcular a gravidade específica através da equação (3.20).

$$GE = \left(\frac{PCS_{comb}}{IW_{comb}} \right)^2 \quad (3.20)$$

onde

GE : gravidade específica

PCS_{comb} : poder calorífico superior do combustível

IW_{comb} : Índice de Wobbe do combustível

Uma vez calculada a GE , é possível determinar a densidade do combustível através da equação (3.21).

$$\rho_{comb} = GE \times \rho_{ref} \quad (3.21)$$

onde

ρ_{comb} : densidade do combustível

ρ_{ref} : densidade de referência, para os gases é considerada a densidade do ar, a qual é calculada com a equação (3.22).

$$\rho_{ref} = \frac{P \times \bar{M}}{R \times T} \quad (3.22)$$

onde

P : pressão atmosférica de 101,325 kPa medida a condições ISO

T : Temperatura de 288,75 K (15,6 °C) medida a condições ISO

\bar{M} : Massa molecular do ar, correspondente a 28,97 kg/kmol

R : Constante universal dos gases perfeitos, correspondente a 8,314 kJ/kmol K

Considerando a densidade obtida, é calculada a vazão mássica do combustível que ingressa na câmara de combustão com a equação (3.23).

$$\dot{m}_{comb} = \frac{\dot{Q} \times \rho_{comb}}{PCS_{comb}} \quad (3.23)$$

onde

\dot{Q} : Vazão de combustível igual a 2400 MJ/hr (ver Tabela 3.5)

Portanto, o máximo valor de vazão mássica admitida na câmara de combustão para um gás de baixo PCI, como o gás de gaseificação, é 0,064 kg/s. Para o cálculo do valor mínimo, foi realizado o mesmo procedimento descrito entre as equações (3.20) e (3.23), mas considerando os limites superiores de PCS (22,4 MJ/m³) e índice Woobe (26,3 MJ/m³) para o gás de menor densidade energética, resultado em uma vazão mínima de 0,027 kg/s.

3.6.3 Motor de combustão interna

Um motor de combustão interna a pistão (MCI) é um dispositivo que converte a energia química contida em um hidrocarboneto (normalmente entregue ao motor na forma de combustível líquido ou gasoso) em energia mecânica pela rotação de um eixo (CARTA, 2012). Existem basicamente dois tipos de MCI, aqueles onde a ignição da mistura combustível/comburente é provocada e aqueles onde a ignição acontece espontaneamente pela alta temperatura atingida na compressão da mistura, chamados de ignição por centelha (ciclo Otto) e ignição por compressão (ciclo Diesel), respectivamente (VENKATA SUNDAR

RAO et al., 2018). A Figura 3.8 mostra o ciclo termodinâmico Otto num diagrama PV, o qual mostra os processos do motor de ignição por centelha.

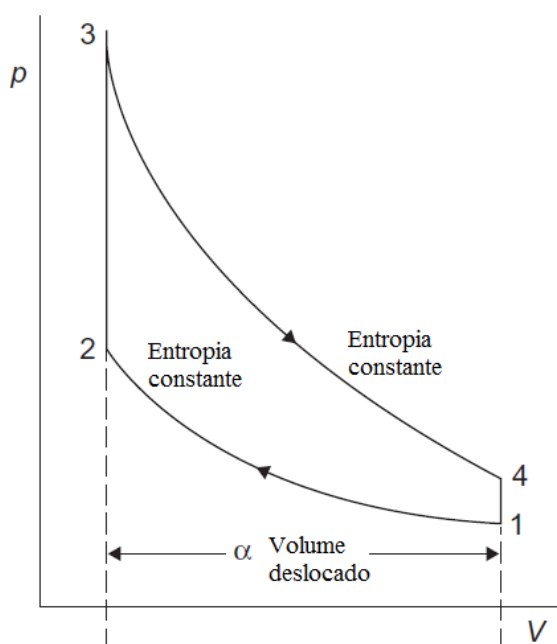


Figura 3.8. Diagrama pressão-volume do MCI. Fonte: (SARKAR, 2015)

Como foi descrito por Breeze (2019), os MCI alternativos também podem ser classificados por seu funcionamento, em quatro tempos: admissão, compressão, expansão e exaustão; ou em dois tempos, onde a admissão e o escape ocorrem ao mesmo tempo em que a compressão e expansão, sendo completado o ciclo a cada giro do eixo.

Os MCI são muito utilizados para a geração de eletricidade, pois estes possuem alta confiabilidade, baixo custo específico e alta eficiência elétrica, especialmente na faixa de potência de 0,5 a 3,0 MW (PRADHAN et al., 2015). Com relação à operação dos MCI com gás de gaseificação, parâmetros tais como: densidade energética da mistura gás de gaseificação/ar, o volume deslocado do motor, o número de metano ou octanagem do combustível, a velocidade da chama da mistura ar/combustível, o tempo de atraso de auto-ignição automática, a taxa de compressão do motor e o tempo de ignição por centelha, devem ser analisados, pois podem afetar o desempenho dos MCI (MARTÍNEZ et al., 2012).

Baratieri et al. (2009) estudaram o uso de gás de gaseificação, obtido a partir da gasificação de bagaço, em um MCI que trabalha com o ciclo Otto, sendo realizada uma comparação com um arranjo gaseificador/células de combustível. Encontraram que a configuração gaseificador/MCI pode alcançar eficiências energéticas globais superiores a 70%. O arranjo gaseificador/células de combustível oferece melhores desempenhos (apresenta eficiência elétrica de aproximadamente de 45%). No entanto, o arranjo gaseificador/MCI é

uma forma válida de reduzir o impacto ambiental, sendo adequado para potências na faixa de 100 a 1000 kWel.

Monteiro et al. (2012) determinaram que a utilização de um gás de gaseificação com PCI de 5 MJ/Nm^3 pode ser queimado diretamente com alta eficiência em um MCI, pois observaram que ao se utilizar esse gás foi obtido um *de-rating* de 16%, devido a que a densidade energética da mistura gás de gaseificação/ar é 15% inferior à que tem a mistura gás natural/ar, embora o poder calorífico do gás de gaseificação seja inferior comparado com o do gás natural (40 MJ/Nm^3).

Segundo Bates e Dölle (2017), uma grande vantagem do uso de gás de gaseificação nos motores de ignição por centelha é a presença de monóxido de carbono e metano, bem como alguns diluentes como o dióxido de carbono e nitrogênio no gás de gaseificação, os quais tendem a incrementar o poder antidetonante do combustível. Portanto, no presente trabalho foi considerado um motor de ignição por centelha por mostrar um bom funcionamento ao ser acionado com gás de gaseificação.

Modelo termodinâmico do motor de combustão

O modelo do MCI foi desenvolvido no software Thermoflex™ v 28.0 criado pela *Thermoflow Inc.* O Thermoflex™ é um software com uma interface gráfica, na qual o usuário cria uma rede do sistema térmico onde podem ser selecionados mais de duzentos componentes diferentes. O programa abrange simulações em regime permanente, tanto em *design* como *off-design*, e modela vários tipos de centrais elétricas e uma ampla gama de plantas e sistemas de conversão de energia (THERMOFLOW, 2020).

As considerações que foram adoptadas para o desenvolvimento do modelo do MCI são as seguintes:

- Modelagem desenvolvida em regime permanente.
- PCI do gás de síntese a ser fornecido deve ser maior que 5 MJ/Nm^3 .
- A soma das vazões de ar e gás de gaseificação que ingressam no MCI não devem ultrapassar 1820 kg/h.
- Sistema de arrefecimento a água.
- Temperatura máxima de 90 °C para a água de saída do MCI.
- Se o MCI operasse em carga parcial, a porcentagem de carga deve ser superior a 25%.

Neste trabalho foi considerado um MCI modelo SFGLD 180 do fabricante Dresser-Rand, o qual se encontra disponível na base de dados do Thermoflex™, pois esse MCI pode

ser adaptado para operar com biogás, gás de gaseificação ou gás de aterro. Os principais parâmetros de operação do MCI são apresentados na Tabela 3.8

Tabela 3.8. Parâmetros do MCI modelo SFGLD 180.

Parâmetro	Valor
Diâmetro do cilindro (mm)	152
Curso do pistão (mm)	165
Relação de compressão	11,8 : 1
Número de cilindros	6
Potência nominal (kW)	335
Eficiência elétrica (%)	37,8
Eficiência do gerador (%)	96,1
Vazão de exaustão (kg/h)	1820
Temperatura máxima água de saída (°C)	90

Na Figura 3.9 é mostrado o modelo do MCI desenvolvido, sendo a corrente 1 (gás de gaseificação) e a corrente 2 (ar) fornecidas ao conjunto MCI/gerador, o qual tem como vazão de saída a corrente 3, correspondente aos gases de exaustão.

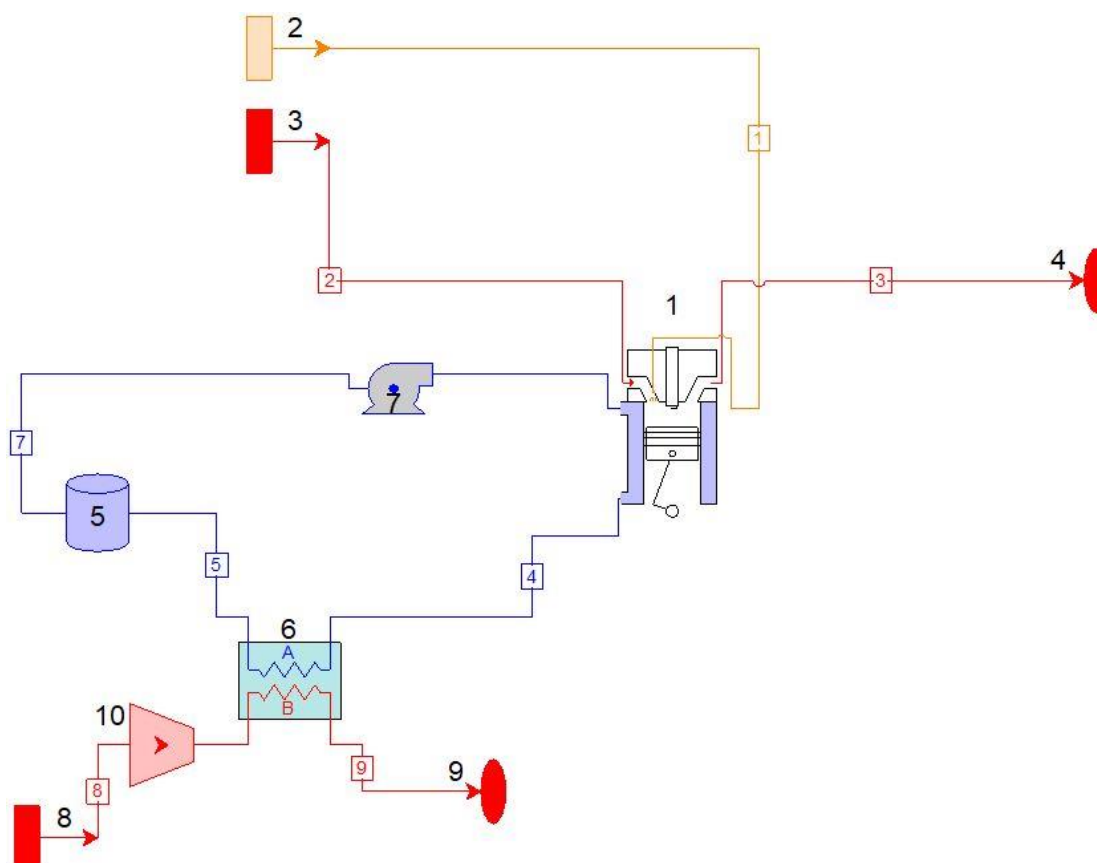


Figura 3.9. Esquema do modelo do MCI.

Foi considerado um sistema de arrefecimento a água para controlar a temperatura no MCI, onde a água que sai do motor (corrente 4) passa pelo radiador, sendo resfriada pelo ar atmosférico (corrente 8) que entra no radiador através de um ventilador. O ar quente (corrente

9) é enviado para a atmosfera e a água resfriada (corrente 5) para um reservatório, o qual tem como função possibilitar que o fluído de arrefecimento tenha espaço para se expandir quando estiver a temperaturas elevadas. Finalmente, a bomba de água pressuriza e promove a circulação do fluído sobre o bloco do MCI/gerador.

O modelo do MCI necessita como entrada a potência elétrica desejada, composição do combustível, assim como a vazão mássica e a temperatura dos gases de exaustão. A partir do modelo desenvolvido para o sistema de gaseificação de borra sabe-se que a qualidade do gás de gaseificação (composição e PCI) depende de várias variáveis do processo, tais como: composição de combustível, RE, entre outras. Portanto, serão alimentadas no MCI diferentes composições e vazões de gás de gaseificação, sendo as vazões de ar calculadas através de balanços mássicos para cumprir com o limite estabelecido pelo fabricante com relação à soma de vazão ar/gás de gaseificação que ingressam no MCI.

4 Análise de resultados

No presente capítulo são apresentados e discutidos os resultados dos parâmetros avaliados no modelo computacional para a gaseificação de borra de petróleo. Inicialmente será apresentada a caracterização da borra de petróleo e o cálculo da razão estequiométrica AG/borra. Em seguida, é analisada a influência de diferentes tipos de AG sobre a composição, rendimento e PCI do gás de gaseificação, a temperatura de gaseificação, bem como a eficiência a frio e quente do processo de gaseificação. Foram definidos quatro cenários, cada um utilizando um tipo de AG, como mostrado na Tabela 4.1. Finalmente será analisado o uso potencial do gás de gaseificação em três acionadores primários para a geração de energia elétrica.

Tabela 4.1. Cenários considerados para o modelo computacional.

Cenário	Agente de gaseificação
C1	Ar
C2	O ₂
C3	Mistura ar/vapor
C4	Mistura O ₂ /vapor

4.1 Caracterização da borra de petróleo

Neste item será descrita a caracterização da borra de óleo combustível (borra de sistemas fechados - fundo de tanque de óleo combustível) fornecida pela Petrobras, proveniente do tanque 96-A da REGAP, classificada como resíduo classe I perigoso segundo a norma brasileira ABNT NBR 10004, número ONU 1993 e cuja data de geração foi 3 de dezembro de 2018. A escolha desse tipo de borra foi baseada em uma visita técnica realizada à REGAP o dia 13 de novembro de 2018, como atividade prevista no projeto P&D intitulado avaliação teórico-experimental da gaseificação de borras de petróleo visando à produção de gás de síntese com especificações para a geração de energia elétrica. Na visita foram estudados os diferentes tipos de borras geradas nessa refinaria, sendo constatado que a borra com maior taxa de geração é a de óleo combustível, a qual representa um 34,7% da geração total de borras na REGAP e, portanto, foi definida como o combustível a ser alimentado no modelo de gaseificação desenvolvido.

4.1.1 Análise elementar

Para a análise elementar foram realizadas cinco repetições com o intuito de reduzir as incertezas nas medições, tal como é mostrado na Tabela 4.2. Pode-se observar que os

elementos que mais contribuem na composição elementar da borra são carbono e oxigênio, com valores médios de 36,41% e 56,80%, respectivamente, enquanto o teor de nitrogênio foi desprezível.

Tabela 4.2. Composição elementar da borra de petróleo em base de trabalho.

	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	Oxigênio (%)
Teste 1	36,38	3,75	0	3,13	56,74
Teste 2	34,39	3,50	0	2,93	59,18
Teste 3	36,68	3,90	0	2,62	56,80
Teste 4	37,78	4,07	0	2,89	55,26
Teste 5	36,84	3,78	0	3,37	56,01
Valor médio	36,41	3,80	0	2,99	56,80

4.1.2 Análise imediata

A análise imediata foi realizada considerando três rampas de aquecimento diferentes (5, 10 e 20°C/min) para determinar as frações de umidade, voláteis, cinzas e carbono fixo. Na Tabela 4.3 são apresentados os resultados da composição imediata considerando cada rampa, as quais foram utilizadas com o objetivo de estudar a variação de massa da borra em função do tempo para diferentes condições. A borra objeto de estudo contém um alto teor de cinzas, o que pode afetar a gaseificação causando uma diminuição na produção de gás.

Tabela 4.3. Composição imediata da borra de petróleo em base de trabalho.

Rampa de aquecimento	Umidade (%)	Voláteis (%)	Cinzas (%)	Carbono Fixo (%)
5°C/min	9,867	40,880	41,870	7,387
10°C/min	3,660	48,020	41,320	6,993
20°C/min	5,490	46,580	38,243	9,683
Valor médio	6,339	45,160	40,478	8,021

Para o desenvolvimento do modelo, o Aspen Plus™ requer que a análise imediata seja em base seca e que a análise elementar considere o teor de cinzas. Portanto, foi realizada uma normalização dos valores médios apresentados nas Tabela 4.2 e Tabela 4.3, os quais foram obtidos em base úmida e livre de cinzas, respectivamente. Os valores normalizados de análise elementar e imediata que foram utilizados no modelo são apresentados na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Análise imediata e elementar da borra consideradas no modelo.

Análise imediata		Análise elementar	
Umidade	6,339 %	Carbono	20,674 %
Voláteis	48,218 %	Hidrogênio	2,158 %
Cinzas	43,218 %	Nitrogênio	0 %
Carbono fixo	8,564 %	Enxofre	1,698 %
		Oxigênio	32,252 %
		Cinzas	43,218 %

4.1.3 Espectroscopia de absorção atômica para análise de metais

A Tabela 4.5 mostra os elementos identificados através da absorção atômica, dos quais merecem especial atenção, o chumbo e cromo, posto que os efeitos acumulativos destes metais podem levar a sérios riscos à saúde humana e ao meio ambiente. O ferro presente na amostra pode ser atribuído a fragmentos de tubulação, equipamentos de perfuração ou da refinaria (LIMA, 2014). É importante indicar que para o cálculo de concentração de sódio foi utilizado o método espectroscopia de emissão atômica, o qual considera a intensidade da energia radiante emitida em relação à concentração.

Tabela 4.5. Metais presente na borra de petróleo em base de trabalho.

Elemento	Concentração (mg/kg amostra)
Zinco	15,40
Níquel	19,96
Cobre	7,54
Cobalto	67,91
Chumbo	15,34
Cromo	159,22
Ferro	349,75
Sódio	136,08

4.1.4 Poder calorífico inferior e superior

O PCS foi realizado considerando três amostras de borra com massa entre 0,5 e 0,6 gramas. A massa para cada amostra e seus respectivos PCS medidos são apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6. Poder calorífico superior e inferior da borra de petróleo.

	Peso (g)	PCS (MJ/kg)	PCI (MJ/kg)
Repetição 1	0,5383	18,976	17,428
Repetição 2	0,5091	19,234	17,686
Repetição 3	0,5363	18,921	17,373
Média aritmética	-	19,044	17,496
Desvio padrão	-	0,167	

Para o cálculo do PCI foram considerados os valores de PCS calculados e as frações de umidade e hidrogênio presentes na análise elementar da borra, bem como a entalpia de vaporização da água (2257 kJ/kg).

4.1.5 Viscosidade

A Figura 4.1 apresenta a curva de viscosidade da borra para temperaturas entre 60 e 80°C, onde foram obtidos valores de viscosidade entre 2.325 a 34.793 centipoises (cP).

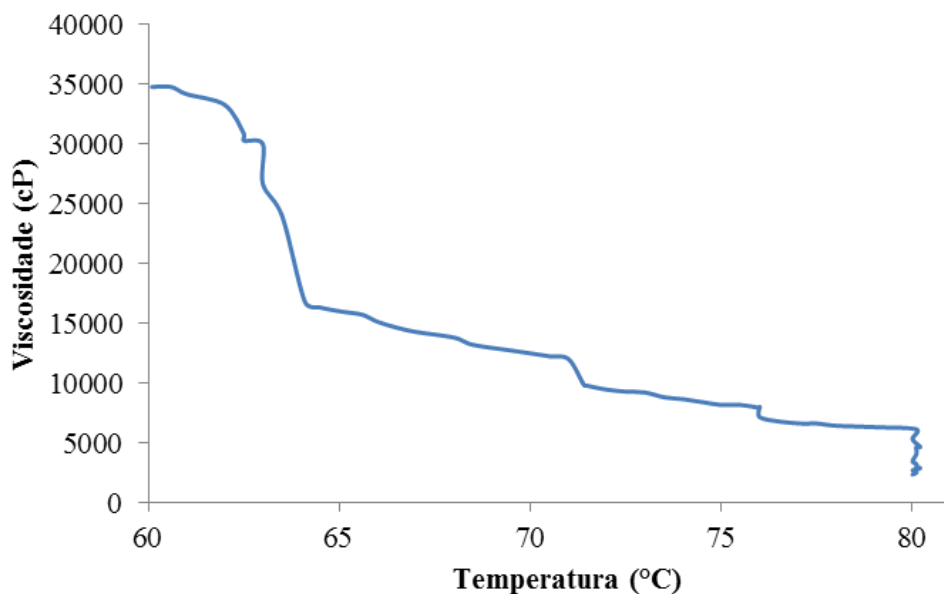


Figura 4.1. Curva de viscosidade da borra de petróleo.

Na temperatura ambiente a borra se encontra em estado líquido, mas com pouca fluidez devido a sua alta viscosidade, portanto a amostra precisou ser aquecida para realizar as medições. Observa-se que não foram realizadas medições de viscosidade para temperaturas inferiores a 60°C para não exceder o limite de torque do viscosímetro *Brookfield*.

Para um eventual processo industrial de conversão termoquímica de borra de óleo combustível, torna-se fundamental um sistema de alimentação com pré-aquecimento, posto que desta maneira é possível diminuir a viscosidade da borra e assim utilizar uma bomba de uso comum (por exemplo, bomba de cavidade progressiva), permitindo transportar a borra com maior facilidade.

4.1.6 Análise SARA

Os resultados obtidos da análise de saturados, aromáticos e polares para a borra de petróleo são apresentados na Tabela 4.7. Evidenciou-se que a amostra de borra apresenta um teor de aromáticos entre 20 e 40%, portanto, pode ser classificada como um resíduo de petróleo de classe parafínica-naftênica e de difícil craqueamento (LIMA, 2014).

Tabela 4.7. Frações de saturados, resinas e polares da borra em base de trabalho.

Frações	Concentração (% w/w)
Saturados	19,9 ± 0,39
Aromáticos	24,3 ± 0,48
Polares	55,8 ± 0,66

Por outro lado, a grande fração de compostos polares obtida é a responsável pela estabilidade da emulsão água/óleo presente na borra de petróleo, dado que as resinas e

asfaltenos presentes nessa fração contêm alguns grupos funcionais hidrofílicos com propriedades tensoativas (YANG et al., 2009).

4.1.7 Difração de raios X

Os resultados obtidos de difração de raios X para a amostra de borra estão listados na Tabela 4.8, onde se pode apreciar um grande número de fases identificadas, como é esperado para um resíduo de origem petrolífera.

Tabela 4.8. Minerais identificados na amostra de borra de petróleo.

ICDD	Mineral	Fórmula Química
	Fase amorfa	
00-044-1707	Melaminofosfato	$C_3H_6N_6 \cdot H_3PO_4$
01-088-2300	Cloreto de Sódio	NaCl
00-036-1856	C.I. Pigmento Amarelo 12	$C_{32}H_{26}Cl_2N_6O_4$
00-038-1945	Etanol vanádio hidrogênio fosfato hemipenta-hidratado	$C_2H_6 \cdot 2VO(HPO_4) \cdot 2.5H_2O$
00-019-0076	Cloreto de metanol de cobre	CH_4Cl_2CuO
01-076-1662	Tiocianato de potássio	KSCN
00-037-1801	2,2'-bipiridina	$C_{10}H_8N_2$
01-085-1482	Katoforito	$Na_2Ca(MgFe)4Al(Si_7Al)O_{22}(OH)_2$

Entre os minerais identificados se destacam o quartzo, presente na fase amorfa e principal constituinte da areia; a halita (cloreto de sódio), um sal de rocha de origem sedimentar; o katoforito, o qual corresponde ao grupo de minerais silicatos mais amplamente distribuídos na crosta terrestre, sendo um importante formador de rocha; e o etanol vanádio hidrogênio fosfato hemipenta-hidratado, um composto hidratado, constituinte da argila.

Portanto, pode-se afirmar que a borra é um resíduo bastante complexo e está composto majoritariamente por óxidos minerais, os quais possuem uma elevada capacidade de retenção das espécies metálicas. Dependendo da natureza dos minerais presentes na fração de argila e de matéria orgânica, seus grupos funcionais irão determinar uma maior ou menor adsorção de espécies metálicas. As cargas dependentes do pH, responsáveis por tais fenômenos na borra de petróleo, são resultantes da protonação e desprotonação do grupo hidroxilo (OH) presente nos óxidos, oxi-hidróxidos, hidróxidos e argilas silicatadas, que se manifestam de acordo com o pH do meio (COSTA, 2010).

A Figura 4.2 mostra o difratograma (curva cor vermelha) obtido para a amostra de borra, onde são assinaladas as linhas de difração às fases identificadas, as quais são apresentadas na Figura 4.3, com suas respectivas cores.

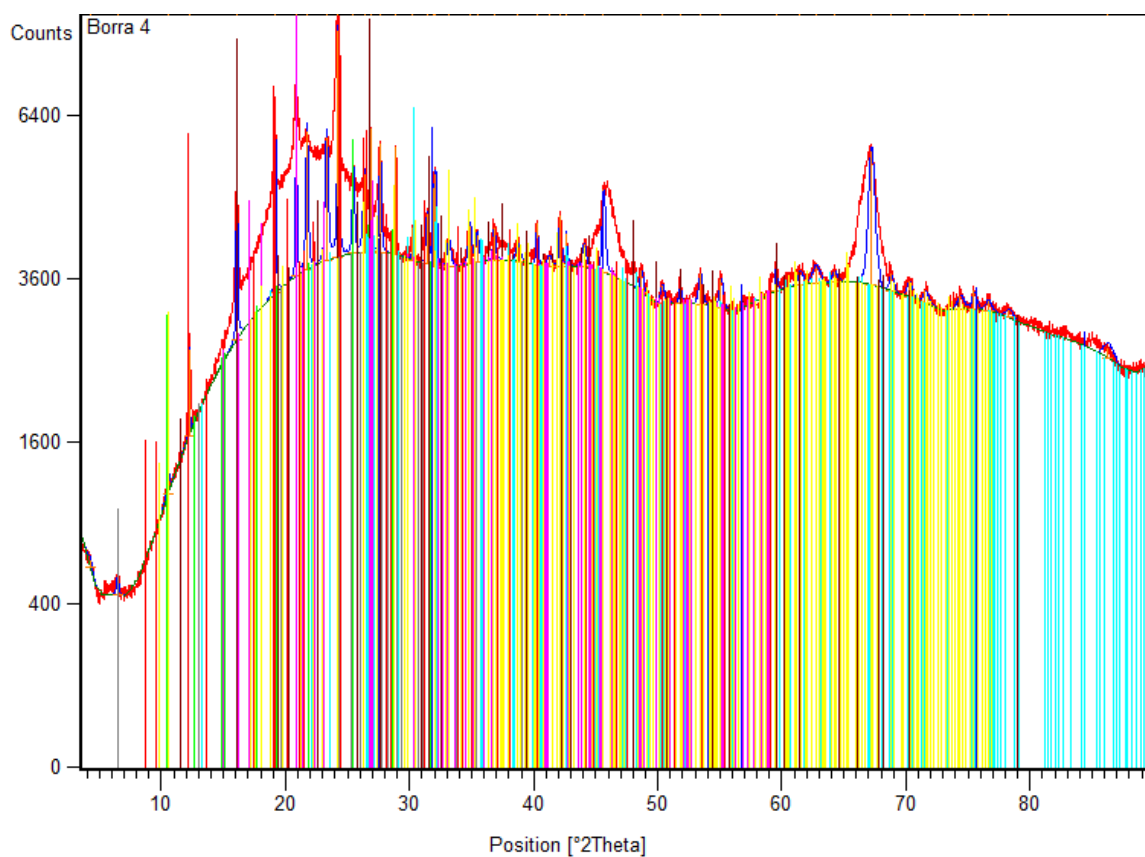


Figura 4.2. Difratoograma de raios X da borra de petróleo

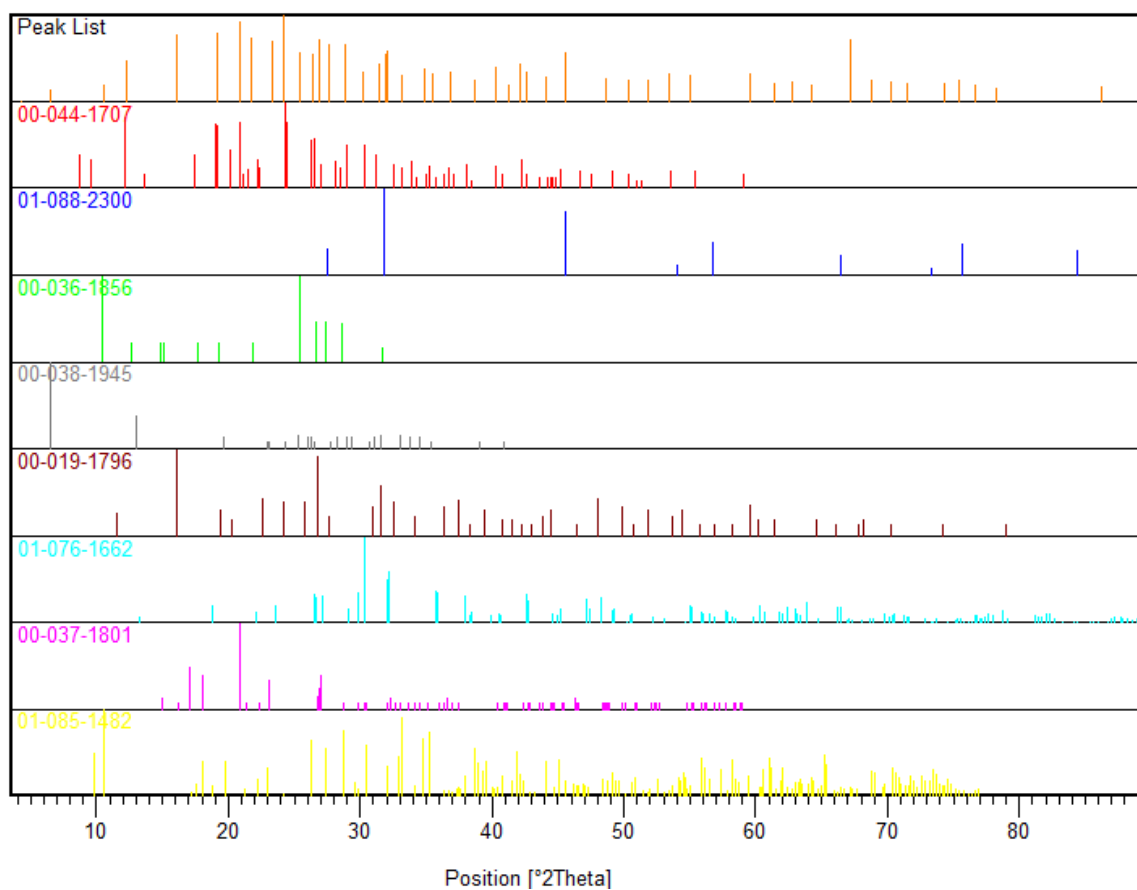


Figura 4.3. Fases identificadas na borra de petróleo.

4.1.8 Fluorescência de raios X

Os elementos identificados através da FRX e suas respectivas concentrações são apresentados na Tabela 4.9. Pode ser observado que os elementos mais representativos da amostra, com concentrações maiores que 1% em massa, foram Silício, Alumínio, Ferro e Lantânio. Devido à complexidade e significativa variação dos teores de silício na amostra, foram expressos os resultados das três repetições realizadas. Para o caso do molibdênio, a sigla LQ representa o limite de quantificação do analito na matriz, sendo para esta amostra menor que 0,002.

Tabela 4.9. Elementos químicos presentes nas cinzas da borra em base de trabalho.

Elemento	Resultados (% massa)
Alumínio	22 ± 1
Antimônio	0,18 ± 0,01
Cálcio	0,11 ± 0,01
Césio	0,067 ± 0,003
Estrôncio	0,0067 ± 0,0002
Ferro	3,9 ± 0,3
Fósforo	0,36 ± 0,02
Gálio	0,0059 ± 0,0004
Lantânio	1,65 ± 0,04
Manganês	0,025 ± 0,001
Molibdênio	LQ < 0,002
Nióbio	0,0064 ± 0,0002
Potássio	0,13 ± 0,01
Silício	52,3; 53,4; 53 ± 1
Titânio	0,19 ± 0,01
Vanádio	0,086 ± 0,001
Zircônio	0,0076 ± 0,0001

Grande parte dos elementos inorgânicos identificados na borra de petróleo foram metais pesados, portanto, este resíduo pode ser classificado como perigoso segundo a norma NBR 10004. Dentre esses, merecem especial atenção o chumbo e cromo (Tabela 4.5), manganês e vanádio por serem altamente tóxicos.

Dos elementos identificados na Tabela 4.9, alumínio e ferro não são elementos intrinsecamente ligados ao petróleo. O alumínio geralmente é encontrado no solo em na forma de alumina, enquanto que o ferro pode ser atribuído a fragmentos de tubulação, pois o atrito no interior dos dutos, causado pela mistura de cascalhos de rochas, areia e sedimentos junto ao petróleo cru, pode contribuir com a transferência de elementos metálicos, que constituem ou revestem o material tubular (GUIMARÃES, 2007).

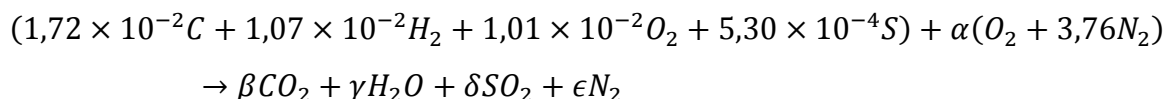
4.2 Cálculo estequiométrico da razão AG/borra

Para determinar a razão mássica estequiométrica ar/borra $(\dot{m}_A/\dot{m}_B)_{est}$ utilizando a equação (3.5), foram calculados inicialmente os números de moles (n) a partir da massa (m) e massa molecular (M) de cada elemento presente na composição elementar da borra (Tabela 4.4) como é apresentado na Tabela 4.10, considerando como base de cálculo 1 kg de borra de petróleo e as cinzas como material inerte.

Tabela 4.10. Cálculo do número de moles na borra de petróleo em base seca.

Elemento	Composição	m (kg)	M (kg/kmol)	n (kmol)
C	20,678%	0,207	12,00	$1,72 \times 10^{-2}$
H ₂	2,158%	0,022	2,016	$1,07 \times 10^{-2}$
O ₂	32,252%	0,323	32,00	$1,01 \times 10^{-2}$
S	1,698%	0,017	32,06	$5,30 \times 10^{-4}$
Cinzas	43,218%	-	-	-

Levando em consideração os números de moles obtidos na Tabela 4.10, podem ser calculados os moles de ar estequiométrico através de uma reação de combustão completa, como é mostrado a seguir:



onde α , β , γ , δ e ϵ são calculados por meio dos balanços atômicos de cada espécie presente na borra, como é apresentado na Tabela 4.11.

Tabela 4.11. Cálculo dos coeficientes estequiométricos.

Balanço atômico	Equação	Resultado
C	$1,72 \times 10^{-2} = \beta$	$\beta = 1,72 \times 10^{-2}$
H	$(2)(1,07 \times 10^{-2}) = (2)(\gamma)$	$\gamma = 1,07 \times 10^{-2}$
S	$5,30 \times 10^{-4} = \delta$	$\delta = 5,30 \times 10^{-4}$
O	$(2)(1,01 \times 10^{-2}) + 2\alpha = 2\beta + \gamma + 2\delta$	$\alpha = 1,30 \times 10^{-2}$
N	$(2)(3,76)\alpha = 2\epsilon$	$\epsilon = 4,90 \times 10^{-2}$

Conhecido o número de moles de ar estequiométrico (α) e utilizando a massa molecular do mesmo (28,97 kg/kmol), é possível calcular a razão $(\dot{m}_A/\dot{m}_B)_{est}$ como segue:

$$(\dot{m}_A/\dot{m}_B)_{est} = \frac{(4,76)(1,30 \times 10^{-2} \text{ kmol ar})}{1 \text{ kg borra}} \times \frac{28,97 \text{ kg ar}}{\text{kmol ar}} = 1,797 \frac{\text{kg ar}}{\text{kg borra}}$$

Para o cálculo da razão estequiométrica oxigênio/borra $(\dot{m}_O/\dot{m}_B)_{est}$ é utilizado novamente o valor de α , mas agora é considerada a fração molar de O_2 no ar que é 21 %.

$$(\dot{m}_O/\dot{m}_B)_{est} = \frac{(4,76)(1,30 \times 10^{-2} kmol ar)}{1 kg borra} \times \frac{1 kmol O_2}{4,76 kmol ar} \times \frac{32 kg O_2}{kmol O_2} = 0,417 \frac{kg O_2}{kg borra}$$

Por tanto os valores de $(\dot{m}_A/\dot{m}_B)_{est}$ e $(\dot{m}_O/\dot{m}_B)_{est}$ são de 1,797 kg ar/kg borra e 0,417 kg O_2 /kg borra, respectivamente; que correspondem a 1,389 Nm^3 ar/kg borra e 0,292 Nm^3 O_2 /kg borra.

4.3 Validação do modelo de gaseificação

Na literatura existem limitados trabalhos experimentais de gaseificação de borra de petróleo e considerando que é fundamental validar o modelo desenvolvido nesta dissertação, foi necessário estudar trabalhos de gaseificação de petróleos extrapesados, como o Orimulsion™, o qual é um óleo com uma viscosidade superior a 10.000 cP a temperatura ambiente, sendo similar à viscosidade da borra de óleo combustíveis em certas condições.

Para a validação foram comparados os resultados obtidos no modelo de gaseificação desenvolvido neste trabalho, utilizando como combustível Orimulsion™, com os resultados reportados por Ashizawa et al. (2005). A Tabela 4.12 apresenta as condições de operação do gaseificador e a caracterização do combustível utilizado para a validação.

Tabela 4.12. Propriedades do Orimulsion™.

Parâmetro	Valor	Unidades
Razão de equivalência	0,4	-
Agente de gaseificação	Oxigênio	-
Tipo de combustível	Orimulsion™	-
Pressão do gaseificador	18,75	atm
Análise elementar		
Cinzas	0,25	%
Carbono	84,28	%
Hidrogênio	10,33	%
Oxigênio	0,55	%
Nitrogênio	0,64	%
Enxofre	3,95	%
Análise imediata		
Umidade	28,80	%
Cinzas	0,18	%
Carbono fixo	12,84	%

Fonte: (ASHIZAWA et al., 2005)

A Figura 4.4 mostra o erro médio quadrático (RMS) entre as frações volumétricas do gás de gaseificação obtidas através dos testes experimentais de Ashizawa et al. (2005) e as frações calculadas pelo modelo desenvolvido no software Aspen Plus™.

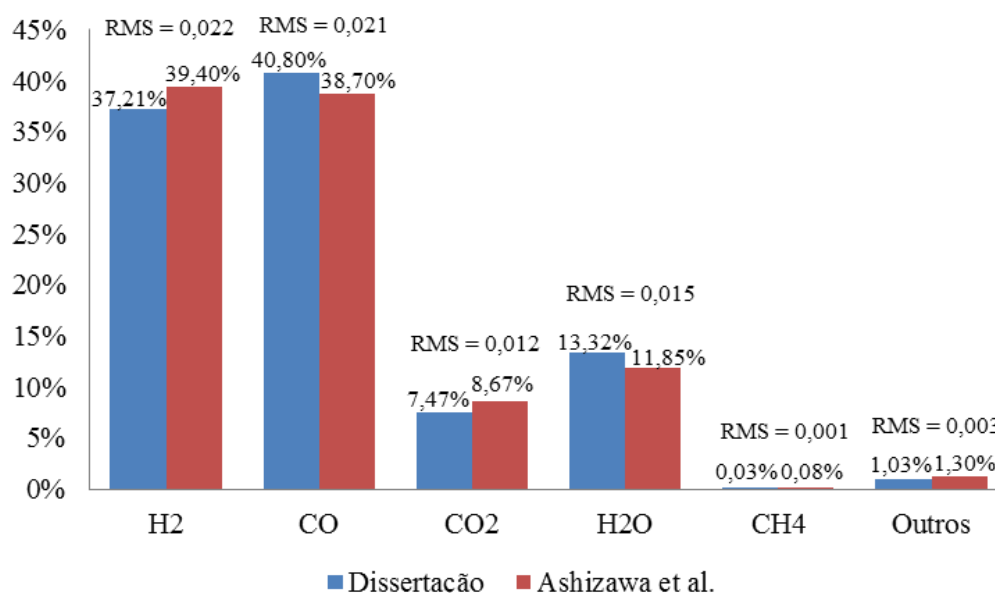


Figura 4.4. Validação do modelo considerando o trabalho de Ashizawa et al. (2005)

Por outro lado, a Tabela 4.13 apresenta um comparativo dos resultados obtidos pelo modelo desenvolvido neste trabalho e de outros estudos teóricos de gaseificação de óleo pesado que foram validados considerando Orimulsion™. Essa comparação foi realizada através do RMS, sendo possível observar uma boa concordância entre as frações obtidas na modelo desenvolvido nesta dissertação e as obtidas no trabalho experimental, resultado em um valor de RMS de 0,0146.

Tabela 4.13. Comparativo entre os resultados dos modelos e o trabalho experimental.

Item	Ashizawa et al. (2005)	Vaezi et al. (2011)	Yang et al. (2016)	Yue et al. (2016)	Esta Dissertação
Tipo de trabalho	Experimental	Modelagem	Modelagem	Modelagem	Modelagem
Componente	(% vol.)	(% vol.)	(% vol.)	(% vol.)	(% vol.)
H ₂	39,40%	39,77%	39,26%	40,24%	37,21%
CO	38,70%	39,83%	35,23%	36,20%	40,80%
CO ₂	8,67%	8,90%	10,09%	9,12%	7,47%
H ₂ O	11,85%	11,34%	13,39%	12,41%	13,32%
CH ₄	0,08%	0,010%	1,086%	0,084%	0,03 %
Outros	1,30%	0,15%	0,94%	1,95%	1,03%
RMS	-	0,0071	0,0114	0,0171	0,0146
Outros parâmetros					
Temperatura de gaseificação	1.265 °C	1.377 °C	Não informada	Não informada	1.208 °C
Razão H ₂ /CO	1,02	1,00	1,11	1,11	0,92

4.4 Efeito dos AG sobre a temperatura de gaseificação

A temperatura de gaseificação é um dos fatores mais influentes sobre a composição do gás de gaseificação, pois incrementos dessa temperatura favorecem a formação de H_2 e CO em certas condições de operação, levando a uma maior formação de gás e decréscimos na formação do char (BERMUDEZ; FIDALGO, 2016). No modelo desenvolvido, a temperatura de gaseificação representa a temperatura no qual o reator do subsistema de redução (R-103 na Figura 3.3) atingiu o equilíbrio químico, considerando as reações R6 até R10 da Tabela 3.3.

As temperaturas de gaseificação foram calculadas através do modelo computacional desenvolvido no software Scilab™ por Nascimento (2015), o qual foi descrito na seção 3.5, e que realiza os cálculos da temperatura de equilíbrio considerando as constantes de equilíbrio de diferentes reações de gaseificação.

Por outro lado, o modelo anteriormente descrito pode gerar resultados de temperaturas de gaseificação para amplias faixas de RE (de 0,05 até 1,0) e de razão combustível/vapor (0,1 até 2,0), o qual resulta muito útil para realizar análises de sensibilidade em processos de gaseificação.

A Figura 4.5 mostra uma tendência crescente na temperatura de gaseificação para os C1 e C2 com o aumento da RE, conforme o reportado por Ma et al. (2015).

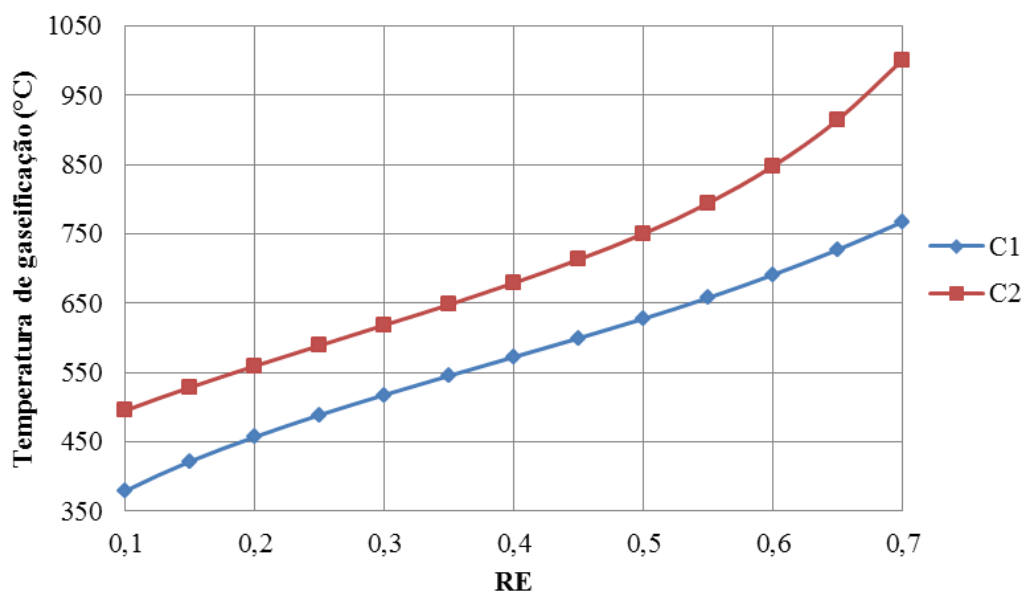


Figura 4.5. Efeito da RE na temperatura de gaseificação para os C1 e C2.

Da Figura 4.5 pode-se observar que para uma RE de 0,7 foi encontrada a maior temperatura (767°C para o C1 e 1.001 °C para o C2), enquanto que para uma RE de 0,1, as temperaturas foram de 379 °C e 495 °C para C1 e C2, respectivamente. Isto se deve ao fato de que maior quantidade de AG alimentado (vazão de O_2) ocasiona a combustão de uma maior

parcela da borra, levando a maiores temperaturas de gaseificação. (TAMOŠIŪNAS e JEGUIRIM, 2019).

Para o C3, o aumento na RE também levou a aumentos na temperatura de gaseificação como é ilustrado na Figura 4.6. No entanto, maior vazão de vapor superaquecido como AG tende a diminuir a temperatura interna do processo, devido ao efeito de redução nas reações de combustão e à presença de um excesso de vapor que não participa das reações, mudando assim o equilíbrio das reações endotérmicas de reforma (R8 e 10) para a formação de reagentes e favorecendo a R7 (HERNÁNDEZ et al., 2012). A adição de vapor tem um grande efeito sobre as reações de reforma, pelo fato que o coque reage com o vapor e dessa maneira se obtém um maior teor de gases combustíveis no gás de gaseificação (LAN et al., 2019). Dos resultados obtidos pode-se observar que para uma RE de 0,35 e uma razão VB de 0,5 kg vapor/kg borra, a temperatura de gaseificação foi 658 °C, enquanto que para valores de VB de 1,0 e 1,5 kg vapor/kg borra a um mesmo RE, as temperaturas de gaseificação foram 631 e 520°C, respectivamente.

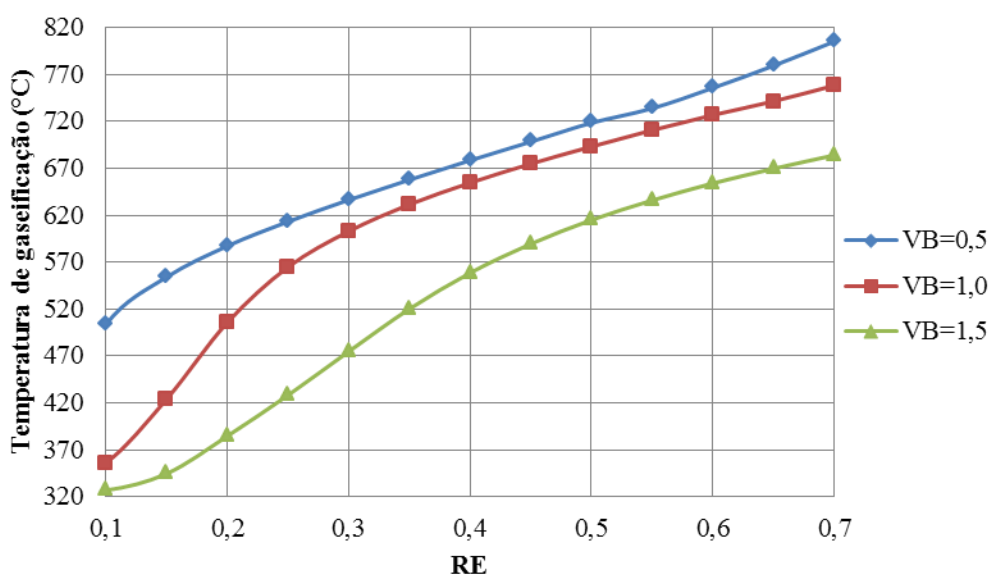


Figura 4.6. Efeito da RE na temperatura de gaseificação para o C3.

A Figura 4.7 também mostra que, com o incremento da quantidade de vapor alimentado, a temperatura de gaseificação diminui para o C4, mas foram obtidos maiores valores de temperatura comparados com os obtidos para o C3, por exemplo, para uma RE de 0,35 e VB de 0,5 kg vapor/kg borra, no C3 foi obtida uma temperatura de 658 °C, enquanto para o C4 foi de 792 °C. Isso se deve ao fato de que o C4 utiliza O₂ de alta pureza, o que leva a aumentos na temperatura de gaseificação em qualquer condição de RE, favorecendo a reação de combustão completa.

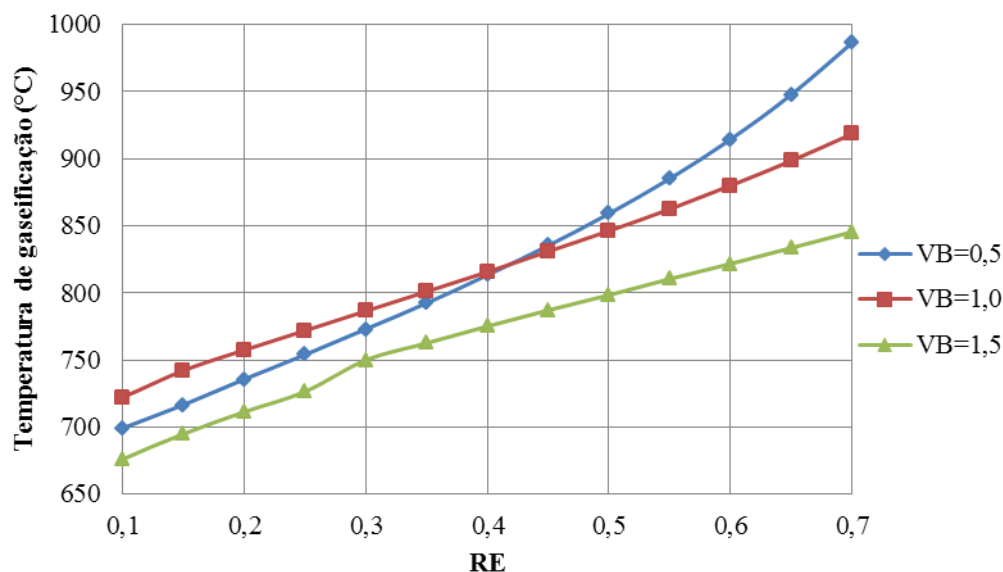


Figura 4.7. Efeito da RE na temperatura de gaseificação para o C4.

Temperaturas de gaseificação obtidas do modelo foram comparados com as temperaturas reportadas em outros trabalhos como se mostra na Tabela 4.14. Podem-se evidenciar diferenças notáveis entre as temperaturas de gaseificação, sendo que as temperaturas superiores a 1.100 °C são utilizadas em processos de gaseificação de óleos pesados, óleos extrapesados ou borras de petróleo com composições similares a esses óleos. Portanto, por conter uma grande quantidade de HPA e uma considerável fração de aromáticos, representadas em frações de carbono superiores a 80%, são requeridas elevadas temperaturas para garantir o craqueamento dos compostos presentes nesses óleos ou resíduos de petróleo.

Tabela 4.14. Comparação entre temperaturas de gaseificação de derivados de petróleo.

Agente de gaseificação	Temperatura (°C)	Referência bibliográfica
O ₂	850	Moltó et al. (2013)
Mistura O ₂ /vapor	763 - 802	Este trabalho, RE = 0,35
Mistura ar/vapor	1300	Martínez González et al. (2018), RE=0,3
Ar	1197	Vaezi et al. (2011), RE=0,37
O ₂	1330	Beheshti et al. (2014), RE=0,35
O ₂	1265	Ashizawa et al. (2005), RE=0,4

Nesta dissertação, a temperatura de gaseificação foi estabelecida como a temperatura onde a energia livre de Gibbs do sistema é mínima (equilíbrio químico). Portanto, os valores de RE e da temperatura de gaseificação apresentados na Figura 4.5, Figura 4.6 e Figura 4.7 terão o mesmo efeito na composição do gás de gaseificação e nos outros parâmetros que serão analisados no modelo. Por esta razão, apenas será estudado o efeito da RE na composição, PCI e produção específica do gás de gaseificação, e nas eficiências a frio e quente do processo, nas seções 4.5, 4.6, 4.7 e 4.8, respectivamente.

4.5 Efeito dos AG sobre a composição do gás de gaseificação

A gaseificação de resíduos tem atraído grande interesse, pois depende da composição do gás de gaseificação produzido, este será considerado um portador de energia potencial que pode ser amplamente utilizado em motores de combustão interna, turbinas e microturbinas para a geração de eletricidade, bem como matéria prima para a indústria química (KANG et al., 2016; NING et al., 2018). Portanto, a composição do gás de gaseificação é um parâmetro que deve ser avaliado em modelos de gaseificação.

O efeito da RE na composição do gás de gaseificação para os cenários C1 e C2, é mostrado na Figura 4.8 e Figura 4.9, respectivamente. Estas composições foram obtidas estabelecendo uma pressão de 1 atm nos subsistemas de pirólise, oxidação e redução, variando a vazão de ar e o valor da temperatura de gaseificação.

Percebe-se na Figura 4.8 que a fração molar de H_2 aumenta e atinge o ponto máximo de 16,8% a uma RE de 0,4, e depois diminuiu. Isto se deve ao fato que as reações de shift (R7) e de hidrogenação do char (R9) são exotérmicas, pelo que temperaturas maiores que $572\text{ }^\circ\text{C}$ (que correspondem a RE maiores de 0,3 na Figura 4.5) favorecem a formação dos reagentes dessas reações no equilíbrio de acordo ao Princípio de Le Châtelier, portanto, serão produzidas menores quantidades de H_2 e CH_4 .

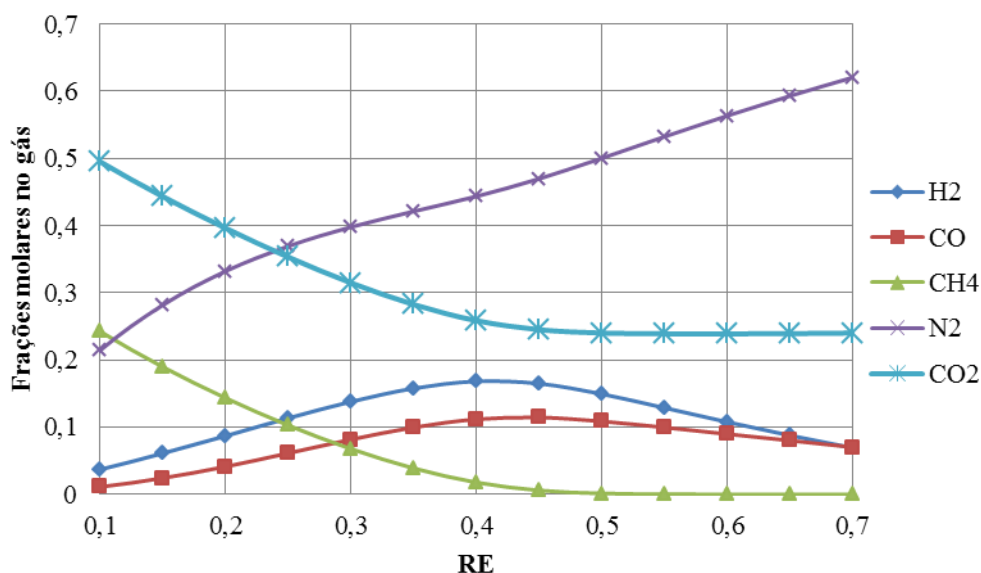


Figura 4.8. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C1.

As outras reações que contribuem na formação de H_2 são a gaseificação do char (R8) e a reforma de metano (R10), as quais são reações endotérmicas. R8 e 10 favorecem a formação de H_2 para RE menores que 0,4, no entanto, essas reações podem ser limitadas após 0,4 devido à falta CH_4 , o qual é considerado o principal reagente nas reações reversíveis de

redução. Portanto, os efeitos combinados de R7, R8, R9 e R10 causam essa diminuição do teor de H_2 para RE maiores que 0,4.

Por outro lado, a Figura 4.8 mostra que a fração molar de CO tem o mesmo comportamento que a fração de H_2 , pois aumenta até chegar a um valor de 11,4% para uma RE de 0,45 e logo diminui até um valor de 7,0%. A fração molar de CH_4 experimentou uma diminuição com o incremento na RE, onde pode ser destacada uma diminuição de 30,3% até 0,6% na faixa de RE entre 0,1 e 0,45, mantendo-se em quase zero para RE maiores que 0,45. A tendência descrita acima concorda com o reportado por Bizkarra et al. (2017), que observaram que para temperaturas inferiores a 600 °C (correspondente a RE menores a 0,45 na Figura 4.5) é favorecida a presença de CH_4 porque nessas temperaturas não acontece o craqueamento desse hidrocarboneto leve e são favorecidas reações de pirólise.

No caso do C2 (Figura 4.9), foi observado o mesmo comportamento do C1 nas frações molares do gás de gaseificação, onde foi obtida uma fração máxima de 32,9% de H_2 a 0,35 e depois foi evidenciada uma diminuição. A fração de CO aumentou até 28,4% a uma RE de 0,4 e a fração de CH_4 foi praticamente nula para RE maiores a 0,4.

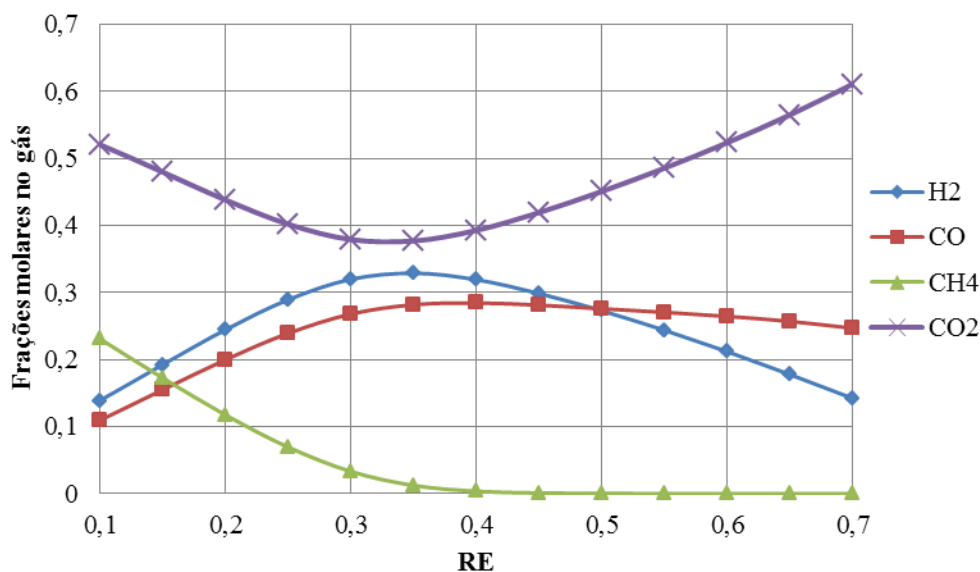


Figura 4.9. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C2.

As tendências anteriores podem ser explicadas pelas reações químicas ocorridas no processo de gaseificação. Como é conhecido, as reações R6, R8 e R10 são endotérmicas e com um aumento na RE e, por conseguinte um aumento na temperatura, o equilíbrio da reação mudará dos reagentes para os produtos de acordo ao Princípio de Le Châtelier (ASLANZADEH et al., 2014). Temperaturas maiores a 600 °C favorecem a formação de H_2 e CO na R10, posto que o CH_4 formado na R9 a baixas temperaturas é craqueado (VOZNIUK et al., 2019).

O efeito da alimentação de vapor ($VB=0,5$ kg vapor/kg borra) no processo de gaseificação para o C3 pode ser observado na Figura 4.10. Comparado com a gaseificação com ar sem vapor (Figura 4.8), o principal efeito da adição de vapor na gaseificação com ar é a queda na fração de CO e o aumento na fração de H_2 . Essas tendências também foram observadas no trabalho teórico-experimental realizado por Sharma et al. (2018).

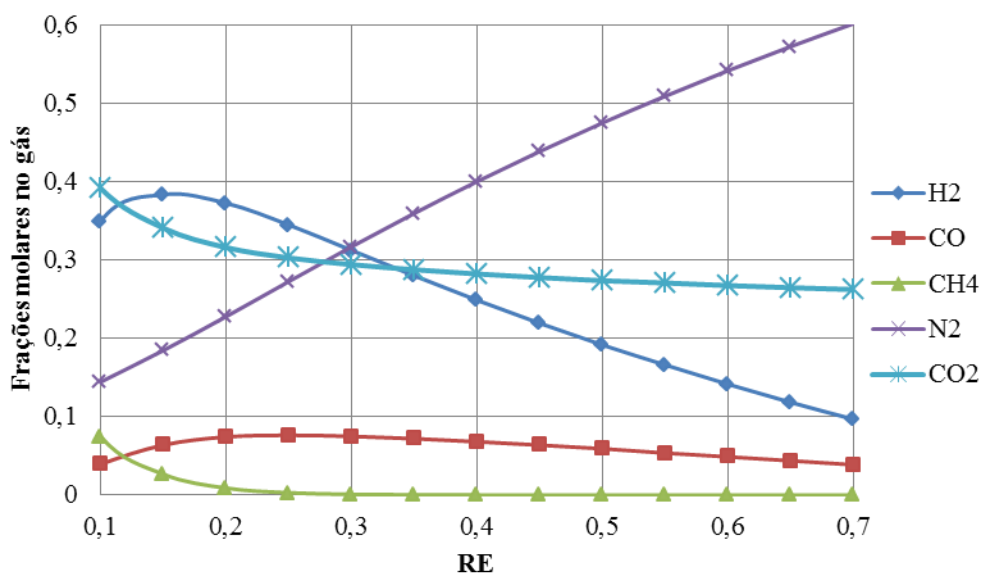


Figura 4.10. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C3 ($VB=0,5$).

Para essa condição, a máxima fração de H_2 foi de 38,4% e foi obtida sob uma condição de RE de 0,15, causado pelas reações R7 e R8 como foi reportado por Van Huynh (2011), enquanto para o CO foi de 7,6% para uma RE de 0,25.

A Figura 4.11 mostra o comportamento das frações molares ao se usar uma razão $VB=1,0$ kg vapor/kg borra no processo de gaseificação para o C3.

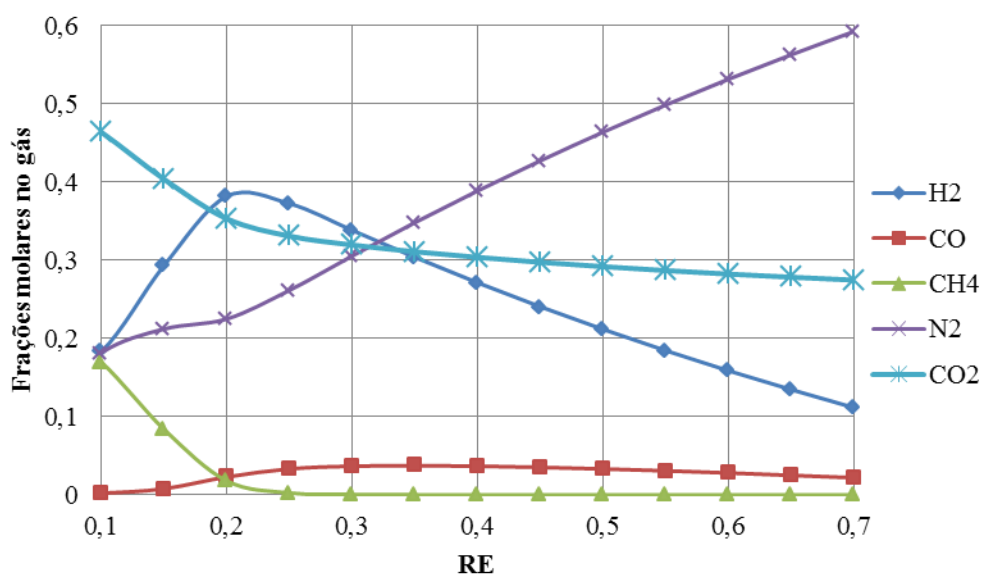


Figura 4.11. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C3 ($VB=1,0$).

Pode-se observar que o máximo valor para a fração de H_2 foi de 38,2% para uma RE de 0,2. Com relação às frações de CO, essas apresentaram menores valores para a faixa de RE estudada comparadas com as obtidas para uma VB de 0,5. Essas tendências continuaram se apresentado para o caso em que foi utilizado uma VB 1,5, onde a máxima fração de H_2 foi produzida utilizando uma RE de 0,3 e são obtidas as menores frações de CO de todo o C3, como é apresentado na Figura 4.12.

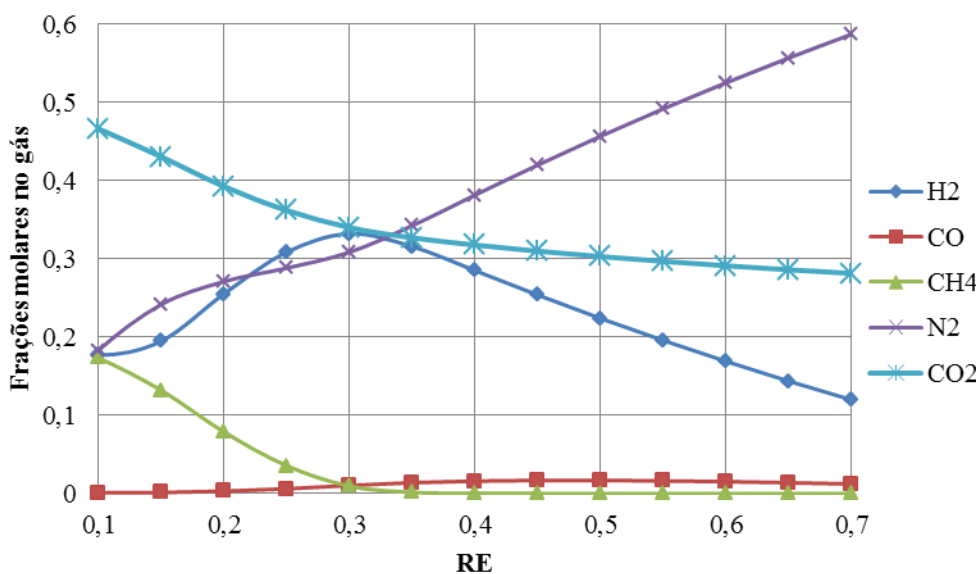


Figura 4.12. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C3 (VB=1,5).

A Figura 4.13, Figura 4.14 e Figura 4.15 indicam os resultados das frações molares do gás de gaseificação obtido do processo de conversão termoquímica de borra de petróleo para o C4 (utilizando misturas oxigênio/vapor) em função da RE e para diversas razões de VB. Pode-se evidenciar um comportamento diferente ao obtido para os cenários já analisados (C1, C2 e C3), pois as frações do gás de gaseificação produzido no C4 mostraram sempre um comportamento decrescente para o H_2 , enquanto as de CO foram constantes na faixa de RE considerada.

Ao aumentar as vazões de vapor, as frações de H_2 aumentam e as de CO diminuem, sendo essas tendências também reportadas por Rocha (2015). Os resultados das frações para o C4 ao se considerar uma RE de 0,35 (valor médio de RE próprio da gaseificação) e as três razões VB, são apresentados na Tabela 4.15.

Tabela 4.15. Frações molares para o C4.

RE	VB	H ₂ (%)	CO (%)	CO ₂ (%)
0,35	0,5	41,4	16,2	42,4
	1,0	44,4	10,2	45,4
	1,5	46,3	6,5	47,2

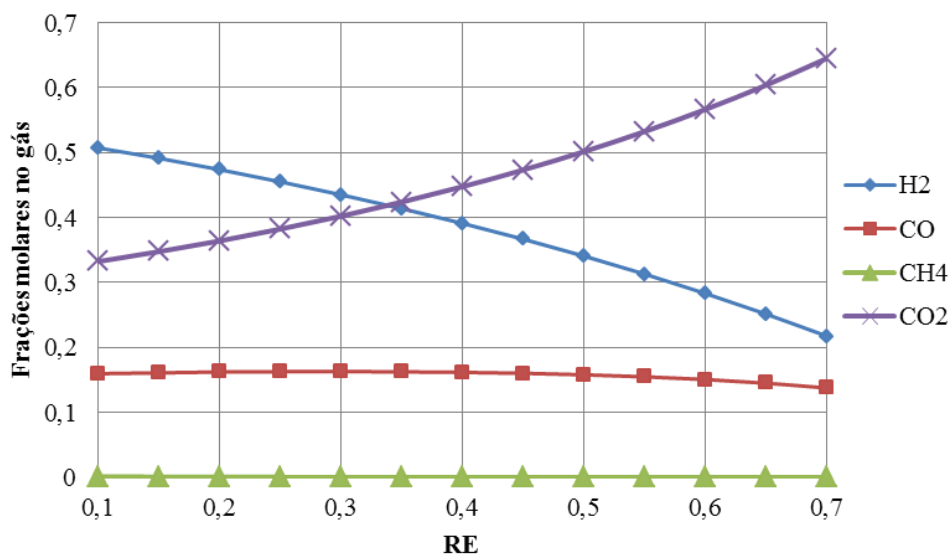


Figura 4.13. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C4 (VB=0,5).

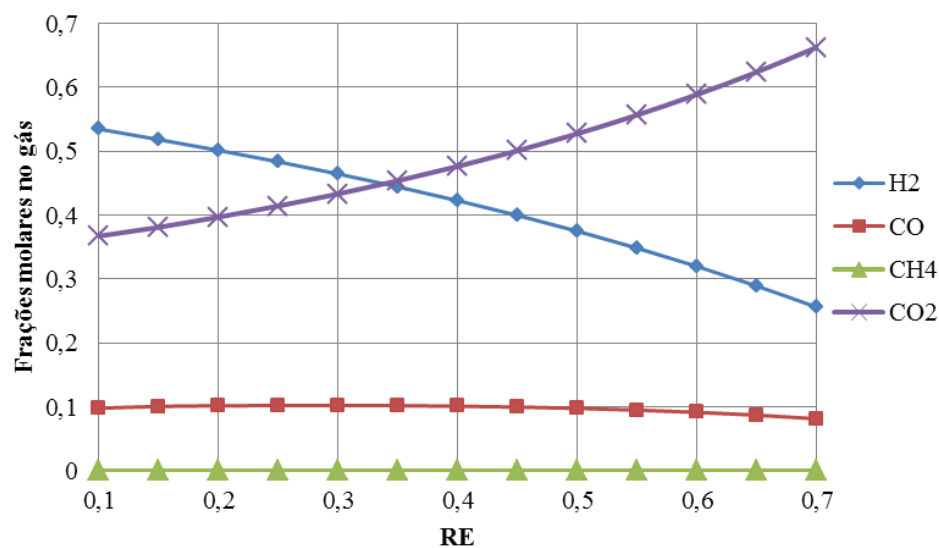


Figura 4.14. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C4 (VB=1,0).

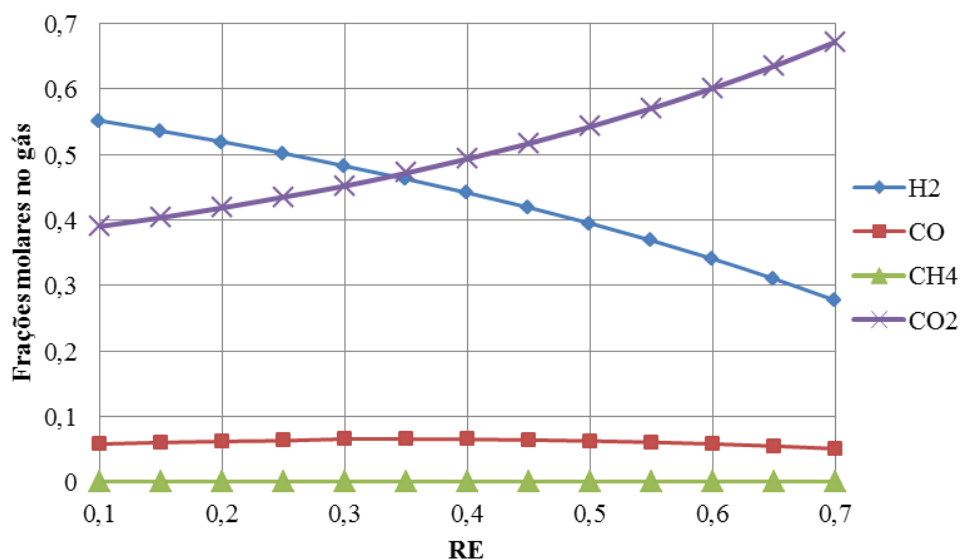


Figura 4.15. Efeito da RE na composição molar do gás produzido no C4 (VB=1,5).

As frações molares de H_2 , CO e N_2 obtidas nesta dissertação foram comparadas com dados da literatura a fim de observar concordância estatística, sendo na Tabela 4.16 apresentados os valores dessas frações e o erro médio.

Tabela 4.16. Composições de gases obtido na gaseificação de borra.

Referência	AG	H_2 (%)	CO (%)	N_2 (%)	Erro (%)
Martínez González et al. (2018)	Ar/vapor	24,75	19,9	42,4	5,12
Mandal e Chowdhury (2016)	Ar/vapor	24	21	38	5,64
Esta dissertação	Ar/vapor	24,88	7,0	40,05	-

4.6 Efeito dos AG sobre o PCI do gás de gaseificação

O cálculo do PCI do gás de gaseificação foi realizado utilizando a equação (3.15) e considerando as composições presentes no gás. Um aumento na RE resultará na diminuição do PCI como é mostrado na Figura 4.16, e conforme ao comportamento reportado por Devi et al. (2003), Kumar et al. (2009) e Oveisi et al. (2018). Isso ocorre porque valores maiores de RE levam a um incremento na formação de CO_2 pelo fato que as reações se encontram mais próximas da condição de combustão completa, resultando em tendências decrescentes para a formação de CH_4 e H_2 , como foi reportado por Khosasaeng e Suntivarakorn (2017), e como foi observado na seção 4.5.

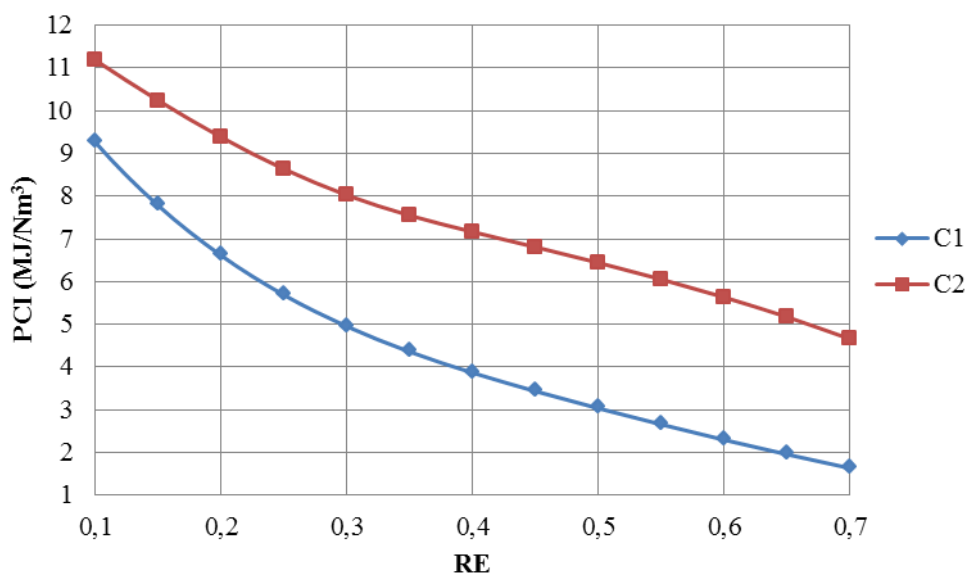


Figura 4.16. Efeito da RE no PCI do gás de gaseificação para os C1 e C2.

Para o C1, o aumento da RE também leva a aumentos no teor de N_2 e, conseqüentemente, a uma acentuada redução do valor de PCI do gás de gaseificação, variando de $5,69 \text{ MJ/Nm}^3$ para uma RE de 0,25 até $3,44 \text{ MJ/Nm}^3$ para uma RE de 0,45. Com relação ao C2, a diminuição de $8,64 \text{ MJ/Nm}^3$ a $6,81 \text{ MJ/Nm}^3$ na faixa de RE entre 0,25 e 0,45 deve-se ao aumento de O_2 , o qual ajuda a decompor e oxidar parcialmente a borra e produtos

intermediários subsequentes como o CH_4 , o qual é o composto com maior poder calorífico no gás de gaseificação em base volumétrica.

Para o C3, também se observou uma diminuição no PCI do gás de gaseificação quando a RE incrementou de 0,25 a 0,45, atingindo valores que estão na faixa de 4,79 e 2,95 MJ/Nm^3 para as razões VB analisadas entre 0,5 e 1,5 kg vapor/kg borra, como é mostrado na Figura 4.17.

Por outro lado, pode-se observar que para uma RE de 0,35 e uma razão VB de 0,5 foi obtido um PCI de 3,94 MJ/Nm^3 , enquanto para uma razão VB de 1,5 e a mesma RE, o valor do PCI diminuiu até 3,64 MJ/Nm^3 . Isto mostra o efeito da adição de vapor, posto como foi mencionado, o vapor favorece as reações de reforma e cracking térmico, o que leva a uma mistura de gases com menor teor de CH_4 e conseqüentemente a um menor PCI.

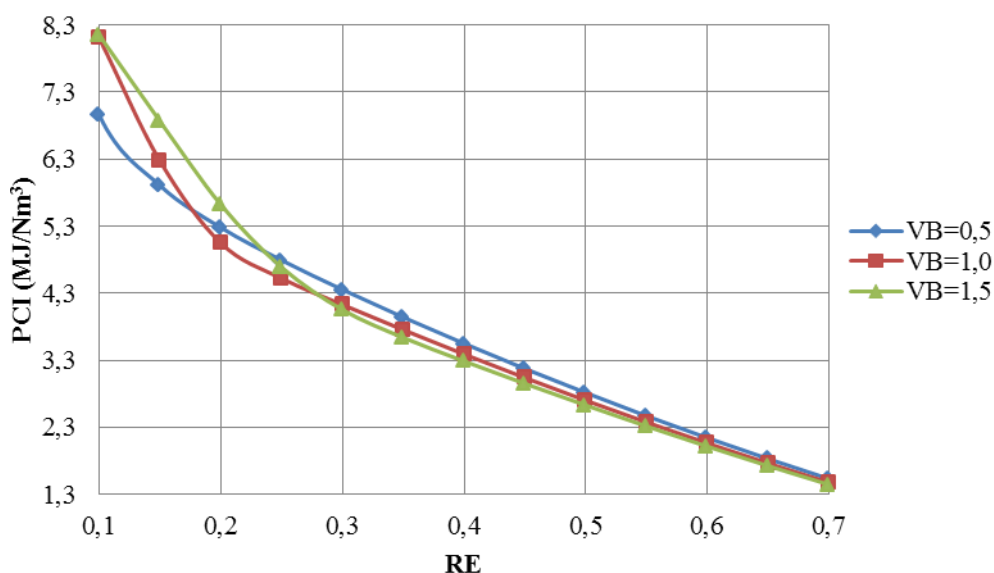


Figura 4.17. Efeito da RE no PCI do gás de gaseificação para o C3.

A Figura 4.18 mostra o PCI dos gases de gaseificação produzidos no C4 em função da RE para as três condições analisadas do uso de vapor (VB de 0,5; 1,0 e 1,5). Como foi mencionado anteriormente, maiores quantidades de vapor alimentado (maiores vazões VB) ao processo gaseificação de borra aumentam de maneira considerável a fração de H_2 no gás, porém o PCI do gás de gaseificação é reduzido devido à diluição dos outros gases como CO e CH_4 . As diminuições nas frações de CO e CH_4 são causadas principalmente pelas reações de shift e de reforma de metano, as quais são favorecidas com o vapor que ingressa no gaseificador.

Foi tomado um valor de PCI do gás de gaseificação obtido no C4 para realizar uma comparação com os PCI reportados em outros trabalhos de gaseificação de borra e/ou óleo pesado, como é apresentado na Tabela 4.17. O principal objetivo dessa comparação é

determinar se existe uma concordância nos PCI dos gases obtidos de processos de gaseificação que utilizam como combustível derivados ou resíduos da indústria de petróleo.

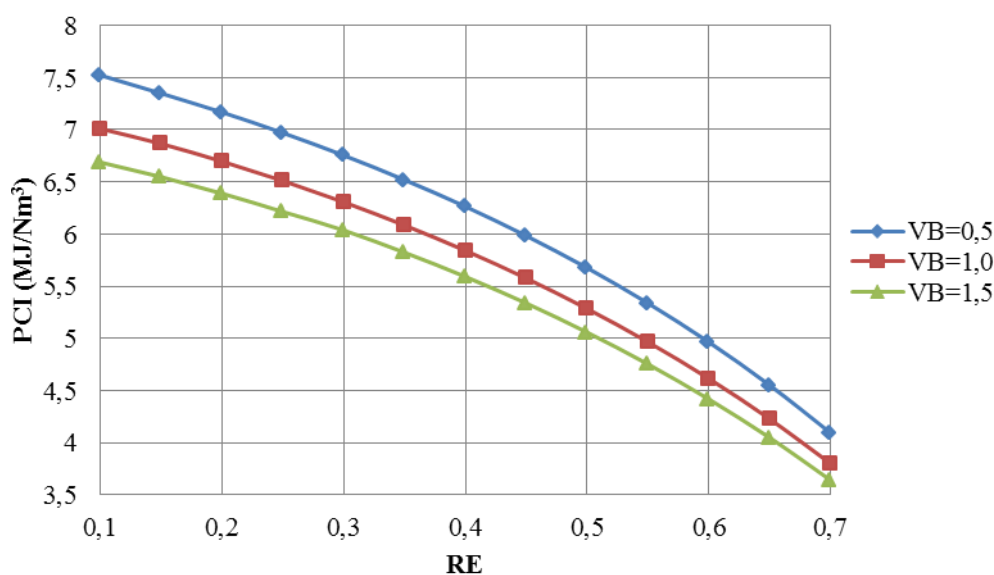


Figura 4.18. Efeito da RE no PCI do gás de gaseificação para o C4.

Tabela 4.17. Comparação entre os valores de PCI de gás de gaseificação.

Referência	AG	RE	VB	PCI (MJ/Nm ³)	Erro (%)
Martínez González et al. (2018)	Ar/vapor	0,3	1,5	6,4	5,96
Vaezi et al. (2011)	Ar	0,3	0	5,8	3,97
Esta dissertação	O ₂ /vapor	0,3	1,5	6,04	-

4.7 Efeito dos AG sobre a produção específica do gás de gaseificação

Outro parâmetro estudado na gaseificação de borra de petróleo é a produção específica do gás de gaseificação, a qual tem uma tendência crescente para o C1 e C2 conforme aumenta a razão de RE, como se evidencia na Figura 4.19. A principal razão para esse comportamento é que os aumentos de RE levam a aumentos de temperatura de gaseificação como foi discutido na seção 4.4, o que favorece a decomposição e reforma dos compostos presentes na borra e, portanto, uma maior quantidade de gás de gaseificação por unidade mássica de borra é produzida (MARTÍNEZ GONZÁLEZ ET AL., 2019). A produção específica do gás de gaseificação para o C1 variou de 0,81 a 1,15 Nm³/kg borra para RE compreendidas entre 0,25 e 0,45, enquanto para o C2 a produção específica do gás variou de 0,59 a 0,68 Nm³/kg borra, na mesma faixa de RE.

Vários autores relataram aumentos na produção específica do gás de gaseificação com aumentos na RE para uma faixa de 0,1 a 0,45 (LV et al., 2007; MUN et al., 2011; PANDEY et al., 2015; UPADHYAY et al., 2019). Embora possa parecer contraditório que o aumento da

RE leve conjuntamente a um aumento na produção específica do gás de gaseificação e a uma diminuição do teor de H_2 e CH_4 , esse comportamento tem uma explicação associada à composição percentual dos gases individuais, que depende tanto da sua produção quanto da produção total do gás de gaseificação (MOHD SALLEH et al., 2015).

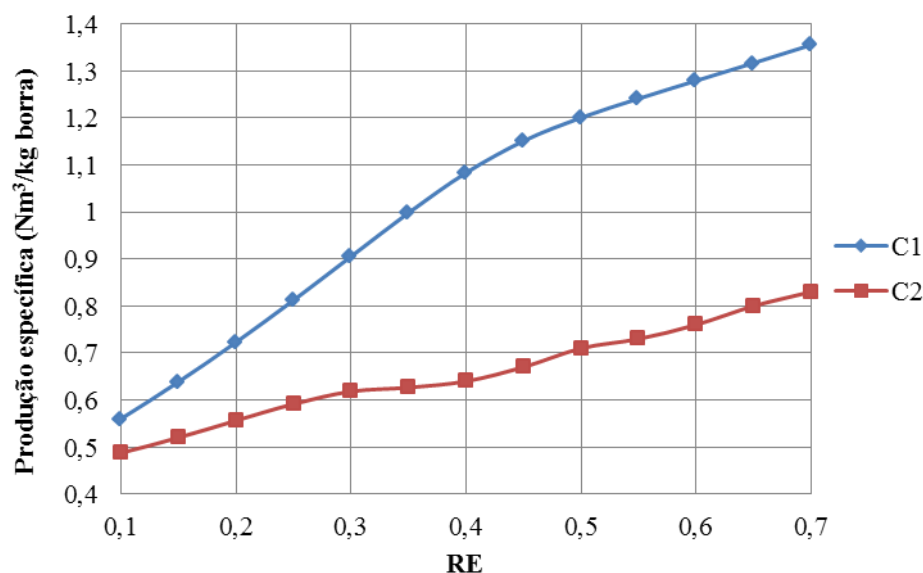


Figura 4.19. Efeito da RE na produção específica do gás de gaseificação para os C1 e C2.

No caso do C3, a produção específica do gás de gaseificação tem uma tendência crescente conforme aumentam a RE e as razões VB, como se evidencia na Figura 4.20. Considerando uma RE de 0,35 e uma VB de 0,5 kg vapor/kg borra, obteve-se uma produção específica do gás de gaseificação de $1,13 \text{ Nm}^3/\text{kg borra}$. Considerando a mesma RE e incrementando a razão de VB para 1,0 e 1,5 kg vapor/kg borra, foram obtidos valores de produção específica do gás de $1,21$ e $1,23 \text{ Nm}^3/\text{kg borra}$, respectivamente.

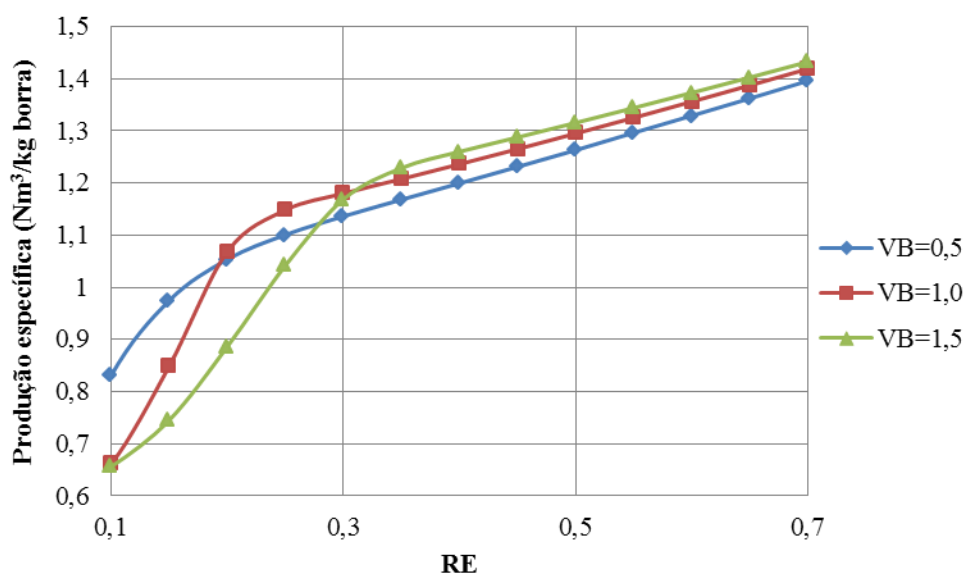


Figura 4.20. Efeito da RE na produção específica do gás de gaseificação para o C3.

Para o C4, a produção específica do gás de gaseificação teve uma tendência crescente, como consequência do aumento na RE e na razão VB, como pode ser observado na Figura 4.21. Isto se deve ao incremento na adição do vapor que favorece a decomposição dos compostos mais pesados presentes na borra, levando a uma maior quantidade de gás por unidade de massa de borra. Para uma RE de 0,35 e razões VB de 0,5; 1,0 e 1,5 kg vapor/kg borra foram obtidos 0,69; 0,73 e 0,75 Nm^3/kg borra, respectivamente; mostrando que no C4 foram obtidos os maiores valores de produção específica do gás de gaseificação para o processo de gaseificação de borra de petróleo considerado.

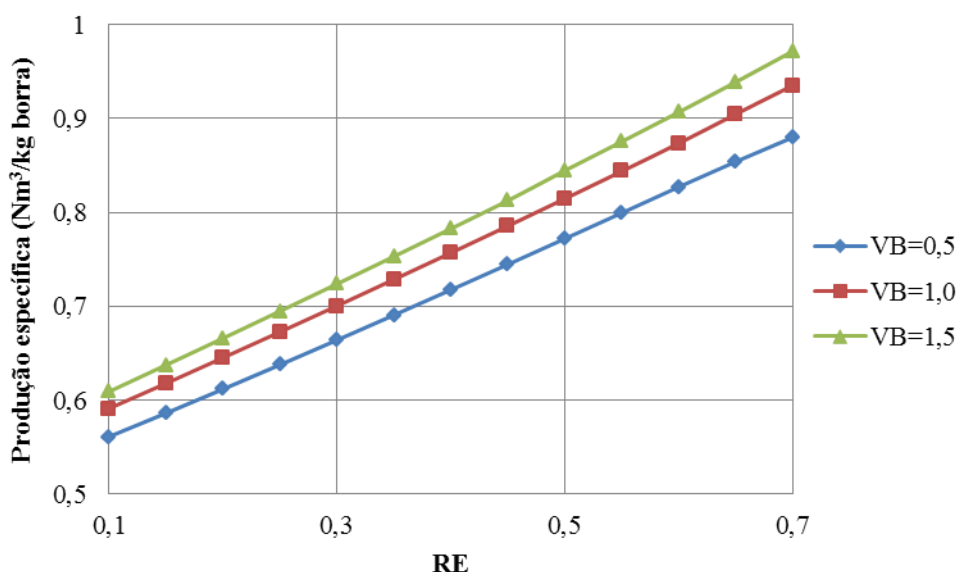


Figura 4.21. Efeito da RE na produção específica do gás de gaseificação para o C4.

Uma comparação da produção específica de gás produto de gaseificar duas borras diferentes é mostrada Tabela 4.18, onde se pode observar que a produção específica de gás de gaseificação obtida nesta dissertação é baixa ao ser comparada com a obtida por Martínez González et al. (2018), devido principalmente ao teor de cinzas (maior que 40%) que tem a borra de óleo combustível considerada, o qual leva à separação de uma grande quantidade de material sólido no processo e consequentemente a uma menor vazão de gás de gaseificação.

Tabela 4.18. Comparação entre valores de produção específica do gás de gaseificação.

Referência	AG	RE	Prod. gás (Nm^3/kg)	Erro (%)
Martínez González et al. (2018)	Ar/vapor	0,3	2,28	85,3
Esta dissertação	Ar/vapor	0,3	1,23	-

4.8 Efeito dos AG sobre a eficiência de gaseificação

As eficiências a frio e quente do processo de gaseificação foram calculadas considerando os valores obtidos de PCI e de produção específica do gás de gaseificação e utilizando as equações (3.16) e (3.17), respectivamente. Na Figura 4.22 observa-se uma

diminuição da eficiência a frio do processo de gaseificação de borra com o aumento de 0,25 a 0,45 da RE, sendo para o C1 de 24,2% a 20,7%, enquanto para o C2 de 26,7% a 21,4%.

Este comportamento ocorre porque uma maior alimentação de oxidante (ar ou O_2) favorece a produção de CO_2 , levando a uma diminuição da composição dos gases combustíveis no gás produzido. Para o caso C1, a diminuição é um pouco maior devido ao N_2 presente no ar, o qual também fará parte da composição do gás de gaseificação.

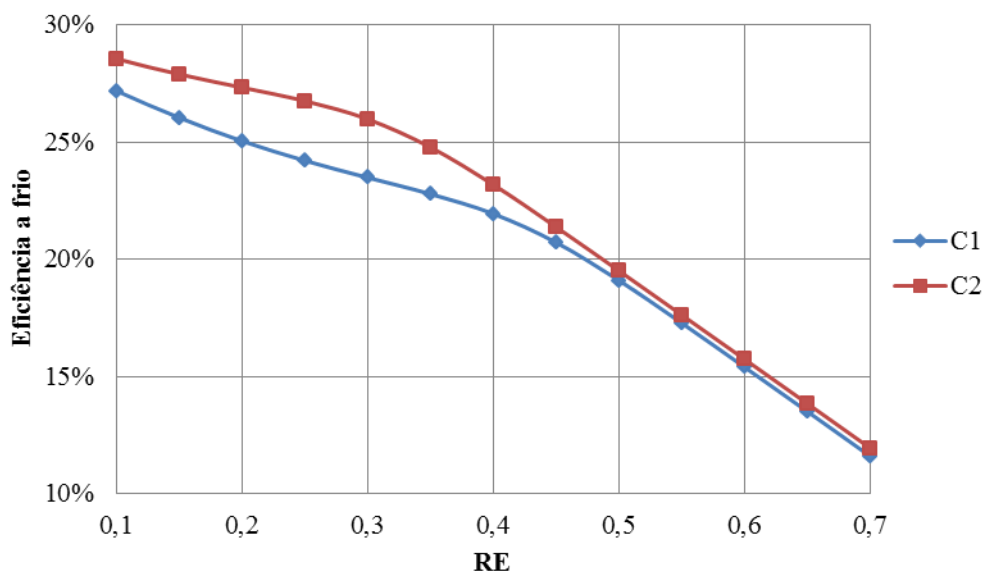


Figura 4.22. Efeito da RE na eficiência a frio para os C1 e C2.

Para o C3 pode se observar uma tendência decrescente conforme aumenta a RE, onde a presença de oxigênio e nitrogênio no ar favorecem às reações de oxidação (formação de CO_2 , CO e vapor de água) e ao efeito de diluição, respectivamente. Portanto, o teor dos gases combustíveis no gás de gaseificação diminui e, por conseguinte uma diminuição da eficiência a frio, passando de 27,6% a 20,5% para o caso em que se considera uma razão VB de 0,5 e uma faixa de RE entre 0,25 e 0,45, como é mostrado na Figura 4.23.

É importante mencionar que maior quantidade de vapor alimentado ao gaseificador, utilizando VB de 1,0 e 1,5, altera pouco os valores eficiência a frio para a grande maioria de valores de RE, tal como foi indicado por Nascimento (2015).

Da mesma maneira que para o C3, grandes vazões de vapor no gaseificador não influenciam na eficiência a frio do processo para o C4, tal como é apresentado na Figura 4.24. Para baixos valores de RE, foram obtidos maiores valores de eficiência a frio comparados com o C3. Por exemplo, para uma RE de 0,25 e uma razão VB de 1,0, a eficiência a frio do C4 é 27,9% e nas mesmas condições para o C3 é 27,1% (incremento de 0,8%), o qual é causado pela presença de nitrogênio no AG utilizado no C3.

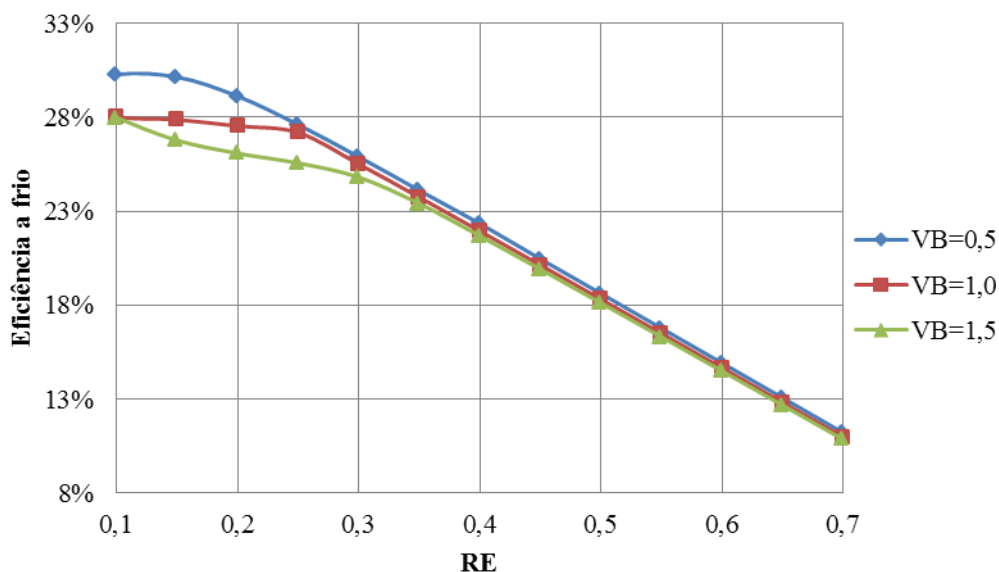


Figura 4.23. Efeito da RE na eficiência a frio para o C3.

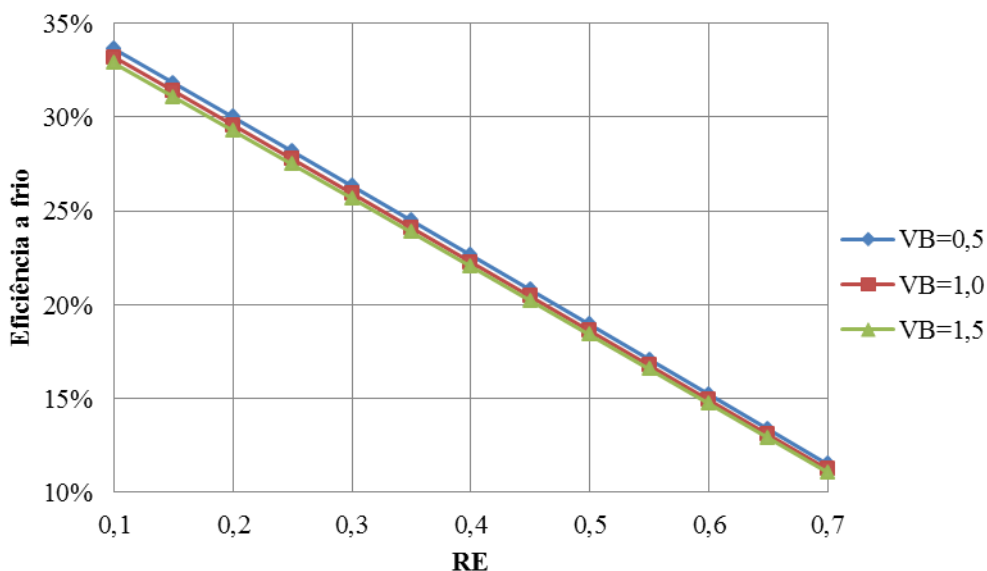


Figura 4.24. Efeito da RE na eficiência a frio para o C4.

Na eficiência a quente, foi considerada a energia química disponível, bem como o calor sensível associado ao gás de gaseificação. Na Figura 4.25 pode ser observada uma diminuição nas eficiências para o C1 e C2 quando é aumentada a RE, mas em menor magnitude quando comparadas com a eficiência a frio, onde foram obtidos decréscimos de até 16%.

Para RE entre 0,25 e 0,45, a eficiência a quente no C1 passou de 28,5% a 27,3% e para o C2 de 30,6% a 26,6%, sendo essas variações devidas principalmente à influência da RE sobre a temperatura de gaseificação e sobre o PCI do gás de gaseificação, pois, conforme discutido, maiores RE levam a grandes aumentos na temperatura de gaseificação e também a grandes diminuições no PCI do gás de gaseificação.

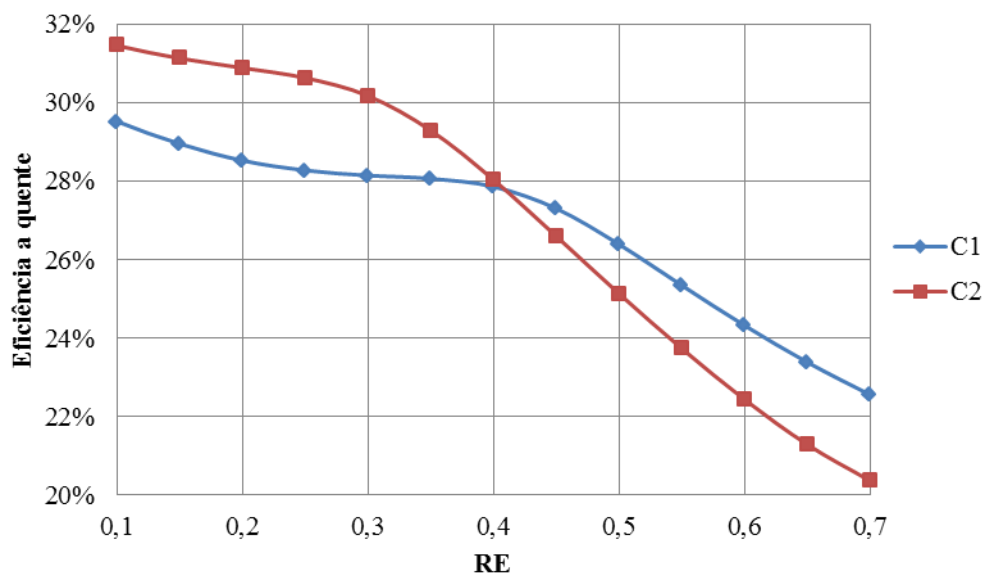


Figura 4.25. Efeito da RE na eficiência a quente para os C1 e C2.

A eficiência a quente do processo de gaseificação de borra apresentou um comportamento mais instável conforme aos aumentos de vazão de vapor alimentado ao gaseificador, como mostra a Figura 4.26 para o C3. Isto é causado pelas variações na temperatura de gaseificação, pois aumentos nas RE levam a aumentos nessa temperatura, tendo um efeito sobre as frações molares e a produção específica do gás de gaseificação, as quais apresentaram tendências não lineares para baixas RE. De igual forma que para os C1 e C2, os aumentos na RE levam a diminuição da eficiência a quente, causado principalmente pela temperatura do gás na saída do gaseificador. Dos resultados pode se observar que para uma razão VB de 0,5 e RE entre 0,25 e 0,45, a mudança da eficiência foi de 36,8 a 32,5%, enquanto que para uma VB de 1,0 a eficiência passou de 39,1 a 36,2%.

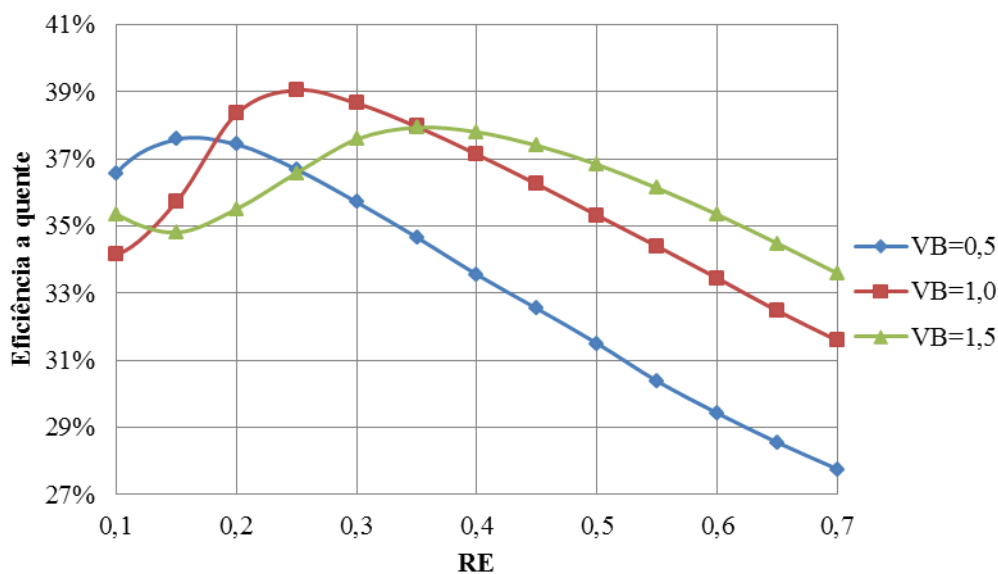


Figura 4.26. Efeito da RE na eficiência a quente para o C3.

Para o C4, a Figura 4.27 mostra que os maiores valores de eficiência a quente foram obtidos quando se considerou uma razão VB de 1,5 kg vapor/kg borra, dado que maiores razões VB levam a aumentos da taxa de calor sensível e da produção específica do gás de gaseificação. Nessa figura pode ser observado mais claramente, que aumentos na razão VB levam a aumentos na eficiência a quente para qualquer condição de RE.

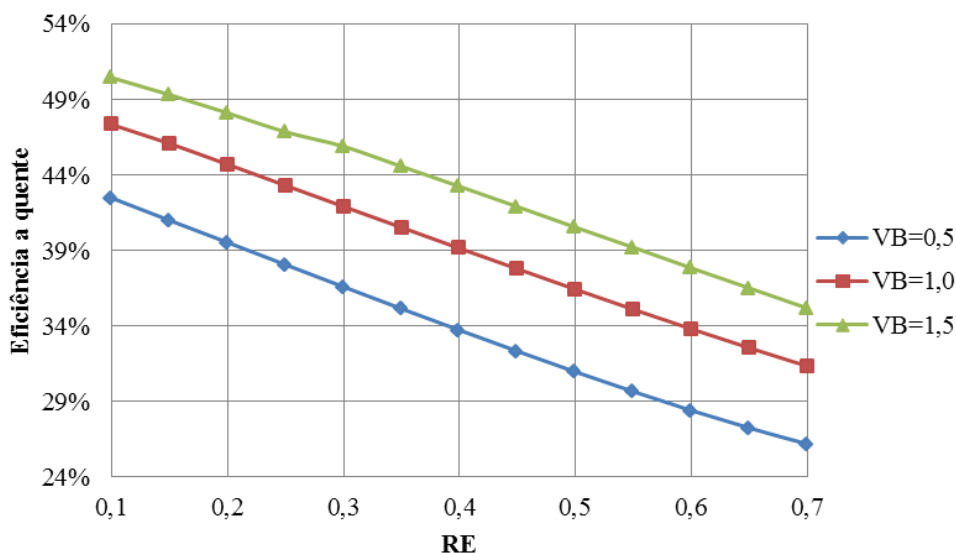


Figura 4.27. Efeito da RE na eficiência a quente para o C4.

Na Tabela 4.19 é apresentada uma comparativa entre as eficiências a frio com o intuito de avaliar o rendimento de processos que gaseificam diferentes borras. Pode-se observar que no presente trabalho foram obtidos os valores mais baixos de eficiência, devido ao alto teor de cinzas reportado na análise imediata da borra que foi alimentada, o que leva à produção de um gás de gaseificação com um PCI mais baixo que os obtidos nesses outros trabalhos.

Tabela 4.19. Comparação entre valores de eficiência a frio da gaseificação de borra.

Referência	AG	RE	VB	Efic. frio (%)	Diferença (%)
Martínez González et al. (2018)	Ar/vapor	0,3	0,5	75	49
Beheshti et al. (2014)	O ₂	0,3	-	75	49
Esta dissertação	Ar/vapor	0,3	0,5	26	-

Para o caso da eficiência a quente também foram observados menores valores para o presente trabalho (Tabela 4.20), pois o baixo teor de carbono conduz a menores temperaturas para o processo de gaseificação da borra e, portanto, a uma menor taxa de calor sensível associado ao gás de gaseificação.

Tabela 4.20. Comparação entre valores de eficiência a quente da gaseificação de borra.

Referência	AG	RE	VB	Efic. quente (%)	Diferença (%)
Martínez González et al. (2018)	Ar/vapor	0,3	0,5	80	44
Beheshti et al. (2014)	O ₂	0,3	-	82	46
Esta dissertação	Ar/vapor	0,3	0,5	36	-

4.9 Geração de energia elétrica utilizando ciclo Rankine

Para o modelo do ciclo Rankine foram considerados os parâmetros da Tabela 3.4, sendo fixada a eficiência isentrópica da turbina, a pressão do condensado, as eficiências isentrópicas das bombas, bem como as condições de pressão e temperatura do vapor superaquecido que entra na turbina. Os valores de vazão de gás de gaseificação que serão considerados na análise que será apresentado a seguir, e que serão usados para todos os acionadores primários, se referem à quantidade de gás, com seus diferentes PCI, que foram obtidos para certas condições de RE e considerando uma vazão de borra de petróleo de 600 kg/h para todos os cenários (C1, C2, C3 e C4), correspondentes à taxa de geração estimada de borra de óleo combustível na REGAP.

Na Figura 4.28 encontram-se as potências elétricas obtidas no ciclo Rankine utilizando os gases de gaseificação obtidos no C1 e C2. Pode-se observar que para o C2 foram obtidas maiores potências elétricas (97 – 67 kW) comparadas com as obtidas no C1 (91 – 46 kW) nas vazões estudadas, pois os gases de gaseificação obtidos no C2 têm um maior PCI (faixa entre 7,59 a 2,79 MJ/kg) que os do C1 (faixa entre 8,72 a 5,65 MJ/kg) e, portanto, uma maior potência térmica.

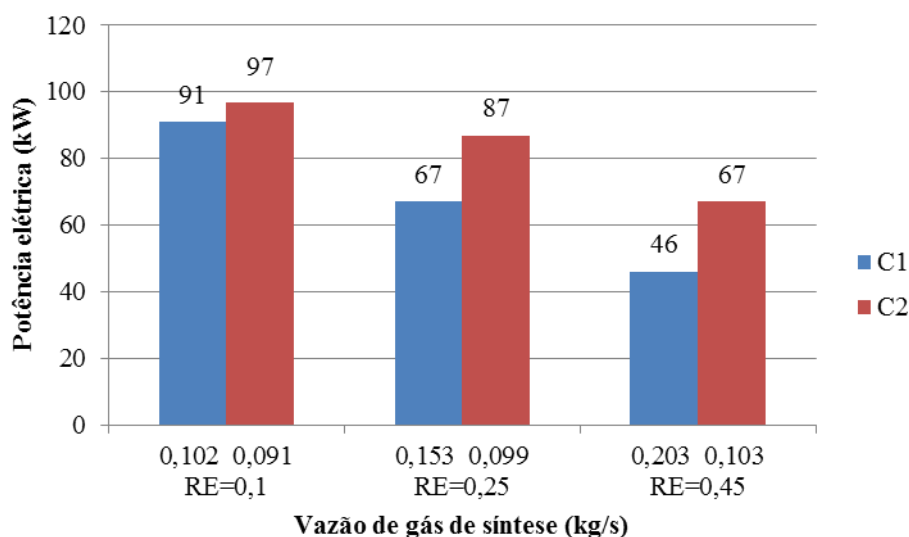


Figura 4.28. Potência elétrica produzida considerando os gases dos C1 e C2.

A Figura 4.29 indica que uma maior geração de energia elétrica está relacionada com maiores eficiências do ciclo, posto que para essas condições foram utilizadas caldeiras mais eficientes. Para o C1 a faixa de eficiência obtida está entre 11,7 e 8,1% e para o C2 entre 12,1 e 11,4%, o que mostra também a influência da composição do gás de gaseificação, pois, como foi mencionado, para C2 foram obtidos gases de gaseificação com maiores PCI quando comparados com os do C1.

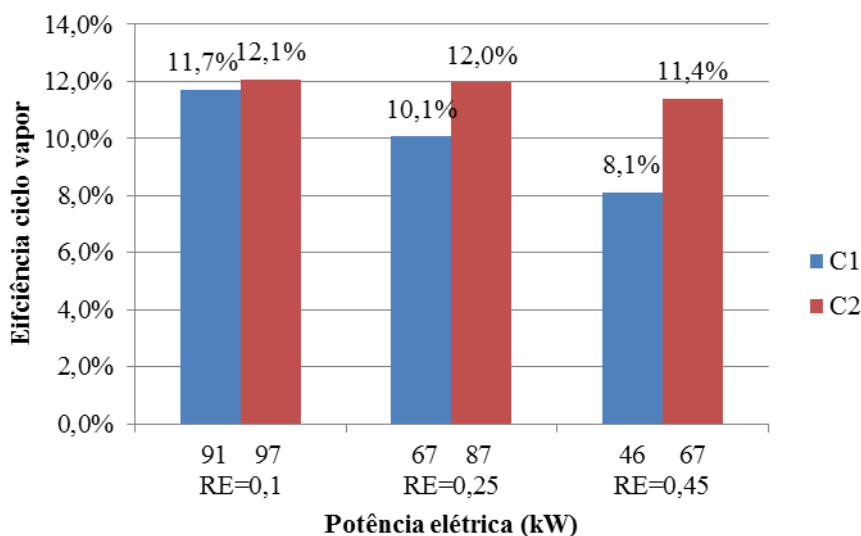


Figura 4.29. Eficiência líquida do ciclo Rankine considerando os gases dos C1 e C2.

As variações na eficiência do ciclo Rankine foram causadas principalmente pela caldeira, a qual foi projetada para operar com diferentes eficiências de acordo com a vazão e PCI do gás de gaseificação, levando a diferentes valores da razão vapor produzido/combustível queimado, como se mostra na Tabela 4.21.

Tabela 4.21. Eficiências da caldeira e ciclo utilizando os gases obtidos no C1 e C2.

	C1, RE=0,1	C1, RE=0,45	C2, RE=0,1	C2, RE=0,45
Eficiência ciclo	11,7%	8,1%	12,5%	10,4 %
Eficiência caldeira	73%	51%	75%	71%
Produção específica de vapor	1,90	0,48	2,31	1,37

Da Tabela 4.21 pode se observar que para o C2, onde foram obtidas as maiores eficiências do ciclo Rankine, a produção específica de vapor variou de 2,31 a 1,37 kg vapor/kg gás de gaseificação.

Por outro lado, pode-se destacar o efeito do PCI dos gases obtidos no C1 e C2 ao se utilizar no ciclo Rankine, pois à medida que o PCI diminui e a vazão dos gases aumenta, foram obtidos decréscimos na eficiência térmica da caldeira, pois as caldeiras mais eficientes foram projetadas para operar com um alto PCI, mas utilizando uma baixa vazão de combustível.

Como os gases obtidos no C1 apresentam grandes reduções de PCI (7,59 a 2,79 MJ/kg) em função de RE, nas vazões mássicas estudadas, foi observada uma redução significativa da eficiência da caldeira, passando de 73 a 51%, enquanto para os gases do C2, no qual os valores de PCI diminuíram em menor proporção (8,72 a 5,65 MJ/kg), a eficiência da caldeira se reduziu de 75 a 71%, como se evidencia na Figura 4.30.

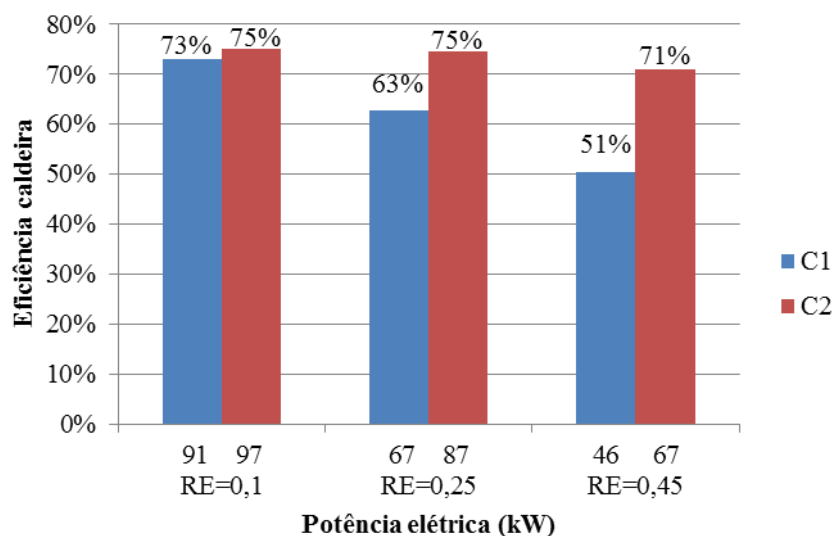


Figura 4.30. Eficiência da caldeira considerando os gases dos C1 e C2.

Diminuições na eficiência da caldeira levam a diminuições na produção de vapor, como é mostrado na Figura 4.31. Para o C1 a variação foi de 0,19 a 0,10 kg/s e para o C2 foi de 0,21 a 0,14 kg/s. O principal efeito da diminuição da produção de vapor é a diminuição na geração de energia elétrica, pois como esse vapor é alimentado à turbina, reduções de vazão levam a diminuições das potências produzidas.

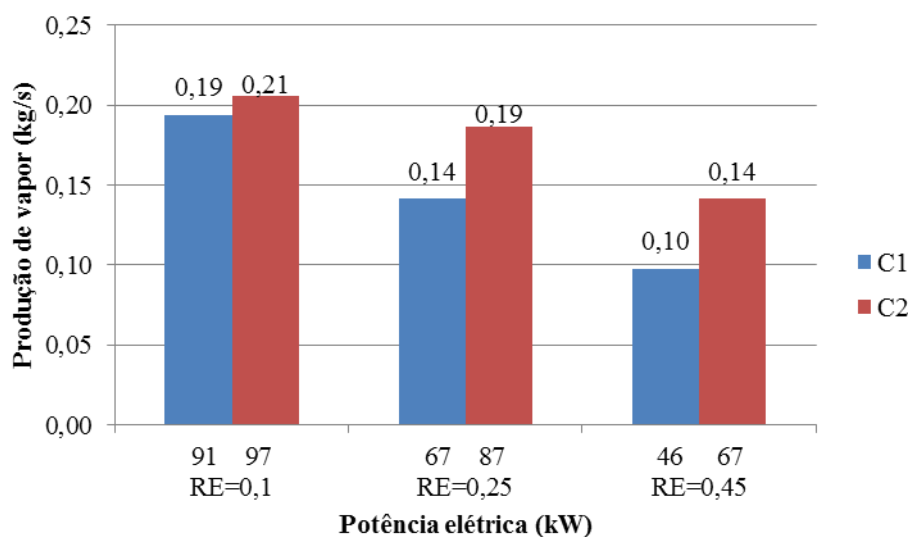


Figura 4.31. Produção de vapor na caldeira considerando os gases dos C1 e C2.

Com relação ao gás de gaseificação produzido no C3, pode-se observar que ao se alimentar uma vazão de 0,17 kg/s do gás obtido com uma menor razão VB (0,5 kg vapor/kg borra) ao ciclo Rankine, foi produzida uma maior potência elétrica (77 kW) comparada com a utilização dos gases com VB=1,0 (73 kW) e VB=1,5 (68 kW), tal como é representado na Figura 4.32. Isso ocorre porque maior adição de vapor no gaseificador leva à diminuição das frações de CO e CH₄ na composição do gás de gaseificação e, portanto, uma diminuição do seu PCI, afetando também a potência térmica disponível.

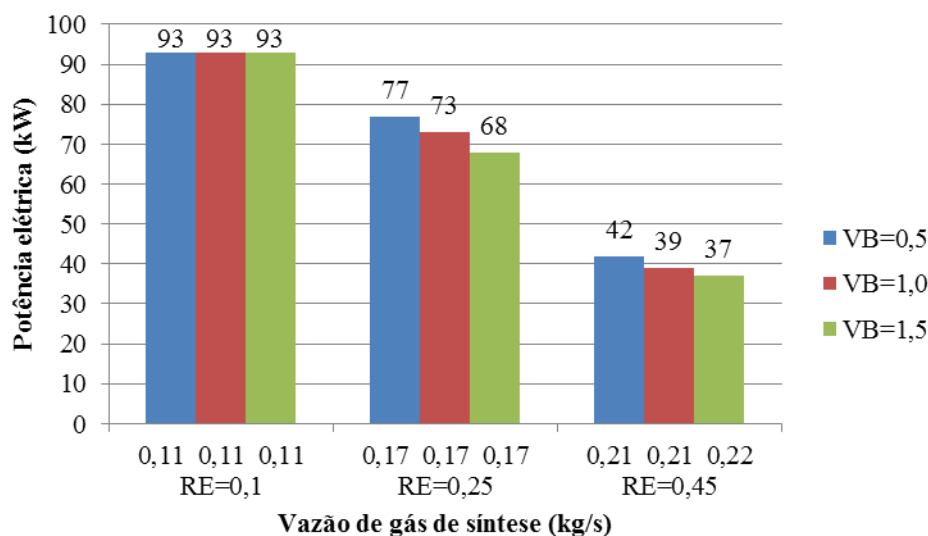


Figura 4.32. Potência elétrica produzida considerando o gás do C3.

Diminuições na potência elétrica foram causadas pelas diminuições na eficiência líquida do ciclo ao usar os gases produzidos no C3, como se mostra na Figura 4.33. Pode-se observar que as variações da eficiência do ciclo foram similares, passando de 11,6 a 7,5% para uma razão VB de 0,5; de 11,6 a 7,1% para VB de 1,0 e enquanto para uma VB de 1,5 a eficiência variou de 11,6 a 6,9%. Essas variações na eficiência do ciclo são causadas pela caldeira, pois para menores vazões de combustível foram consideradas caldeiras mais eficientes, o que resulta em maiores eficiências do ciclo Rankine.

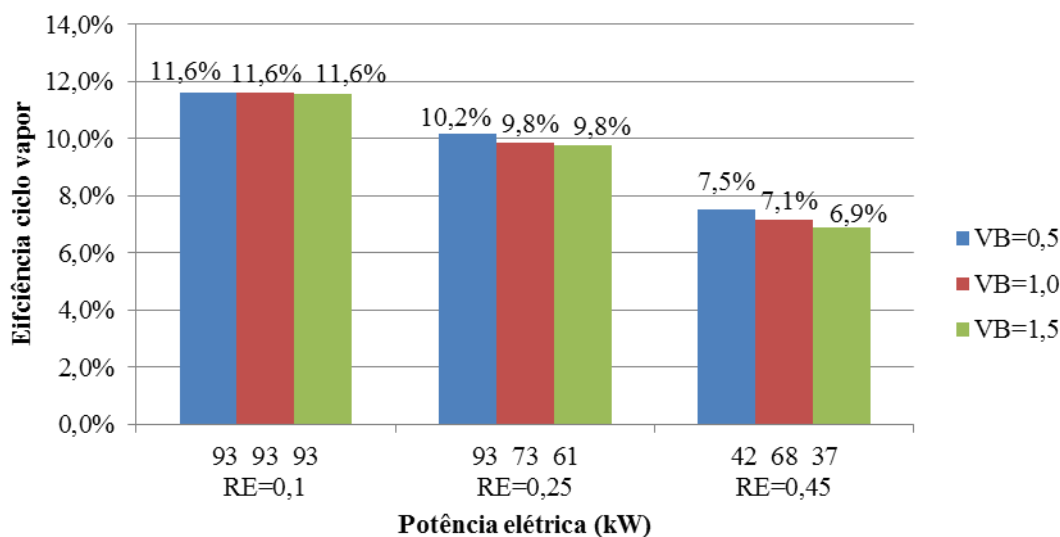


Figura 4.33. Eficiência líquida do ciclo Rankine considerando o gás do C3.

Na Tabela 4.22 são mostrados alguns valores das eficiências do ciclo e da caldeira ao utilizar gases obtidos no C3, onde se pode observar que a faixa de valores de eficiência da caldeira foi similar, variando de 72 a 47% para os gases com VB de 0,5, enquanto para os gases com VB de 1,5 passou de 72 a 43%. As diminuições na eficiência da caldeira se devem

à diminuição da potência térmica do combustível, a qual está relacionada com aumentos de vazão de gás a ser alimentado, o que leva a uma menor produção específica de vapor.

Tabela 4.22. Eficiências da caldeira e ciclo utilizando os gases obtidos no C3.

RE do cenário	C3 com VB 0,5		C3 com VB 1,0		C3 com VB 1,5	
	0,1	0,45	0,1	0,45	0,1	0,45
Eficiência ciclo	11,6%	7,5%	11,6%	7,1%	11,6%	6,9%
Eficiência caldeira	72%	47%	72%	44%	72%	43%
Prod. Específica de vapor	1,81	0,41	1,80	0,39	1,81	0,36

A Figura 4.34 mostra que eficiência da caldeira novamente apresentou uma tendência decrescente, onde o maior valor obtido, dentro da faixa de VB considerada para os gases a serem alimentados, foi 72%, enquanto a Figura 4.35 mostra que os valores de produção específica de vapor estão na faixa entre 0,2 e 0,08 kg/s.

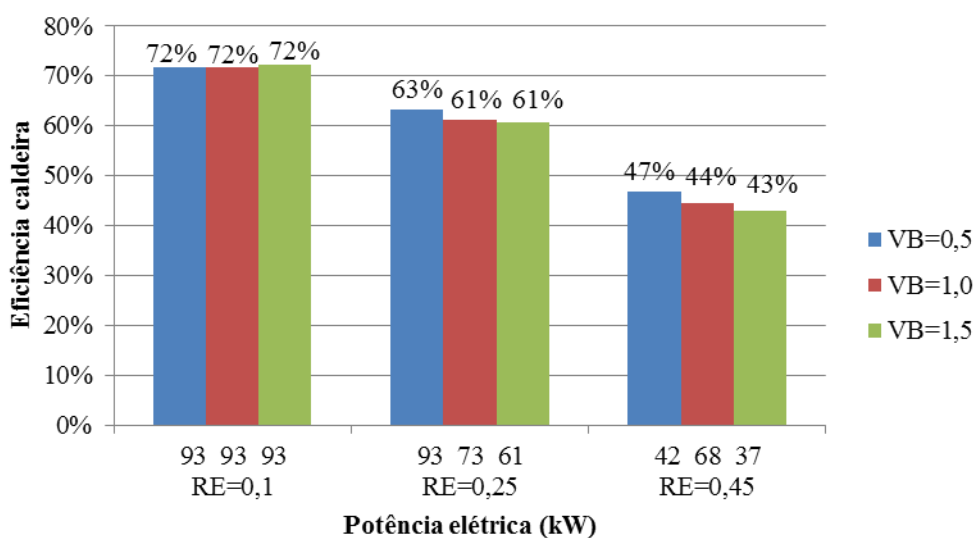


Figura 4.34. Eficiência da caldeira considerando o gás do C3.

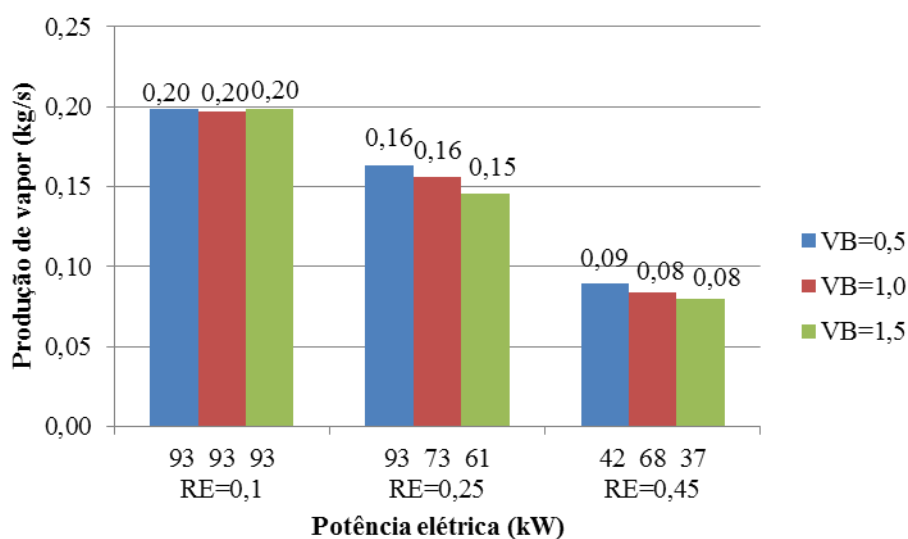


Figura 4.35. Produção de vapor na caldeira considerando o gás do C3.

Os valores de eficiência das caldeiras projetadas são afetados principalmente pela vazão e PCI do combustível a ser alimentado (os valores de entalpia da água de entrada e do vapor de saída da caldeira são constantes), sendo obtidas maiores eficiências ao se usar gases com menor vazão e maior potência térmica. Por exemplo, os valores de eficiências da caldeira de 72% e 47% (mostrada na Figura 4.34) para VB 0,5, foram obtidos ao utilizar gases com uma vazão de 0,11 e 0,21 kg/s, respectivamente.

A Figura 4.36 ilustra os valores de potência ao usar os gases obtidos no C4. A máxima potência utilizando o gás produzido com VB de 0,5 foi 117 kW, para os gases obtidos com VB de 1,0 foi 113 kW e para os gases com VB de 1,5 foi 110 kW, enquanto as menores potências foram 61, 58 e 57 kW, respectivamente.

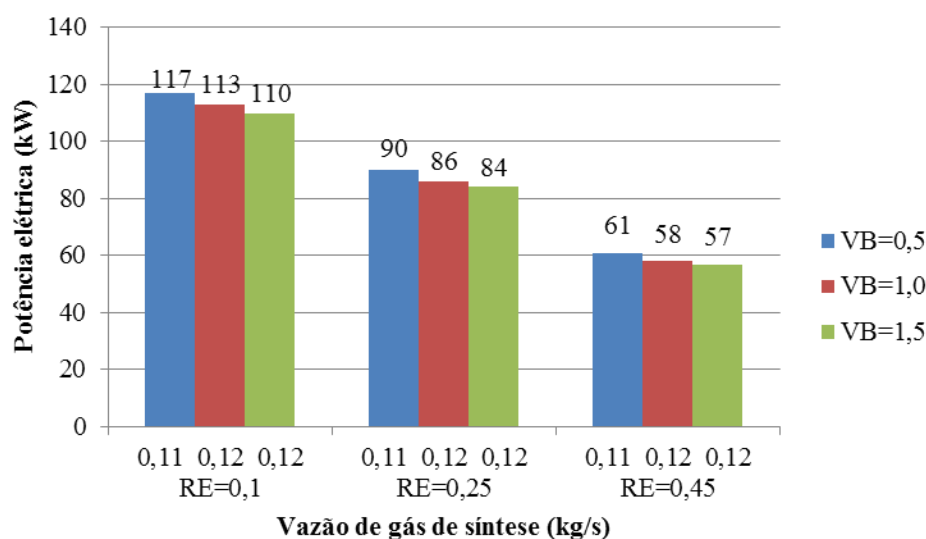


Figura 4.36. Potência elétrica produzida considerando o gás do C4.

Pode-se observar que ao utilizar os gases obtidos com VB de 1,5 foram produzidas as menores potências, posto que maior alimentação de vapor no processo de gaseificação leva a produção de gases com menores PCI e, portanto, a menores potências térmicas. Os valores obtidos ao se utilizar os gases do C4 (a potência máxima foi 117 kW) foram maiores comparados com os gases do C3 em até 25%, sendo isso causado principalmente pela ausência de N_2 e aumento na fração de H_2 no gás de gaseificação, o que leva a aumentos no PCI dos gases produzidos na gaseificação.

Da mesma maneira que o ocorrido nos cenários C1, C2 e C3, quando foi analisado o cenário C4, menores potências elétricas também estão associadas a menores eficiências líquidas, como se pode observar na Figura 4.37. No caso dos gases obtidos com VB de 0,5 a eficiência reduziu de 12,1 para 10,8%, enquanto para os gases provenientes da gasificação com VB de 1,5 a eficiência passou de 11,7 para 10,2%.

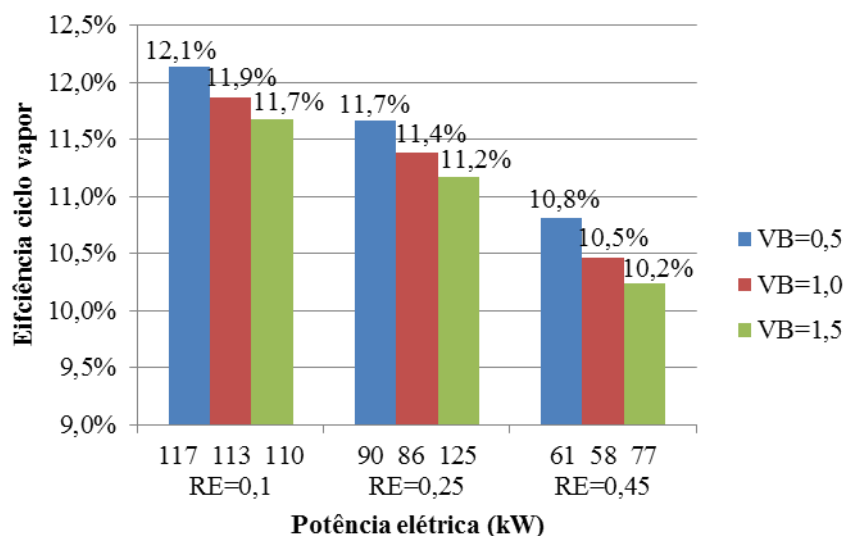


Figura 4.37. Eficiência líquida do ciclo Rankine considerando o gás do C4.

Essas diminuições na eficiência do ciclo foram causadas pelas diminuições na eficiência da caldeira como é mostrado na Tabela 4.23, posto que para as diferentes vazões e PCI dos gases obtidos no C4, foram projetadas diferentes caldeiras, as quais têm eficiências que estão na faixa entre 76 e 64%.

Tabela 4.23. Eficiências da caldeira e ciclo utilizando os gases obtidos no C4.

	C4 com VB 0,5		C4 com VB 1,0		C4 com VB 1,5	
RE do cenário	0,1	0,45	0,1	0,45	0,1	0,45
Eficiência ciclo	12,1%	10,8%	11,9%	11,4%	11,7%	10,2%
Eficiência caldeira	76%	67%	74%	65%	73%	64%
Prod. Específica de vapor	2,27	1,19	2,01	1,04	1,96	1,00

A Figura 4.38 mostra o comportamento da eficiência da caldeira ao queimar gás de gaseificação produzido no C4, na qual se observa que para os gases com VB de 0,5 foram obtidos os maiores valores de eficiência, variando de 76 a 67%, enquanto para o uso do gás produzido com VB de 1,5, os valores estão em uma faixa entre 73 e 64%.

Dentro da faixa de VB utilizada, o efeito do PCI sobre a eficiência da caldeira foi considerável, sendo que para VB de 0,5 o PCI do gás de gaseificação alimentado passou de 8,81 a 5,13 MJ/kg, para VB de 1,0 foi de 8,26 a 4,86 MJ/kg, enquanto para VB de 1,5 passou de 7,98 a 4,70 MJ/kg, sendo esses últimos os valores para os quais foram encontradas as eficiências mais baixas para a caldeira, devido principalmente ao uso de um gás com maior vazão, mas com menor potência térmica disponível.

Na Figura 4.39 são apresentados os valores da produção específica de vapor da caldeira ao queimar os gases de gaseificação obtidos no C4. Os maiores valores de produção de vapor (entre 0,25 e 0,13 kg/s) foram obtidos quando foi utilizado o gás de gaseificação produzido

com uma VB de 0,5, pois conforme descrito acima, para esses gases foram obtidas as maiores eficiências da caldeira.

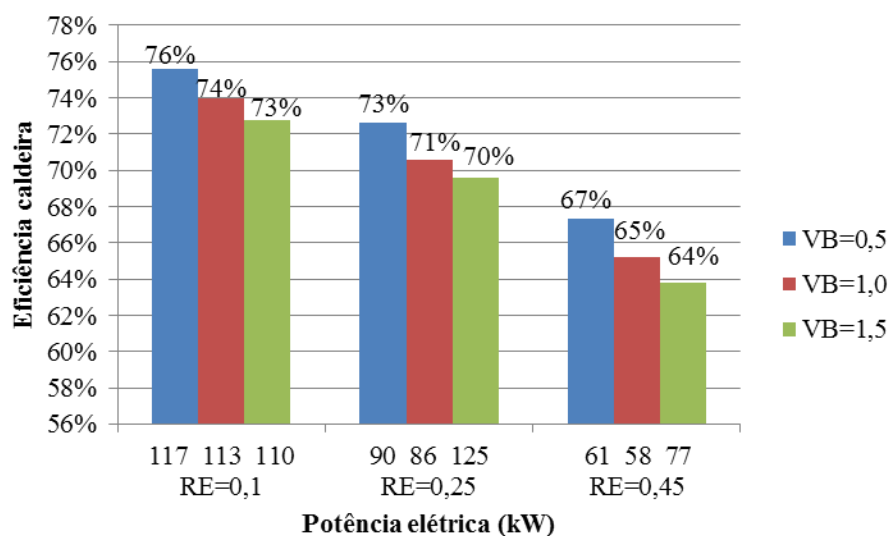


Figura 4.38. Eficiência da caldeira considerando o gás do C4.

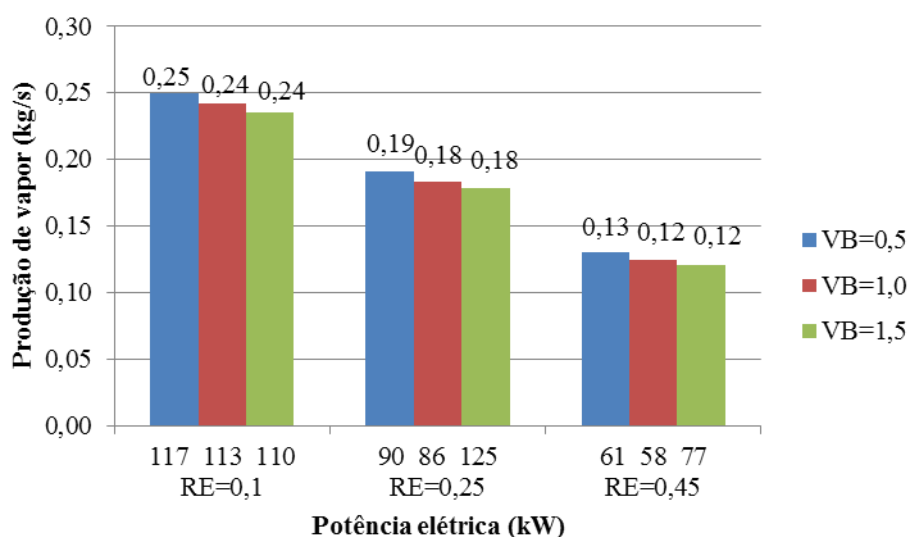


Figura 4.39. Produção de vapor na caldeira considerando o gás do C4.

4.10 Geração de energia elétrica utilizando microturbina a gás

Para a operação da microturbina com gás de gaseificação devem ser considerados alguns requerimentos, entre os quais estão o PCI e o teor de H_2 no gás de gaseificação. Segundo Rabou et al. (2008), para conseguir a operação estável da microturbina, é necessário que o PCI do gás de gaseificação seja maior que 8 MJ/Nm^3 . Com relação ao teor de H_2 , esse deve ser inferior a 30% vol. para evitar o retorno da chama (*flashback*) e o deslocamento da chama (*blowout*) de acordo com o reportado por Page et al. (2012). Considerando as informações supracitadas, só os gases de gaseificação obtidos nos C1, C2 e C3 (com VB de 1,0 e 1,5) têm PCI e composição que atendem os critérios estabelecidos.

A vazão máxima de gás de gaseificação a ser alimentada à microturbina Capstone C200 foi estabelecida em 0,064 kg/s, conforme calculado na seção 3.6.2. Como a vazão de gás de gaseificação produzido nas diferentes condições de gaseificação (RE) superou esse limite estabelecido pelo fabricante, foi necessário utilizar duas microturbinas Capstone C200, para que todo o gás produzido (depois de ser comprimido e resfriado) pudesse ser aproveitado. Portanto, os valores apresentados de potência elétrica nas próximas figuras correspondem à soma das potências obtidas nas duas microturbinas. Por outro lado, foi considerada uma temperatura máxima de 951,2 °C para os produtos na saída da câmara de combustão.

Quando as microturbinas foram alimentadas com o gás produzido no C1 foram obtidas potências elétricas totais na faixa de 242 e 228 kW, e quando foram alimentadas com o gás obtido no C2 a potência elétrica variou de 254 a 224 kW, como pode ser observado na Figura 4.40.

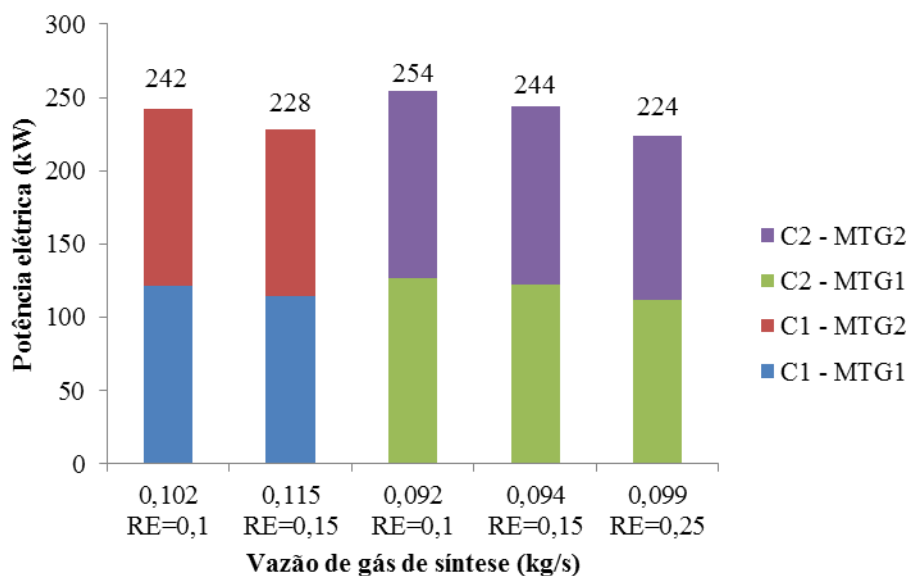


Figura 4.40. Potência elétrica produzida considerando os gases dos C1 e C2.

Não foi possível utilizar o gás de gaseificação produzido em certas condições de gaseificação, pois esses gases têm PCI menores a 8 MJ/Nm^3 , podendo levar a uma operação instável da microturbina a gás como foi mencionado por Rabou et al. (2008). Para as condições que cumprem com o valor mínimo de PCI, observou-se que os gases obtidos no C2 produzem maiores potências elétricas do que os gases do C1, pelo fato de terem maiores valores de PCI (no C1 vão de 11,1 até $9,26 \text{ MJ/Nm}^3$, enquanto para C2 de 12,2 a $11,2 \text{ MJ/Nm}^3$) e, portanto, maiores potências térmicas.

A Figura 4.41 mostra a eficiência líquida da microturbina como função da potência produzida ao considerar como combustíveis os gases obtidos no C1 e C2. Pode-se observar que para as potências analisadas, a eficiência da microturbina é muito próxima para os dois

combustíveis. Para os maiores valores de potências (242 e 254 kW para C1 e C2, respectivamente), o gás do C2 apresentou um aumento de eficiência de 0,42% em relação ao gás do C1, enquanto para as outras potências a diferença foi de 0,74%, correspondentes a 31,32% ao se utilizar o gás do C2 e 30,58% do C1.

Essa pequena variação nos valores das eficiências é causada pelas hipóteses que foram utilizadas para o desenvolvimento do modelo, dado que pela pouca informação disponível com relação à microturbina sendo operada com gases de baixo PCI, foi necessário adotar alguns parâmetros que correspondem à operação na condição de projeto, como por exemplo, temperatura dos produtos da câmara de combustão, eficiência da turbina, entre outros.

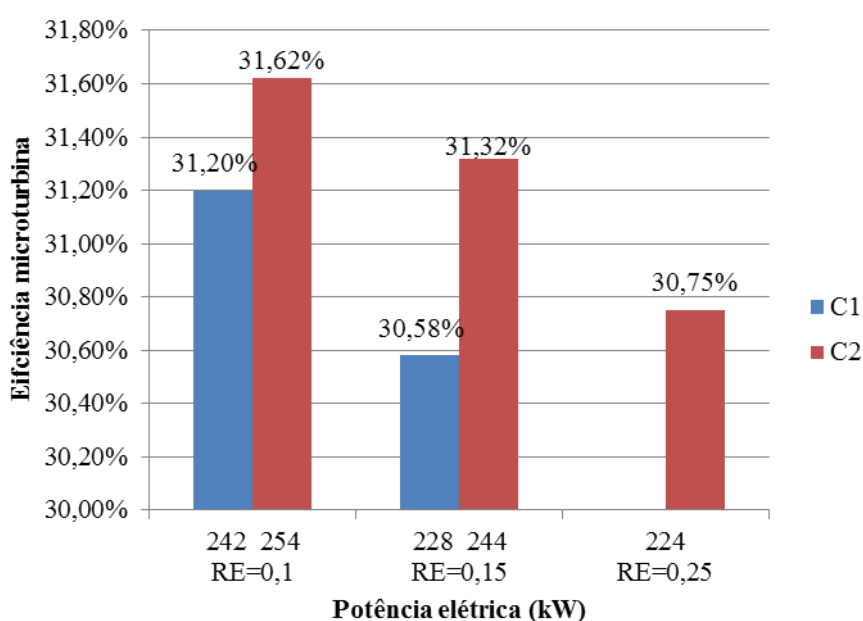


Figura 4.41. Eficiência líquida da microturbina a gás considerando os gases dos C1 e C2.

A pouca variação na eficiência também se evidencia nos componentes da microturbina, pois na condição de *off-design* foram observadas pequenas diferenças para esses componentes ao se utilizar os diferentes gases de gaseificação. Quando se utilizaram os gases obtidos no C1, a relação de expansão na turbina variou de 2,76 a 2,66, enquanto para os gases do C2 a variação foi de 2,83 a 2,64, como mostra a Figura 4.42.

Na modelagem desenvolvida considerou-se que a microturbina sempre opera com o bocal “bloqueado”, isto é, tem-se escoamento sônico no bocal. Portanto, a pressão de descarga do compressor torna-se dependente das características de fluxo no bocal da turbina. Dado que as relações de expansão de trabalho da turbina quando se usaram os gases do C1 foram bastante próximas (2,76 e 2,66) como mostra a Figura 4.42, isso levou a uma pequena variação na relação de pressão do compressor, a qual passa de 2,87 a 2,76. Da mesma

maneira, quando considerados os gases obtidos no C2, a relação de pressão variou de 2,94 a 2,75, como pode ser observado na Figura 4.43.

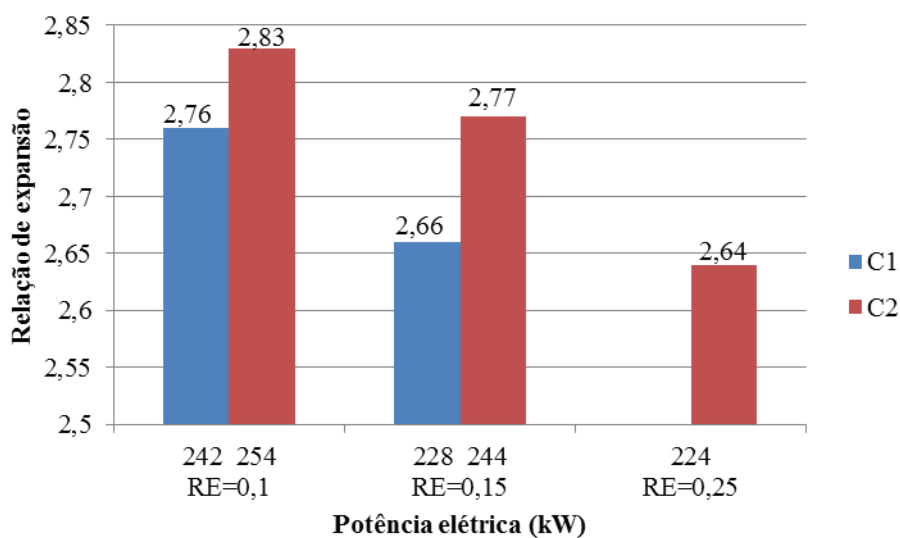


Figura 4.42. Relação de expansão ao se usar os gases do C1 e C2.

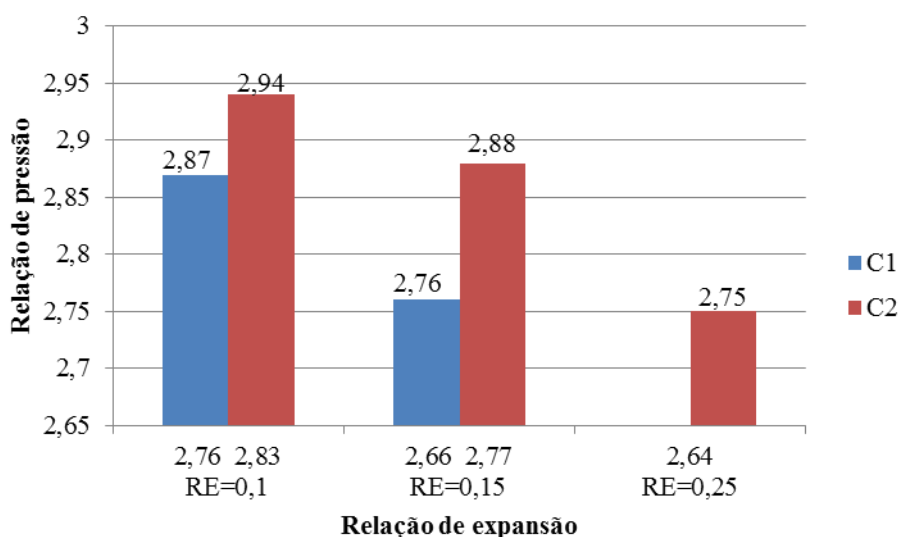


Figura 4.43. Relação de pressão ao se usar os gases do C1 e C2 na microturbina.

Para satisfazer os decréscimos nas relações de pressão no compressor, o mesmo deve operar com menor rotação (rpm). Assim, quando as microturbinas que foram acionadas com os gases obtidos no C1, as rotações variaram de 50.940 a 49.959, enquanto quando foram acionadas com os gases do C2, o valor das rotações passou de 51.656 a 49.909, como é apresentado na Figura 4.44. Embora os valores das rotações apresentados foram próximos entre si, é importante mencionar que esses apresentaram uma queda considerável ao ser comparado com as 60.000 rpm que correspondem à rotação da microturbina operando na condição de projeto.

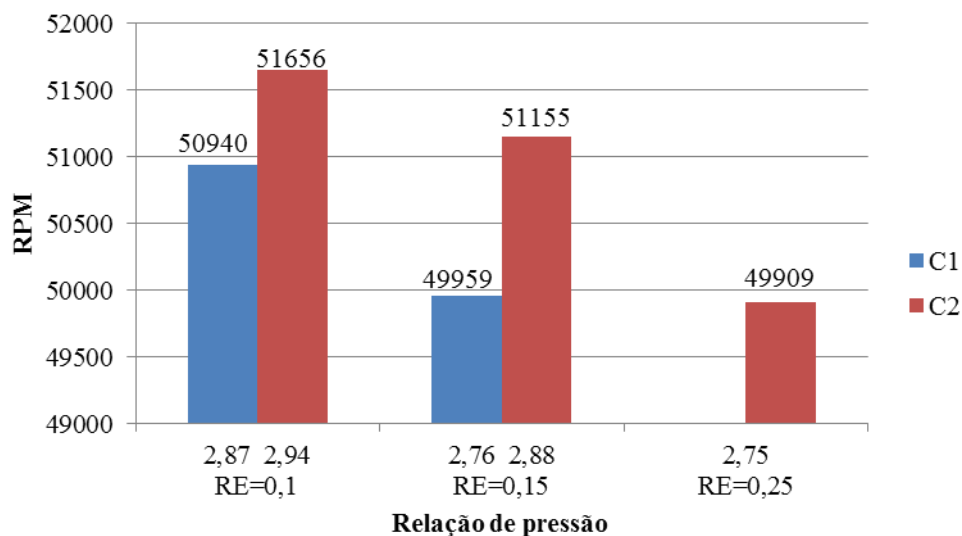


Figura 4.44. RPM no compressor ao se usar os gases do C1 e C2 na microturbina.

A Figura 4.45 mostra o comportamento da eficiência isentrópica do compressor em função da relação de pressão, para cada condição analisada. Observa-se uma diminuição de 78,25 a 77,41%, quando a microturbina foi acionada com os gases obtidos no C1, enquanto para o uso dos gases do C2 a eficiência do compressor passou de 78,95 a 77,37%.

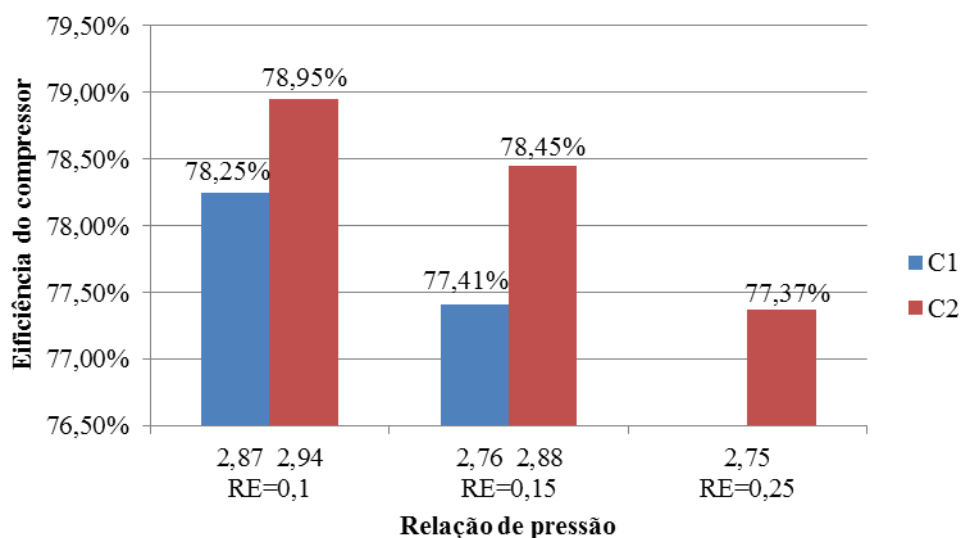


Figura 4.45. Eficiência do compressor ao se usar os gases do C1 e C2 na microturbina.

Com relação à temperatura na saída da câmara de combustão, a Figura 4.46 mostra que para as diferentes potências produzidas utilizando os gases obtidos no C1 e C2, todos os valores de temperatura respeitaram o limite máximo estabelecido de 951,2 °C. Para os casos em que foram usados os gases do C1, os valores de temperatura ficaram entre 944,1 e 941,5 °C, e para o uso dos gases do C2 os valores estão na faixa de 951,1 a 944,4 °C.

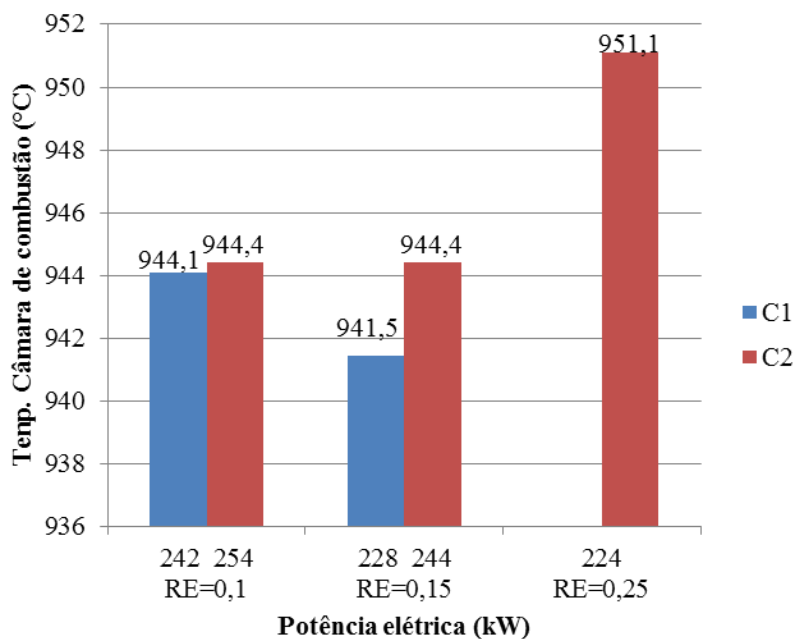


Figura 4.46. Temperatura na saída da câmara de combustão ao usar gases do C1 e C2.

As diminuições na potência produzida estão relacionadas com diminuições na efetividade do regenerador como pode ser observado na Figura 4.47. Quando foram utilizados os gases produzidos no C1, a efetividade do regenerador variou de 87,26 a 86,77% e com a utilização dos gases do C2, os valores passaram de 86,83 a 86,39%.

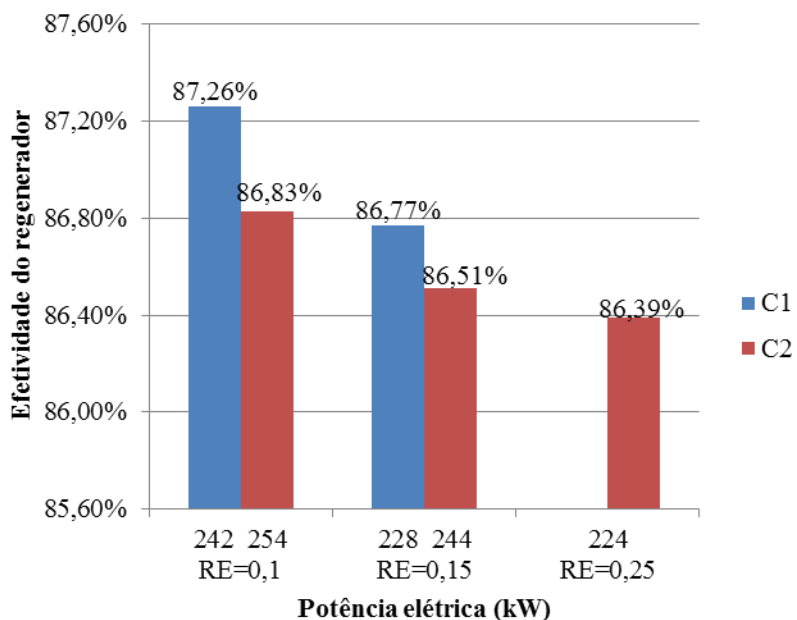


Figura 4.47. Efetividade do regenerador ao usar os gases do C1 e C2.

Essas variações são causadas pelas quantidades de ar que entram no lado frio do regenerador, pois para obter maiores potências foram requeridas maiores quantidades de ar como se mostra na Figura 4.48. Ao alimentar os gases do C1 nas duas microturbinas, a vazão de ar variou de 1,84 a 1,76 kg/s e para os gases do C2 diminuiu de 1,90 a 1,82 kg/s.

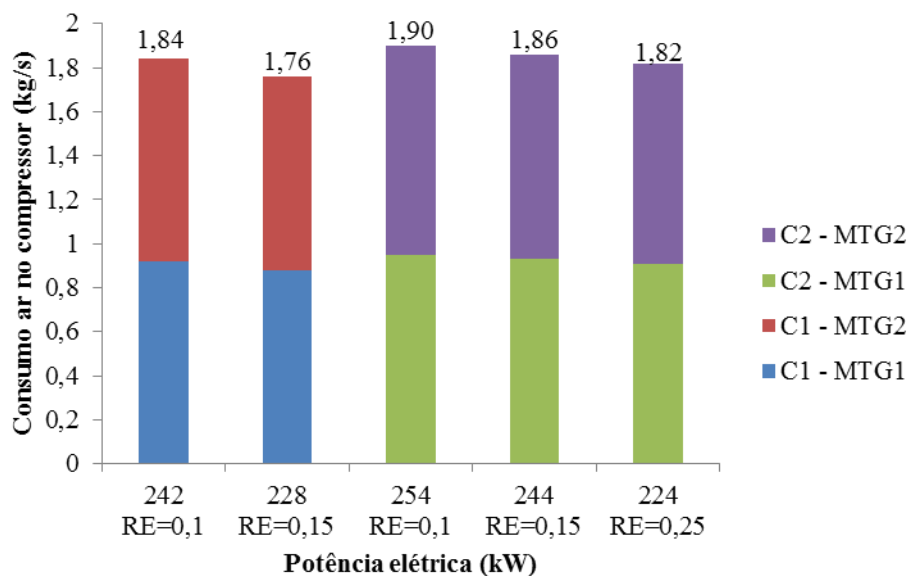


Figura 4.48. Vazão de ar no compressor ao usar os gases do C1 e C2 na microturbina.

A Figura 4.49 mostra o consumo específico de gás de gaseificação da microturbina correspondentes ao uso dos gases obtidos nos C1 e C2. Para toda a gama da operação da microturbina, pode-se observar um aumento no consumo específico de combustível com o aumento da potência elétrica produzida (1,52 até 1,82 kg/kWh no C1 e de 1,3 até 1,59 kg/kWh no C2). Ao considerar as vazões de gás nas condições estudadas, o uso dos gases obtidos no C1 levou a um aumento de 13,4% no consumo específico de combustível comparado com o uso dos gases do C2.

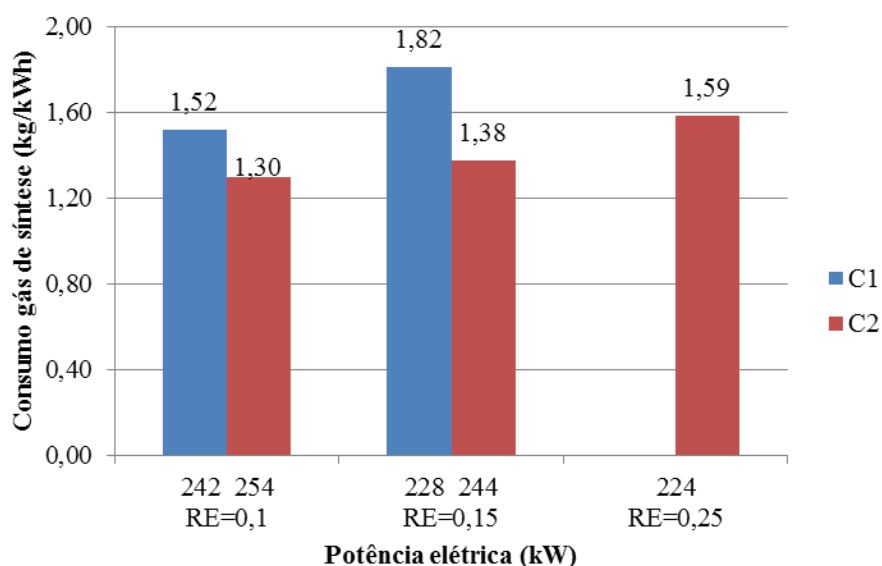


Figura 4.49. Consumo específico de combustível na microturbina para C1 e C2.

Na Figura 4.50 percebe-se que o uso dos gases do C3, levou a aumentos na potência elétrica de até 4% em relação às potências obtidas no C1, devido ao aumento do teor de H_2 nos gases de gaseificação, decorrente do vapor alimentado ao processo. Utilizando os gases

obtidos no C3 com VB de 1,0 e 1,5 foram obtidas potências máximas de 252 e 254 kW, respectivamente, enquanto para o C1 a máxima potência foi 242 kW.

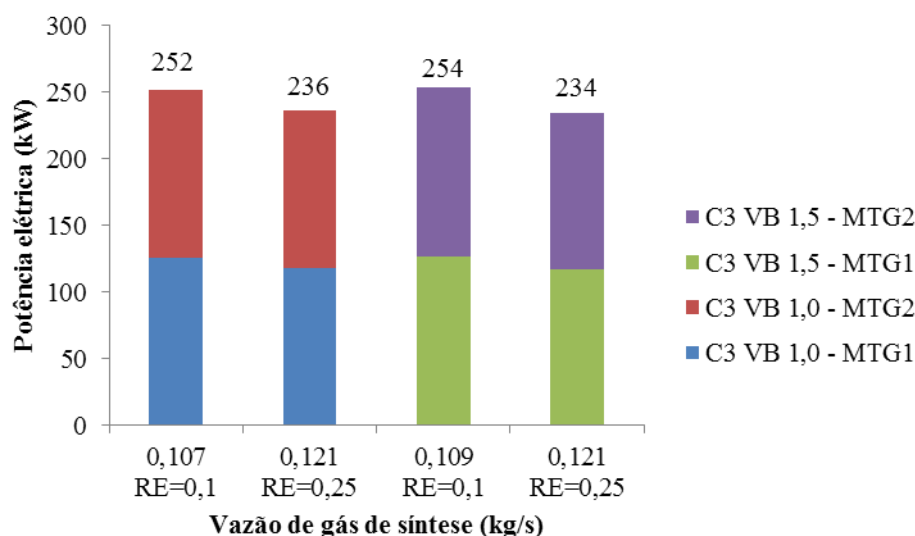


Figura 4.50. Potência elétrica produzida considerando o gás do C3.

Posto que nos gases obtidos no C3 o teor de H_2 aumenta até 17,6% ao se comparar com os gases do C1, os produtos de combustão da microturbina contêm maiores frações de H_2O . Isto é vantajoso em termos de potência porque o vapor de água tem um maior calor específico que os outros gases de combustão, mas, ao mesmo tempo, aumenta-se a temperatura operacional das pás da turbina em decorrência do maior coeficiente de transferência de calor, o que pode levar a problemas operacionais (KIM et al., 2010).

Para o uso dos gases obtidos no C3, a eficiência líquida da microturbina diminuiu conforme diminuiu a potência elétrica, como se mostra Figura 4.51, onde para as máximas potências obtidas, as eficiências para as razões VB de 1,0 e 1,5 foram 31,33 e 31,46%; enquanto para as potências mais baixas, as eficiências foram 30,77 e 30,7%, respectivamente.

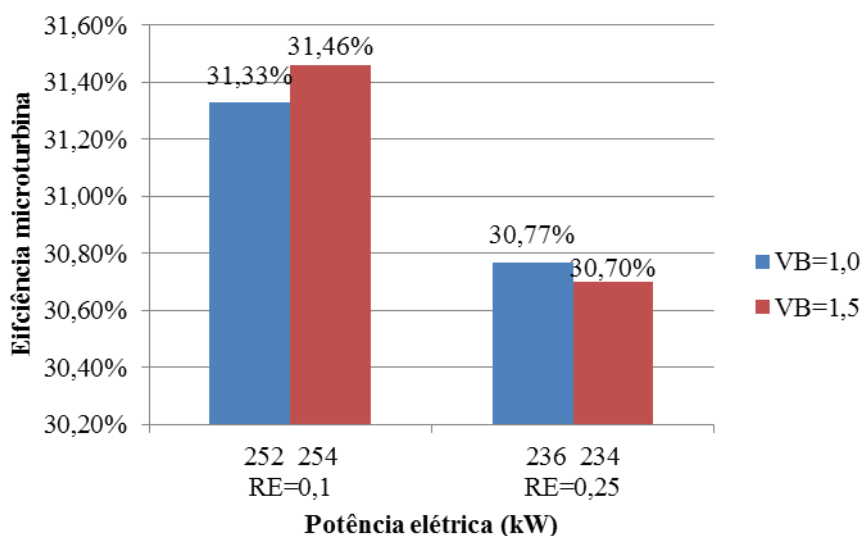


Figura 4.51. Eficiência líquida da microturbina a gás considerando o gás do C3.

Houve pequenas diferenças (0,13% para as máximas potências) na eficiência da microturbina quando se usou o gás de gaseificação produzido no C3 com VB de 1,0 e 1,5, sendo causado pelo fato que a composição e vazão desses gases são quase iguais, levando a variações próximas nas potências produzidas. Para os gases com VB de 1,0 a potência variou de 252 a 236 kW, enquanto para os gases com VB de 1,5, a variação foi de 254 a 234 kW.

De igual forma que quando foram utilizados os gases do C1 e C2, essas pequenas diferenças nas eficiências também se devem às hipóteses consideradas no modelo, pois conforme mencionado, devido à reduzida informação sobre o comportamento da microturbina operando com gás de gaseificação, foram utilizados parâmetros estabelecidos para o funcionamento na condição de projeto.

Essas pequenas variações se refletem nos componentes da microturbina, sendo que na Figura 4.52 mostram-se os valores de relação de expansão da turbina para as diferentes potências produzidas. Podem ser observados valores muito próximos ao se utilizar os gases do C3 com diferentes VB, pois para os gases com VB de 1,0 a variação da relação de expansão foi de 2,79 a 2,69, enquanto para os gases com VB de 1,5 variou de 2,8 a 2,7.

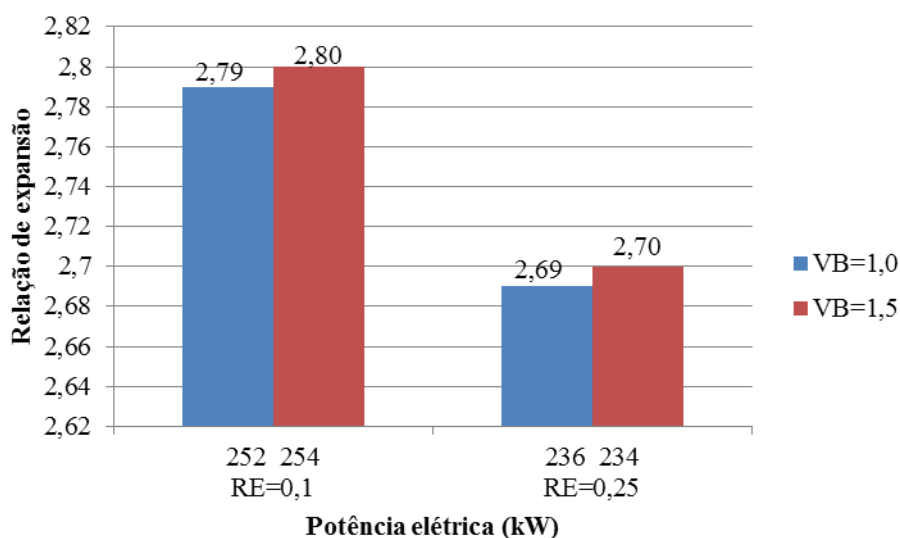


Figura 4.52. Relação de expansão ao se usar os gases do C3.

Essa pouca variação na relação de expansão está relacionada com as vazões de gás de gaseificação alimentadas à microturbina, onde para gases com VB de 1,0, a vazão variou de 0,107 a 0,121 kg/s e para os gases com VB de 1,5 passou de 0,109 a 0,121 kg/s, tal como foi mostrado anteriormente na Figura 4.50.

Da mesma forma que quando foi analisado o comportamento da microturbina ao ser acionada com os gases obtidos no C1 e C2, é importante mencionar que a pressão de descarga do compressor depende das características do fluxo no bocal da turbina. Portanto, como as variações nos valores de relação de expansão na turbina são muito próximas ao considerar

como combustível os gases do C3 produzidos com VB de 1,0 e 1,5 (ver Figura 4.52), a variação nos valores da relação de pressão no compressor tem uma tendência similar, como se mostra na Figura 4.53. Para o caso da microturbina acionada com os gases do C3 com VB de 1,0, a relação de pressão passou de 2,91 a 2,81 e para os gases do C3 com VB de 1,5, a variação foi de 2,92 a 2,81.

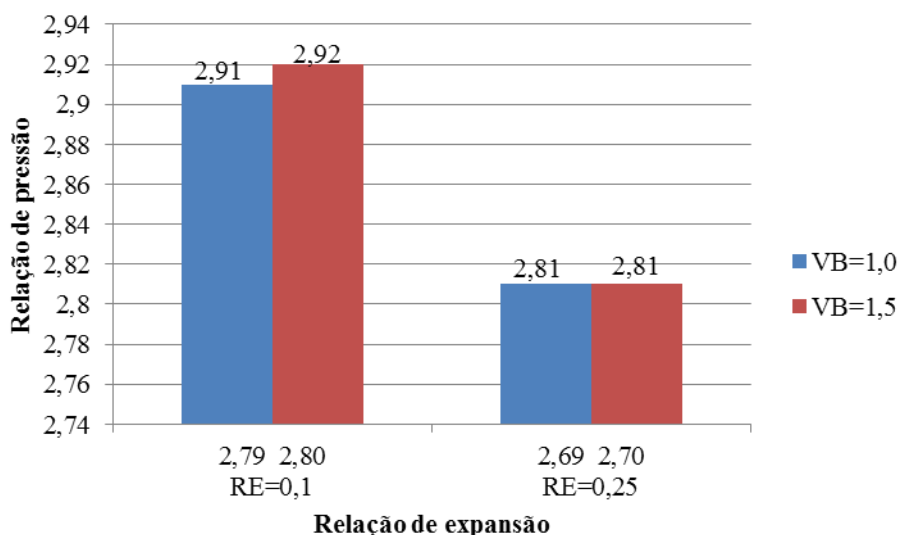


Figura 4.53. Relação de pressão ao se usar os gases do C3 na microturbina

Posto que as relações de pressão se mantiveram na mesma faixa de valores para os gases do C3 com VB de 1,0 e 1,5, foram evidenciadas variações semelhantes nas rotações do compressor quando a microturbina foi acionada com esses gases, tal como se mostra na Figura 4.54. Para os gases com VB de 1,0, as rotações passaram de 51.214 a 50.259 e para os gases com VB de 1,5, as rotações diminuíram de 51.245 a 50.254.

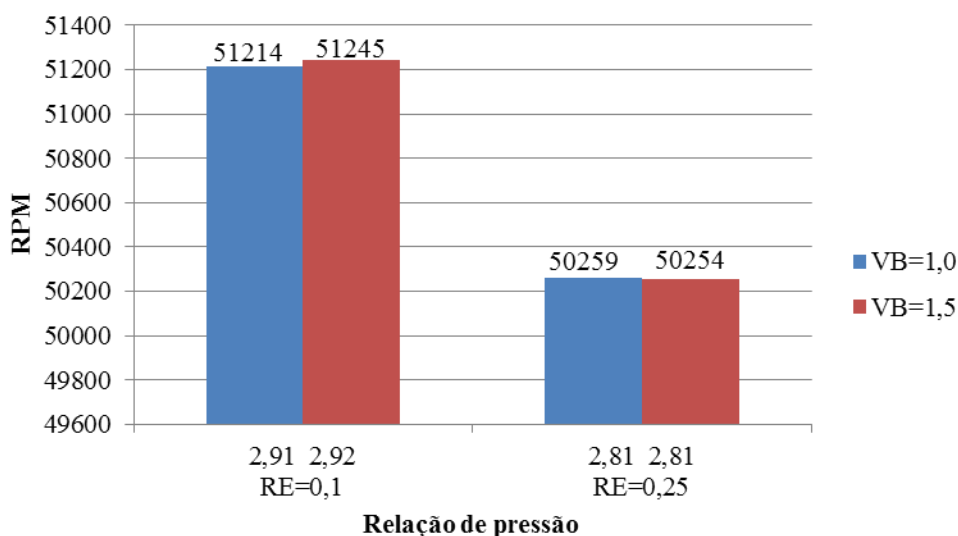


Figura 4.54. RPM no compressor ao se usar os gases do C3 na microturbina.

É possível observar que a utilização dos diversos gases de gaseificação obtidos no C3 com VB de 1,0 e 1,5 levaram a valores muito próximos de relações de pressão e rotações no compressor na faixa estudada. Isto significa que a eficiência isentrópica do compressor também variou de maneira similar para as diferentes VB, como é apresentado na Figura 4.55. Para os gases com VB de 1,0, a eficiência do compressor passou de 78,52 a 77,65%, e para os gases com VB de 1,5, a variação foi de 78,55 a 77,65%.

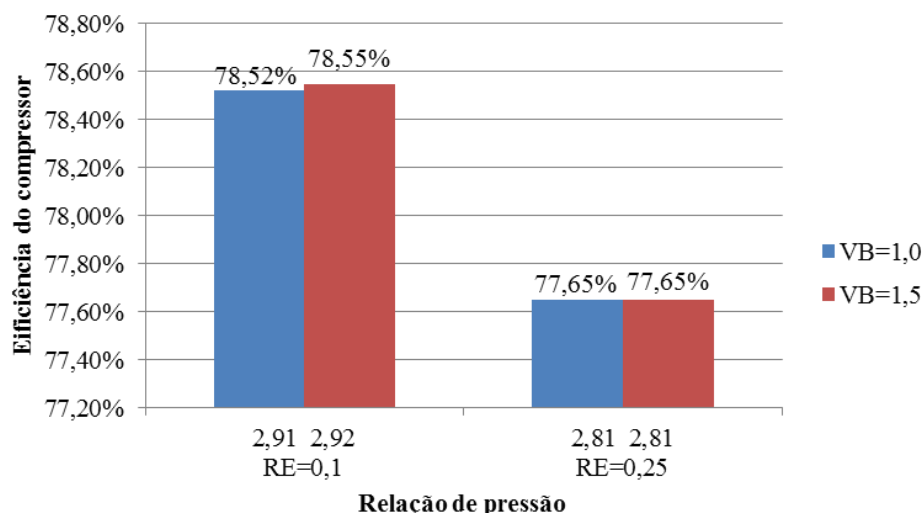


Figura 4.55. Eficiência do compressor ao se usar os gases do C3 na microturbina.

A Figura 4.56 mostra os valores de temperatura na saída da câmara de combustão ao se utilizar os gases obtidos no C3. Quando foram considerados os gases com VB de 1,0, a faixa de temperatura na saída da câmara de combustão foi de 944,1 a 941,5 °C, enquanto para os gases com VB de 1,5 foi encontrado um valor de 944,4 °C. Pode-se observar que todos os valores de temperatura encontrados ficaram abaixo dos 951,2 °C, estabelecido como o valor de temperatura máxima permitida na saída câmara de combustão.

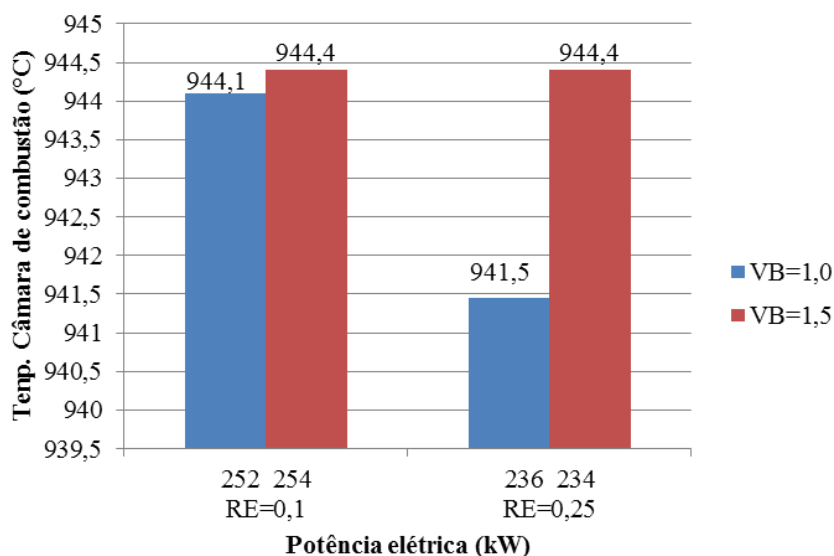


Figura 4.56. Temperatura na saída da câmara de combustão ao usar os gases do C3.

Diminuições na potência produzida estão relacionadas a diminuições na efetividade do regenerador como se mostra na Figura 4.57 e como foi descrito para os gases do C1 e C2. Devido a que parâmetros da microturbina tais como: rotação e relação de pressão variaram pouco ao se usar os gases do C3 com VB de 1,0 e 1,5, foi observado um comportamento igual para a efetividade, variando de 87,40 a 86,86 % e de 87,39 a 86,82 %, respectivamente.

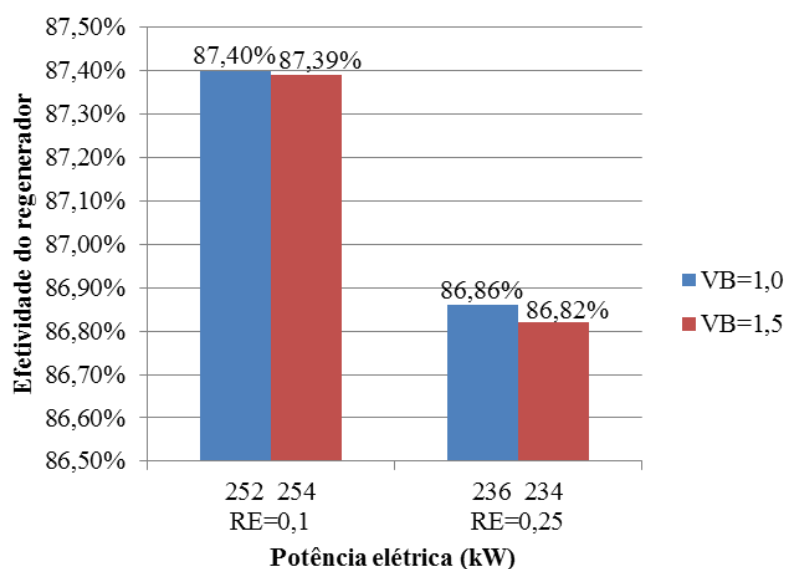


Figura 4.57. Efetividade do regenerador ao usar os gases do C3.

A Figura 4.58 mostra a vazão de ar que entra no compressor quando foram considerados como combustível nas duas microturbinas os gases obtidos no C3. Pode-se observar que a variação na vazão de ar alimentada ao compressor foi de 1,86 a 1,78 kg/s para as duas razões VB, o que também explica a variação similar nas potências produzidas.

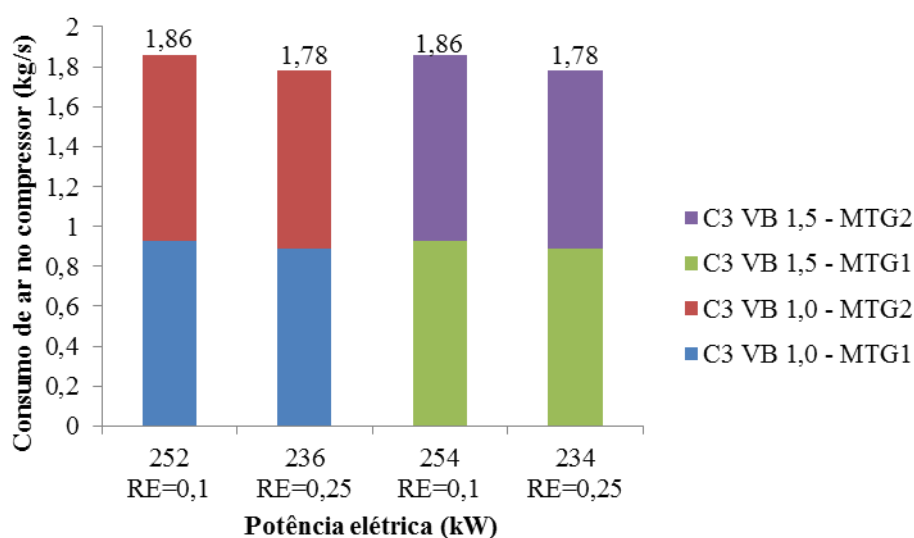


Figura 4.58. Vazão de ar no compressor ao usar os gases do C3 na microturbina.

Na Figura 4.59 é apresentado o consumo específico de combustível para razões VB de 1,0 e 1,5. Na medida em que são utilizados gases de gaseificação com menores PCI, a vazão

de combustível é maior, levando a aumentos no consumo específico de combustível de 1,52 a 1,85 kg/kWh para VB de 1,0, e de 1,54 a 1,86 kg/kWh para VB de 1,5.

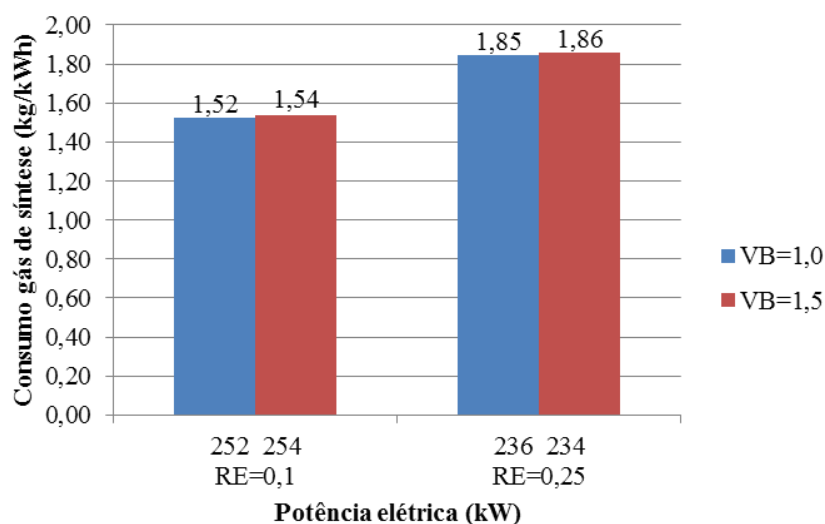


Figura 4.59. Consumo específico de combustível na microturbina para C3.

O cálculo da perda de potência ou *derating* na microturbina ao se utilizar os gases do C1, C2 e C3, foi realizado considerando o trabalho desenvolvido por Efendi e Nurhadi (2016), que compararam o desempenho de MCI acionados com gases provenientes da gaseificação com carvão e biomassa através da quantificação do *derating*.

Para determinar o *derating* na microturbina Capstone C200, foi estabelecido um cenário de linha base que corresponde à microturbina a gás operando na condição de projeto e utilizando gás natural como combustível, que produz uma potência elétrica de 198 kW, o qual foi comparado com as potências geradas em cada um dos cenários considerados. A Figura 4.60 mostra que o *derating* para cada uma das microturbinas variou de 38,9 a 42,4% e de 35,9 a 38,4%, com a utilização dos gases do C1 e C2, respectivamente.

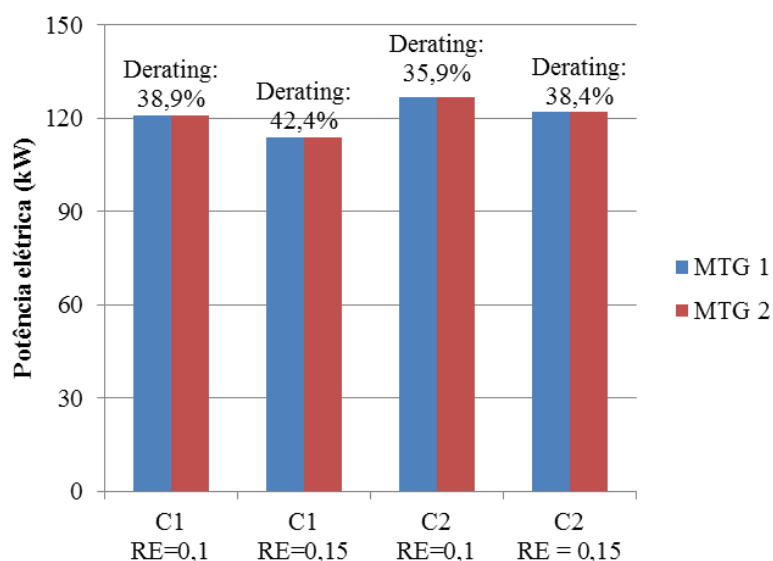


Figura 4.60. *Derating* na microturbina ao se utilizar os gases do C1 e C2.

Para os gases do C3, pode-se evidenciar que ao se utilizar os gases produzidos com VB de 1,0, o *derating* passou de 36,4 a 40,4%, enquanto para os gases com uma VB de 1,5 a variação foi de 35,9 a 40,9%, tal como é apresentado na Figura 4.61.

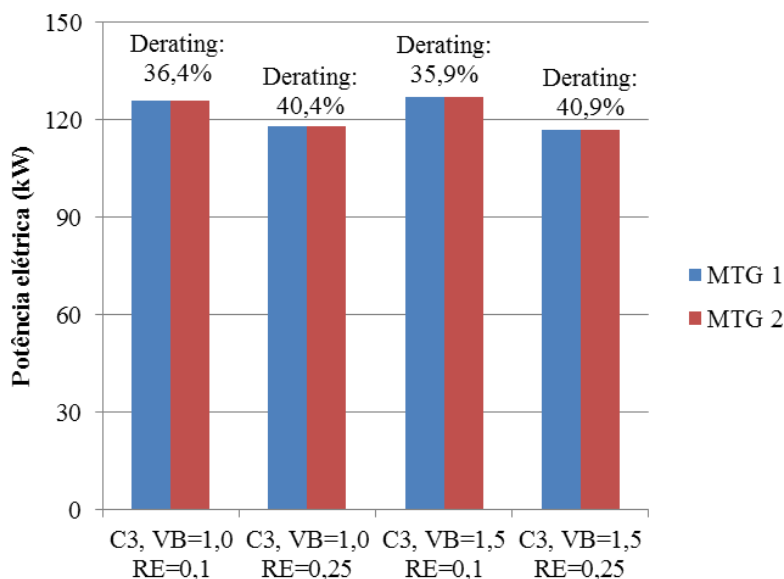


Figura 4.61. *Derating* na microturbina ao se utilizar os gases do C3.

4.11 Geração de energia elétrica utilizando MCI

Segundo Monteiro et al. (2012) e Babu e Kumararaja (2019), para que se use gás de gaseificação em um MCI, o seu PCI deve ser maior que 5 MJ/Nm^3 , o que garantirá uma adequada densidade energética da mistura ar/gás de gaseificação que ingressa no MCI. Portanto, foi possível alimentar diversos gases de gaseificação produzidos em todos os cenários (C1, C2, C3 e C4), considerando os parâmetros do MCI modelo SFGLD 180 apresentado na Tabela 3.8.

Dado que às vazões de gás de gaseificação obtidas para as diferentes condições de RE mudam e com o intuito de não ultrapassar o valor máximo estabelecido da soma das vazões de ar e do gás de gaseificação que ingressam no MCI, foi necessário que o mesmo trabalhasse em carga parcial para assim aproveitar a densidade energética das diferentes misturas ar/gás de gaseificação que serão utilizadas. Na Figura 4.62 pode ser observada a variação da porcentagem de carga do MCI ao ser alimentado com diferentes vazões dos gases produzidos no C1 e C2.

Quando foram alimentados os gases do C1, a porcentagem de carga variou de 84 a 68%, enquanto para os gases do C2, a variação foi de 87 a 78%. Essa maior variação na porcentagem de carga ao se utilizar os gases obtidos no C1 está relacionada à faixa de vazão

considerada desses gases (0,102 a 0,153 kg/s), a qual foi mais ampla ao se comparar com a faixa de vazão dos gases obtidos no C2 (0,092 a 0,099 kg/s).

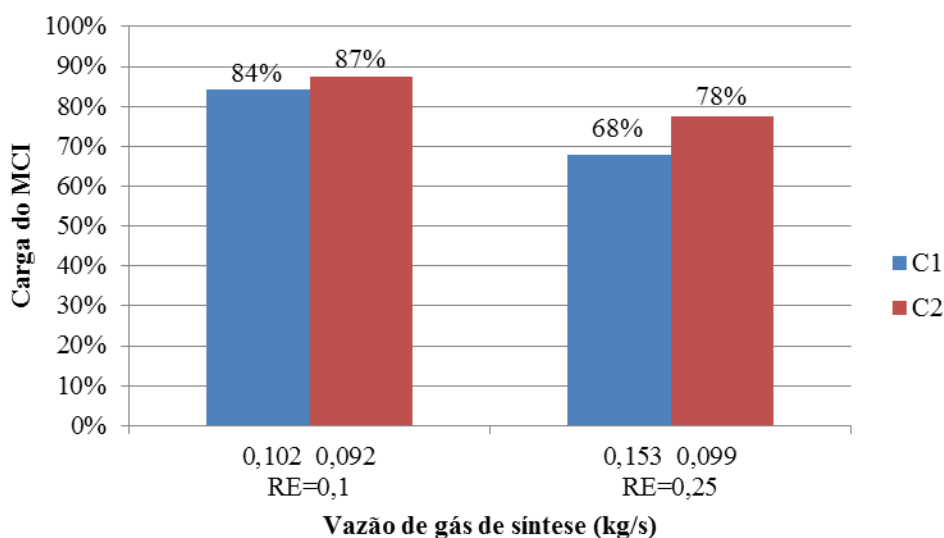


Figura 4.62. Porcentagem de carga do MCI ao se usar os gases do C1 e C2.

A Figura 4.63 mostra a variação de potência elétrica em função da vazão de gás de gaseificação alimentado ao MCI. Como certas composições dos gases obtidos do C1 resultam em PCI menores que 5 MJ/Nm^3 , não são apresentados resultados para vazões maiores de 0,153 kg/s. Pode-se observar que ao se utilizar os gases do C1 a potência variou de 282 a 227 kW, e para os gases de C2 a variação foi de 293 a 191 kW.

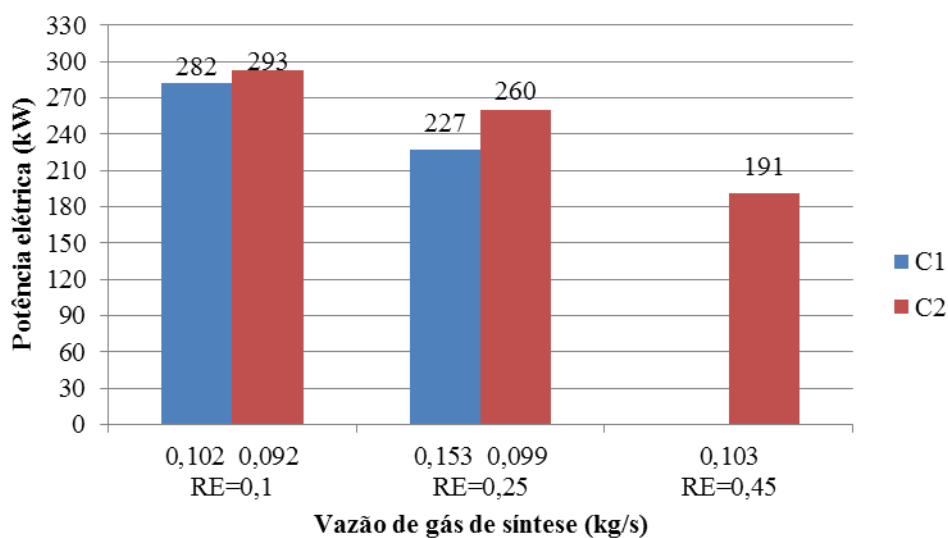


Figura 4.63. Potência elétrica produzida considerando os gases dos C1 e C2.

Essa diminuição é causada pela razão ar/combustível alimentada ao MCI, pois menores vazões de gás de gaseificação alimentadas levam a uma diminuição nessa razão e, conseqüentemente, a menores potências produzidas, como é mostrado na Tabela 4.24. Ao utilizar os gases obtidos no C1 a razão variou de 3,94 a 2,30 kg ar/kg gás de gaseificação e

para os gases do C2 passou de 4,51 a 3,90 kg ar/kg gás de gaseificação. Isto indica que os MCI acionados com gás de gaseificação requerem maior quantidade de combustível que os acionados com gás natural, posto que as razões ar/combustível estequiométrica dos gases do C1 e C2 (entre 2,91 e 1,37) são menores quando comparados com a razão estequiométrica para o gás natural (17).

Tabela 4.24. Variação da razão ar/combustível ao utilizar os gases obtidos no C1 e C2.

	C1		C2	
RE no cenário	0,1	0,25	0,1	0,45
Potência	282 kW	227 kW	293 kW	191 kW
Razão ar/combustível	3,94	2,30	4,51	3,90

A eficiência do MCI tem uma tendência decrescente conforme diminui a potência, tal como é apresentado na Figura 4.64. Ao se usar gases do C1 a eficiência varia de 36,3 até 34,3% e ao se usar gases do C2 de 36,6 até 32,7%.

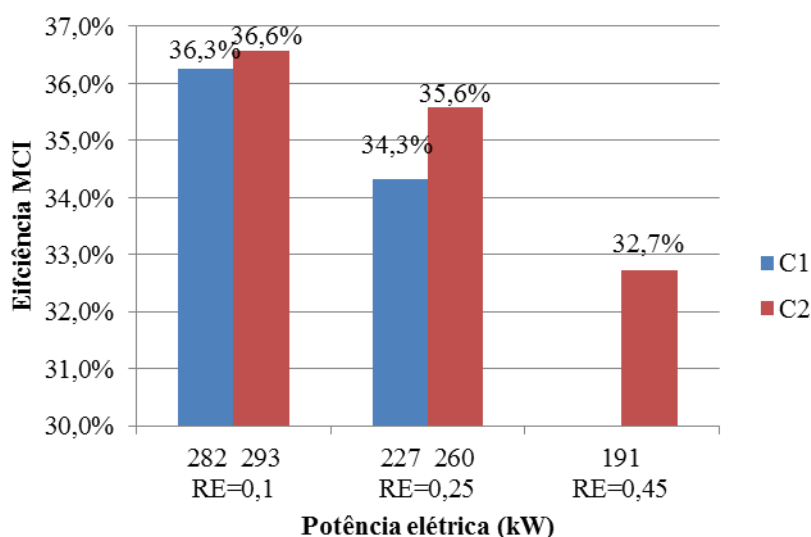


Figura 4.64. Eficiência do MCI considerando os gases dos C1 e C2.

Para cada valor de potência, os gases obtidos no C2 apresentam uma maior eficiência, concordando com o reportado por Mendiburu et al. (2014b), que encontraram que a alimentação de gases de gaseificação com menores teores de N_2 ao MCI, levam a maiores potências geradas e, portanto, a maiores eficiências.

Na Figura 4.65 pode ser observada a relação entre potência produzida e consumo específico do gás de gaseificação no MCI. Observou-se uma tendência crescente do consumo específico do gás, conforme diminui a potência produzida no MCI, passando de 1,31 a 2,43 kg/kWh para C1 e de 1,13 a 1,95 kg/kWh para C2.

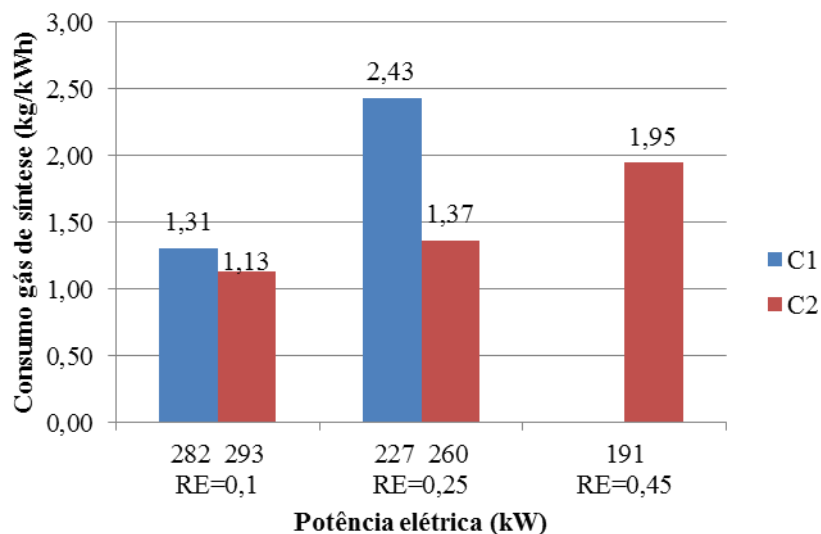


Figura 4.65. Consumo específico de combustível no MCI para os gases C1 e C2.

Na Figura 4.66 são mostrados os resultados de porcentagem de carga do MCI ao utilizar os gases produzidos no C3. Para os gases com VB de 0,5 foram obtidos os maiores valores, variando de 88 a 87%, causado principalmente pela alimentação de uma maior vazão de gás de gaseificação ao MCI.

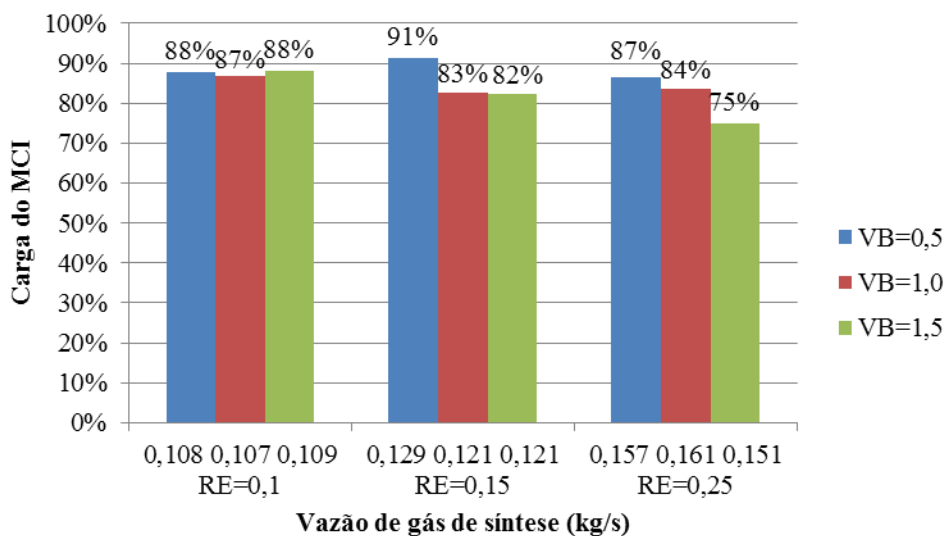


Figura 4.66. Porcentagem de carga do MCI ao se usar os gases do C3

A Figura 4.67 apresenta a variação da potência elétrica ao se utilizar gases produzidos no C3, onde se pode observar um comportamento pouco usual para os gases com VB de 0,5 e 1,0, pois aumentos na vazão de gás levam a aumentos nas potências elétricas em certas condições. Para os gases com VB de 0,5 as potências aumentaram de 294 a 306 kW, e com VB de 1,0, variaram de 277 a 280 kW, sendo causado pelas frações de H₂ no gás de gaseificação produzido. O comportamento das frações de H₂ no gás de gaseificação para o C3 considerando uma VB de 1,0 e 1,5 foi mostrado nas Figura 4.10 e Figura 4.11,

respectivamente, onde foi evidenciado que a fração de H_2 aumentou até atingir um máximo valor e logo diminuiu. Neste caso, as máximas potências foram obtidas quando se utilizaram os gases com maior fração de H_2 , posto que grandes frações deste gás levam a um maior PCI do combustível em base mássica e consequentemente a uma maior potência térmica.

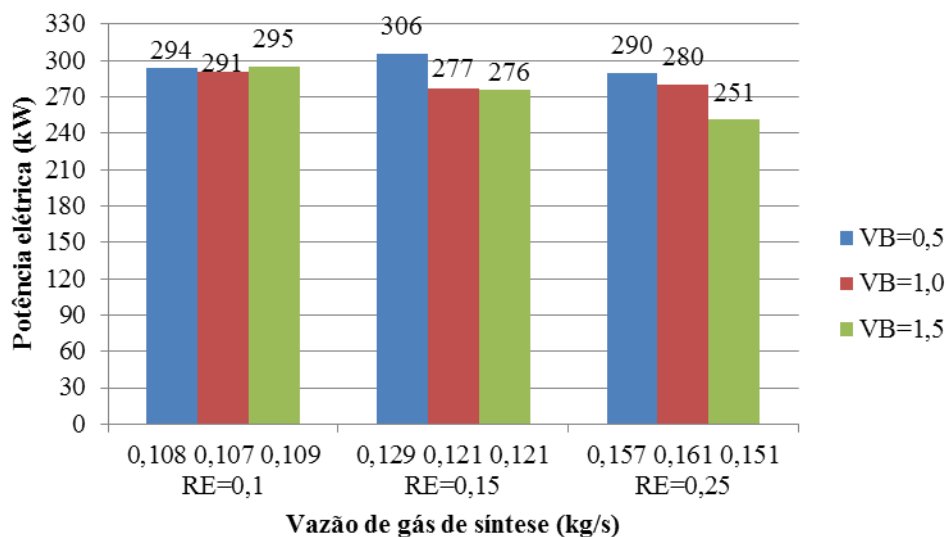


Figura 4.67. Potência produzida considerando o gás do C3.

Por outro lado, menores potências produzidas estão relacionadas a diminuições na razão ar/combustível como mostra a Tabela 4.25. Ao se utilizar os gases obtidos no C3 com VB 0,5, a razão ar/combustível passou de 3,70 a 2,23, com os gases com VB 1,0 a variação foi de 3,74 a 2,15 e com VB de 1,5 foi de 3,65 a 2,34, o qual mostra que o MCI acionado com os gases obtidos no C3 pode operar com maior quantidade de combustível que os MCI que usam gás natural, devido às baixas razões ar/combustível estequiométrica, que variam entre 2,48 e 1,24.

Tabela 4.25. Variação da razão ar/combustível ao utilizar os gases obtidos no C3.

	C3 com VB 0,5		C3 com VB 1,0		C3 com VB 0,5	
RE no cenário	0,1	0,25	0,1	0,25	0,1	0,25
Potência	294 kW	290 kW	291 kW	280 kW	295 kW	251 kW
Razão ar/combustível	3,70	2,23	3,74	2,15	3,65	2,34

Com relação à eficiência do MCI ao utilizar o gás de gaseificação produzido no C3 (ver Figura 4.68), foi obtida a mesma tendência que para a potência elétrica. Pode-se observar que a máxima eficiência para uma VB de 0,5 (37,0%) corresponde a uma potência de 306 kW; enquanto para uma VB de 1,0, os valores de eficiência e potência máximos foram 36,5% e 291 kW, respectivamente.

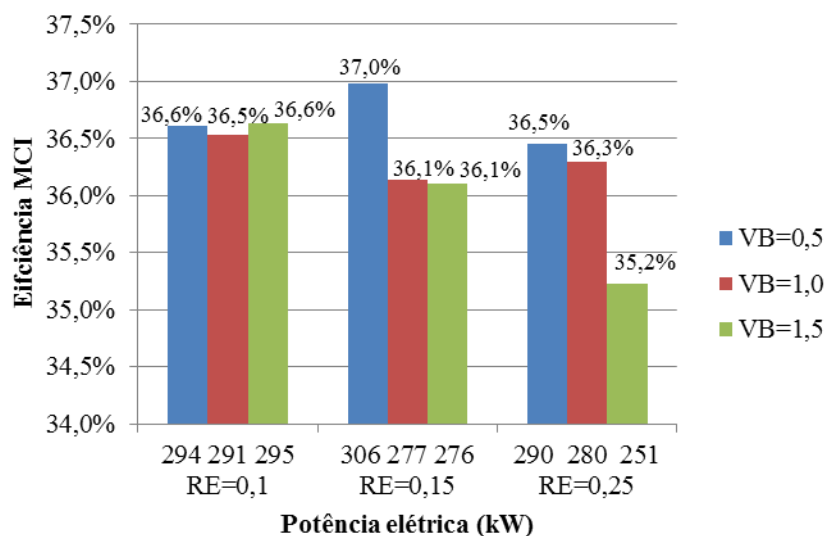


Figura 4.68. Eficiência do MCI considerando o gás do C3.

A Figura 4.69 mostra o consumo específico do gás de gaseificação. Tal como aconteceu ao se usar gases do C1 e C2, menores potências elétricas estão associados a um maior consumo dos gases obtidos no C3. Os consumos específicos dos gases obtidos para VB de 0,5, 1,0 e 1,5 considerando as máximas potências foram 1,52, 1,32 e 1,33 kg/kWh, respectivamente.

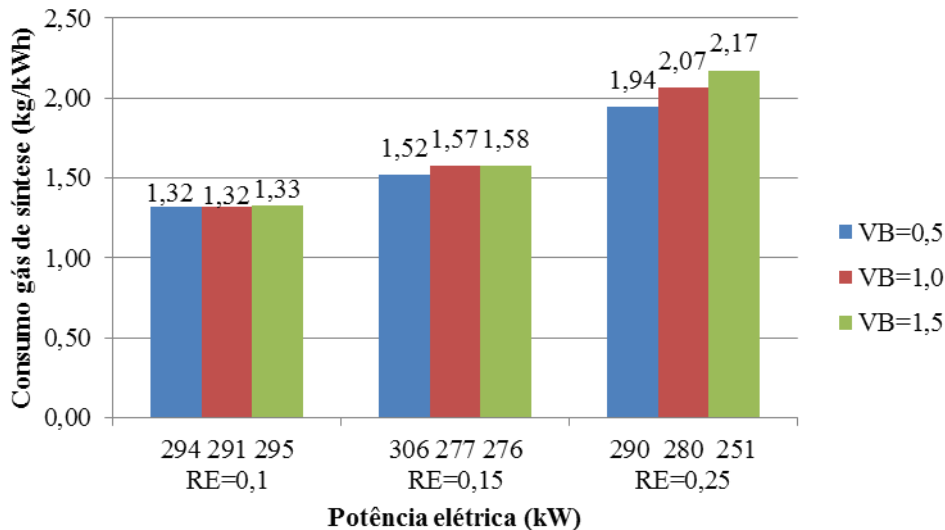


Figura 4.69. Consumo específico de combustível no MCI para o gás C3.

As variações de carga do MCI ao utilizar diferentes vazões dos gases de gaseificação obtidos no C4 são apresentadas na Figura 4.70. Da mesma maneira que ocorreu ao se usar gases do C3, os gases com VB de 0,5 levaram a maiores valores de carga do MCI para cada uma das vazões estudadas, variando de 99 a 55%, com os gases com VB de 1,0 a variação foi de 98 a 53%, enquanto com VB de 1,5 foi de 97 a 53%.

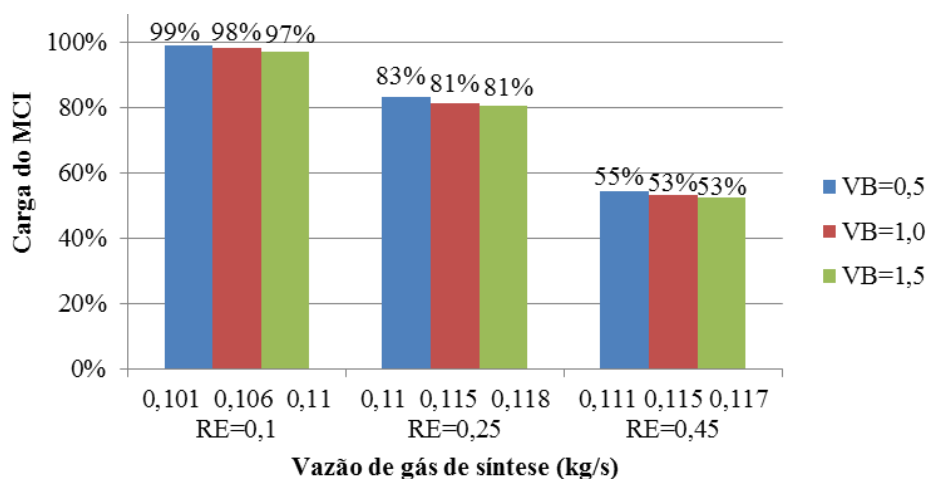


Figura 4.70. Porcentagem de carga do MCI ao se usar os gases do C4

As potências elétricas obtidas utilizando os gases do C4 tiveram uma tendência decrescente com os aumentos nas vazões de gás como é ilustrado na Figura 4.71, pois não houve picos de H_2 na fração molar do gás de gaseificação com a variação da RE da gaseificação, como ocorreu com os gases produzidos no C3.

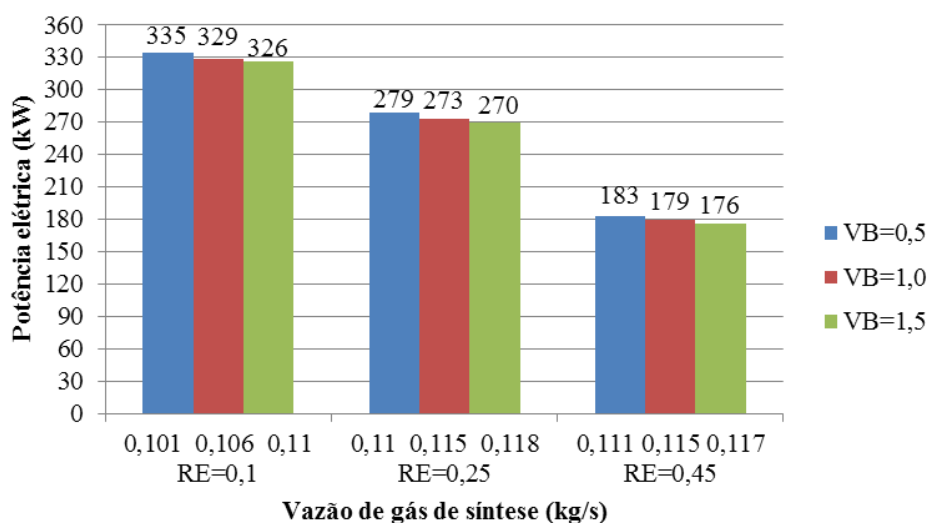


Figura 4.71. Potência produzida considerando o gás do C4.

O uso dos gases produzidos com VB de 0,5 resultou em maiores valores de potência elétrica, passando de 335 a 183 kW, para os gases com VB de 1,0 passou de 329 a 179 kW e com VB de 1,5 a mudança foi de 326 a 176 kW. Esta diminuição da potência está associada à diminuição na razão ar/combustível, como se mostra na Tabela 4.26, onde a razão ar/combustível quando foram usados os gases com VB de 0,5 variou de 4,02 a 3,57, para os gases com VB de 1,0 passou de 3,78 a 3,41 e com VB de 1,5 a variação foi de 3,60 a 3,31.

Os MCI acionados com gases do C4 usaram uma baixa razão ar/combustível devido a que as razões ar/combustível estequiométrica desses gases apresentaram valores entre 2,91 e 1,37, bem menores que a razão estequiométrica ar/gás natural que corresponde a 17.

Tabela 4.26. Variação da razão ar/combustível ao utilizar os gases obtidos no C4.

	C4 com VB 0,5		C4 com VB 1,0		C4 com VB 0,5	
RE no cenário	0,1	0,45	0,1	0,45	0,1	0,45
Potência	335 kW	279 kW	329 kW	179 kW	326 kW	176 kW
Razão ar/combustível	4,02	3,57	3,78	3,41	3,60	3,31

A Figura 4.72 mostra o comportamento da eficiência do MCI para o C4. Da mesma maneira que as potências produzidas no MCI, as menores eficiências foram obtidas com o uso do gás produzido com VB de 1,5, variando de 37,6 a 31,9% e as maiores eficiências correspondem aos gases com VB de 0,5, passando de 37,8 a 32,2%.

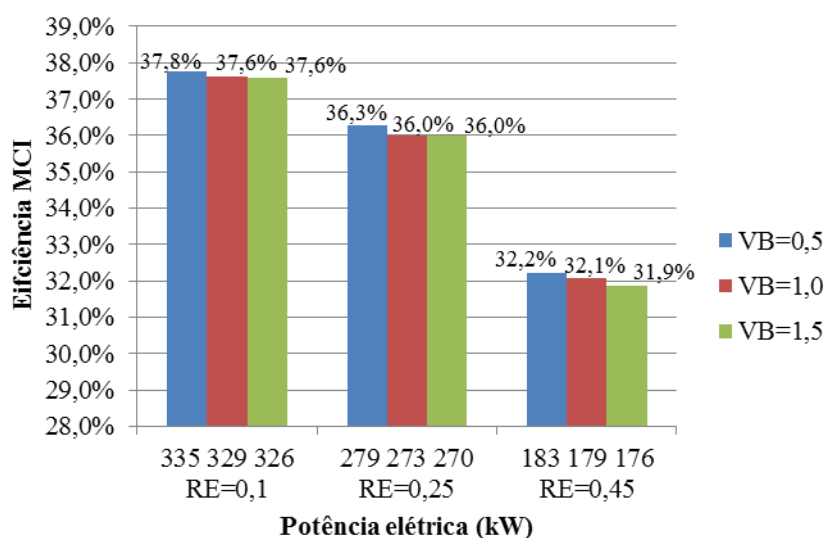


Figura 4.72. Eficiência do MCI considerando o gás do C4.

A Figura 4.73 mostra a variação do consumo específico do gás de gaseificação para as diferentes potências produzidas no MCI.

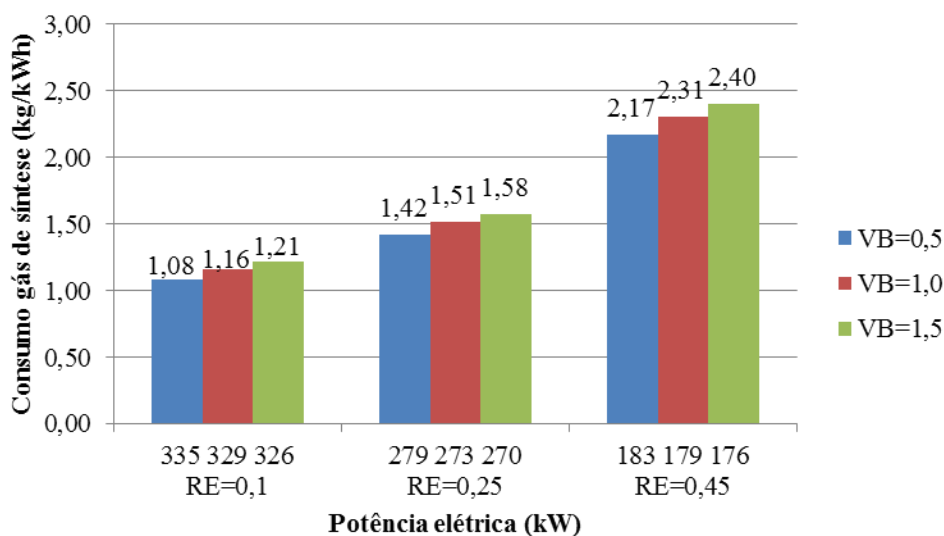


Figura 4.73. Consumo específico de combustível no MCI para o gás C4.

Pode-se observar que, para os gases obtidos com VB de 0,5, o consumo específico passou de 1,08 a 2,17 kg/kWh, com VB de 1,0 foi de 1,16 a 2,31 kg/kWh, enquanto com VB de 1,5 a mudança foi de 1,21 a 2,40 kg/kWh.

Da mesma maneira que para a microturbina, o *derating* do MCI foi calculado comparando a potência elétrica produzida ao se utilizar os gases obtidos nos cenários de gaseificação com uma potência de 335 kW, correspondente à potência elétrica produzida em um cenário de linha base onde o MCI operava na condição de projeto e com gás natural. A Figura 4.74 mostra que ao se utilizar os gases do C1 no MCI, o *derating* variou de 15,8 a 32,2%, enquanto para os gases do C2, os quais têm maiores PCI e potências térmicas, o *derating* passou de 12,5 a 22,4%.

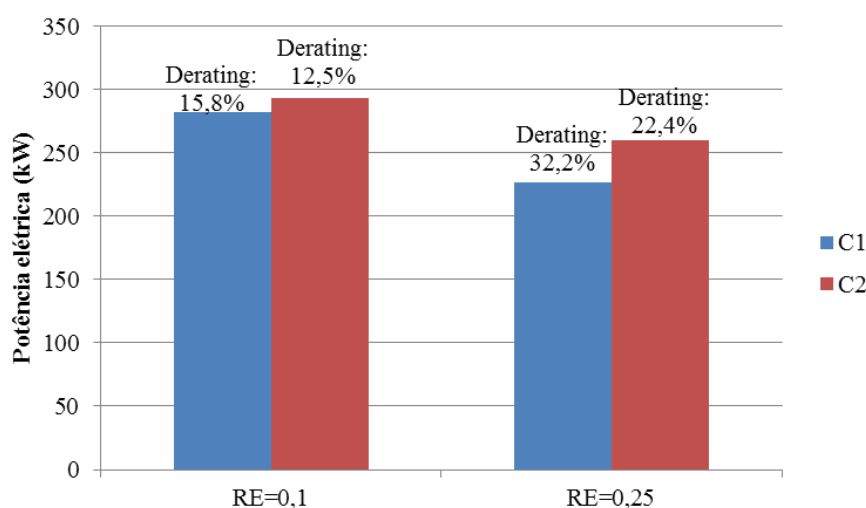


Figura 4.74. *Derating* no MCI ao se utilizar os gases do C1 e C2.

Com relação à utilização dos gases do C3, pode-se evidenciar na Figura 4.75 que os gases produzidos com uma razão VB de 1,5 levaram uma maior variação nos valores de *derating*, a qual está compreendida entre 11,9 e 25,1%.

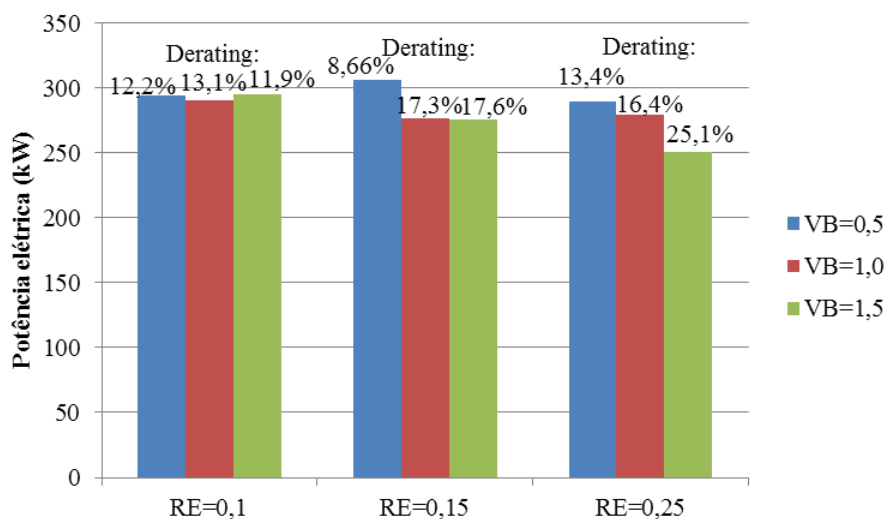


Figura 4.75. *Derating* no MCI ao se utilizar os gases do C3

Para os gases do C4, os maiores *derating* também estão associados aos gases com uma VB de 1,5, passando de 19,4 a 47,5%, enquanto os gases com uma VB de 0,5 mostraram uma variação de 16,7 a 47,5%, tal como é mostrado na Figura 4.76.

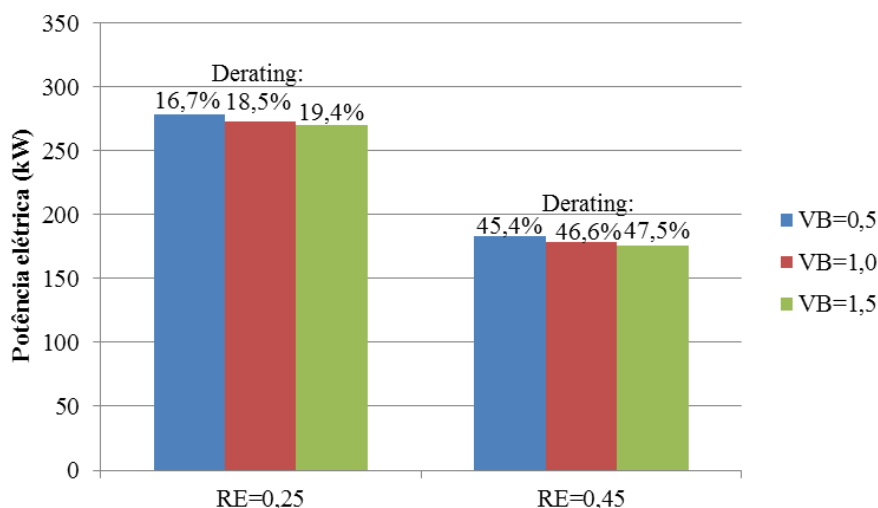


Figura 4.76. *Derating* no MCI ao se utilizar os gases do C4

4.12 Síntese dos resultados de geração de eletricidade

Os três acionadores primários utilizados para a geração de eletricidade a partir de gás de gaseificação, descritos no item 3.6, foram avaliadas tecnicamente. Os resultados para os quatro cenários considerados, utilizando o gás de gaseificação com maior PCI em cada um deles, e respeitando os limites de qualidade de combustível impostos pelos fabricantes dos acionadores, são resumidos na Tabela 4.27 e na Figura 4.77.

Tabela 4.27. Resultados dos acionadores com viabilidade técnica.

Cenários avaliados	Ciclo Rankine		Microturbina			MCI		
	Potência (kW)	Eficiência (%)	Potência (kW)	Eficiência (%)	% de carga	Potência (kW)	Eficiência (%)	% de carga
C1	91	11,7	242	31,2	60,5	282	36,3	84
C2	97	12,1	254	31,6	63,5	293	36,6	87
C3,VB=0,5	93	11,6	-	-		294	36,6	88
C3,VB=1,0	93	11,6	252	31,3	63	291	36,5	87
C3,VB=1,5	93	11,6	254	31,5	63,5	295	36,6	88
C4,VB=0,5	117	12,1	-	-		335	37,8	99
C4,VB=1,0	113	11,9	-	-		329	37,6	98
C4,VB=1,5	110	11,7	-	-		326	37,6	97

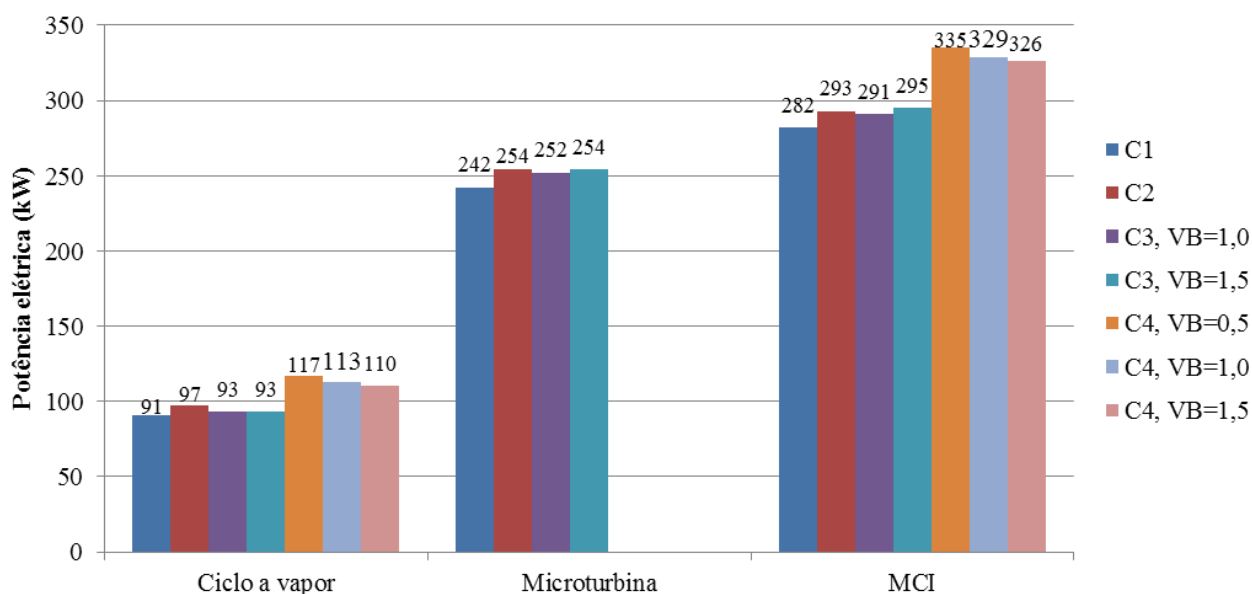


Figura 4.77. Potência gerada pelos acionadores primários simulados.

Em termos de potência elétrica e eficiência, o MCI mostrou-se como a melhor opção para a geração de energia a partir do gás de gaseificação obtido em todos os cenários de gaseificação, sendo que no C4 onde foram obtidas as maiores potências (faixa entre 335 e 326 kW).

Por outro lado, a partir da Figura 4.77 também se observou que só foi possível alimentar à microturbina os gases de gaseificação obtidos no C1, C2 e C3 (com VB de 1,0 e 1,5), pois esses gases cumprem com os limites estabelecidos com relação a PCI e teor de H_2 , indicando que as microturbinas a gás têm maiores requerimentos técnicos relacionados com a qualidade do combustível a ser alimentado comparados com os outros acionadores primários. Não foi possível fornecer os gases obtidos no C3 com uma VB de 0,5 na microturbina, dado que esses gases apresentaram teores de H_2 maiores que 30%, o qual pode levar a deslocamento e retorno da chama.

5 Conclusões

De acordo com os resultados obtidos no modelo computacional, pode-se concluir que a composição do gás de gaseificação obtido mostrou o mesmo comportamento para o C1, C2 e C3 devido ao efeito combinado das reações de oxidação e redução que ocorrem no processo de gaseificação. Nesses cenários a fração molar de H_2 aumentou com o incremento de RE até atingir um valor máximo (16,8% no C1, 32,9% no C2 e 38,4% no C3 com uma $VB=0,5$) e logo diminuiu, causado porque para maiores RE as reações de shift e de hidrogenação do char são limitadas acordo ao Princípio de Le Châtelier. No caso do C4, para todos os valores de VB analisados em uma faixa de RE entre 0,25 e 0,45, o efeito das reações levou a uma diminuição da fração de H_2 , frações de CO constantes e teores de CH_4 próximos a zero.

Por outro lado, observou-se que na medida em que a RE aumenta de 0,25 a 0,45, o PCI do gás de gaseificação diminuiu de 5,69 a 3,44 MJ/Nm^3 para o C1, para o C2 a mudança foi de 8,64 a 6,81 MJ/Nm^3 , enquanto no C3 ($VB=0,5$) passou de 4,79 a 3,17 MJ/Nm^3 ; devido a que maiores RE aumentam o teor de CO_2 e N_2 no gás de gaseificação e consequentemente são obtidos decréscimos nos teores de CO e H_2 . Para o C4, pelo fato de apresentar teores de CO e CH_4 constantes, a diminuição no PCI de 6,97 a 5,98 MJ/Nm^3 ($VB=0,5$) na faixa de RE entre 0,25 e 0,45, é causada unicamente pela diminuição no teor de H_2 .

Com relação à produção específica do gás de gaseificação, observou-se um incremento de 0,81 a 1,15 Nm^3/kg borra para o C1 e de 0,59 a 0,67 de Nm^3/kg borra para o C2, conforme a RE aumentou de 0,25 a 0,45. No caso das misturas com vapor, tanto para o C3 bem como para o C4, os maiores incrementos na produção específica do gás correspondem para a razão VB de 1,5. Incrementos na RE levam a aumentos na temperatura de gaseificação devido principalmente a que maior vazão de oxigênio é utilizada, ocasionando a combustão de uma maior parcela da borra. Para o C1, C2, C3 ($VB=0,5$) e C4 ($VB=0,5$) as maiores temperaturas de gaseificação foram 767 °C, 1001 °C, 805 °C e 986 °C, respectivamente, todas correspondentes a uma RE de 0,7.

Dos acionadores primários analisados, o equipamento que produziu maior potência elétrica foi o MCI, o qual ao ser acionado com os gases obtidos no C4 com uma VB de 0,5, apresentou valores de potência compreendidos entre 335 a 183 kW, associadas a eficiências entre 37 e 32%, respectivamente.

No ciclo Rankine se produziram as menores potências elétricas devido às baixas eficiências dos componentes que conformam o ciclo, sendo obtidas eficiências líquidas do ciclo que estão na faixa entre 12 e 7%.

As microturbinas a gás exigem um maior número de requerimentos técnicos para ser acionadas com gás de gaseificação comparados com os outros acionadores, pois o PCI do gás de gaseificação maior que 8 MJ/Nm^3 e teor de H_2 menor a 30% para evitar problemas tais como *flashback* e *blowout*. Por tal razão, só foram utilizados como combustível nesse acionador os gases de gaseificação produzidos nos C1, C2 e C3.

Finalmente pode-se concluir que a gaseificação representa uma promissora alternativa tecnológica para a gestão e tratamento de borra de petróleo, posto que, produz um gás que pode ser utilizado em diferentes aplicações, com destaque na geração de eletricidade e ao mesmo tempo reduz consideravelmente o impacto ambiental comparado com outros métodos tradicionais de tratamento como incineração, extração com solventes e uso de surfactantes, sendo também mais econômico que outros tratamentos como centrifugação e irradiação ultrassônica.

Recomendações para trabalhos futuros

- Considerar uma avaliação ambiental para determinar o impacto que tem sobre o meio ambiente o processo de gaseificação de borra e a queima dos gases produzidos em acionadores primários, bem como um estudo econômico para determinar os custos e a viabilidade da implementação dos sistemas propostos (gaseificador + acionador) na indústria do petróleo.
- Realização de um estudo cinético experimental da borra de petróleo, visando ao desenvolvimento de um modelo cinético de gaseificação que permita avaliar os mecanismos das reações que ocorrem durante o processo de conversão termoquímica.
- Análise técnica da microturbina a gás operando com misturas gás de gaseificação/gás natural e gás de gaseificação/gás liquefeito de petróleo, com o objetivo de analisar a geração de energia elétrica e o comportamento dos componentes da microturbina na condição *off-design* ao se usar combustíveis com maiores PCI.
- Testes experimentais de gaseificação de borra de petróleo em equipamentos pilotos ou de bancada a fim de obter os parâmetros operacionais que favoreçam a qualidade e produção do gás, bem como para a determinação de perfis de temperatura que forneçam informações sobre o craqueamento e conversão dos compostos presentes na borra.

Apêndice A - Rotina Fortran para o reator R-101

A rotina de Fortran desenvolvida para a decomposição da borra de petróleo no reator R-101 é apresentada a continuação:

```

F  UMID = (100-AGUA)/100
F  UMIDSAI = AGUA/100
F  CINZAS = (ELEM(1)/100)*UMID
F  C = (ELEM(2)/100)*UMID
F  H2 = (ELEM(3)/100)*UMID
F  N2 = (ELEM(4)/100)*UMID
F  S = (ELEM(6)/100)*UMID
F  O2 = (ELEM(7)/100)*UMID

```

Cada uma das variáveis utilizadas na rotina desenvolvida em Fortran são apresentadas na Tabela A.1.

Tabela A.1. Variáveis utilizadas na rotina para o reator R-101.

Nome	Descrição	Tipo de variável
ELEM	Vetor baseado na composição elementar	Importada
AGUA	Porcentagem de umidade na borra	Importada
UMIDSAI	Teor de umidade nos produtos da pirólise	Exportada
C	Teor de carbono nos produtos da pirólise	Exportada
H2	Teor de hidrogênio nos produtos da pirólise	Exportada
N2	Teor de nitrogênio nos produtos da pirólise	Exportada
S	Teor de enxofre nos produtos da pirólise	Exportada
O2	Teor de oxigênio nos produtos da pirólise	Exportada
CINZAS	Teor de cinzas nos produtos da pirólise	Exportada

Apêndice B - Cálculo do calor específico molar do gás de gaseificação

A $\overline{C_p}$ é função da temperatura tal como é definida na equação (B.1).

$$\overline{C_p}(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{B.1})$$

Onde os coeficientes a, b, c, d variam para cada composto químico presente no gás de gaseificação.

O gás de gaseificação obtido no modelo, tem frações molares de CO, CO₂, H₂, N₂, CH₄, H₂O e SO₂, para os quais seus coeficientes para o cálculo da $\overline{C_p}$ são apresentados na Tabela B.2.

Tabela B.2. Coeficientes para o cálculo da Cp para o gás de gaseificação.

Composto	a	b	C	d
H ₂	29,11	-1,92 x 10 ⁻³	4,00 x 10 ⁻⁶	-8,70 x 10 ⁻¹⁰
CH ₄	19,89	5,02 x 10 ⁻²	1,27 x 10 ⁻⁵	-1,10 x 10 ⁻⁸
CO	28,16	1,68 x 10 ⁻³	5,37 x 10 ⁻⁶	-2,22 x 10 ⁻⁹
CO ₂	22,26	5,98 x 10 ⁻²	-3,50 x 10 ⁻⁵	7,47 x 10 ⁻⁹
N ₂	28,90	-1,57 x 10 ⁻³	8,08 x 10 ⁻⁶	-2,87 x 10 ⁻⁹
H ₂ O	32,24	1,92 x 10 ⁻³	1,06 x 10 ⁻⁵	-3,60 x 10 ⁻⁹
SO ₂	25,78	5,80 x 10 ⁻²	-3,81 x 10 ⁻⁵	8,61 x 10 ⁻⁹

Fonte: (ÇENGEL; BOLES, 2013)

Referências

- ABBASI, M.; CHAHARTAGHI, M.; HASHEMIAN, S. M. Energy, exergy, and economic evaluations of a CCHP system by using the internal combustion engines and gas turbine as prime movers. **Energy Conversion and Management**, v. 173, p. 359–374, 2018.
- ABBOTT, G. D.; POVEY, M. J. W. The acoustic spectroscopy of asphaltene aggregation in petroleum. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 42, n. 12022, p. 1–4, 2012.
- ACAR, M. C.; BÖKE, Y. E. Simulation of biomass gasification in a BFBG using chemical equilibrium model and restricted chemical equilibrium method. **Biomass and Bioenergy**, v. 125, p. 131–138, 2019.
- AHMADI, M. H. et al. Thermodynamic and economic analysis of performance evaluation of all the thermal power plants: A review. **Energy Science & Engineering**, v. 7, n. 1, p. 30–65, 1 fev. 2019.
- AHMADIZADEGAN, H.; ESMAIELZADEH, S. Investigating the effect of ultrasonic irradiation on preparation and properties of conductive nanocomposites. **Solid State Sciences**, v. 85, p. 9–20, 2018.
- AHMED, N. et al. Investigation on bio-oil yield and quality with scrap tire addition in sugarcane bagasse pyrolysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 196, p. 927–934, 2018.
- AHMED, R. et al. Thermodynamics analysis of refinery sludge gasification in adiabatic updraft gasifier. **The Scientific World Journal**, v. 2014, 2014.
- AL-FUTAISI, A. et al. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. **Journal of Hazardous Materials**, v. 141, n. 3, p. 557–564, 2007.
- AL-MALAH, K. **Aspen Plus: Chemical Engineering Applications**. 1. ed. New Jersey: Wiley Online Library, 2016.
- AL-ZAHRANI, S. M.; PUTRA, M. D. Used lubricating oil regeneration by various solvent extraction techniques. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 19, n. 2, p. 536–539, 2013.
- ANP. **Produção de petróleo no Brasil sobe 4,8% em dezembro**. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/noticias/anp-e-p/5028-producao-de-petroleo-no-brasil-sobe-4-8-em-dezembro>>. Acesso em: 21 mar. 2019.
- ARENA, U. Process and technological aspects of municipal solid waste gasification. A review. **Waste Management**, v. 32, n. 4, p. 625–639, 2012.
- ASHIZAWA, M. et al. Gasification characteristics of extra-heavy oil in a research-scale gasifier. **Energy**, v. 30, n. 11–12 SPEC. ISS., p. 2194–2205, 2005.
- ASHOORI, S. et al. The relationship between SARA fractions and crude oil stability. **Egyptian Journal of Petroleum**, v. 26, n. 1, p. 209–213, 2017.
- ASLANZADEH, S. et al. An Overview of Existing Individual Unit Operations. In: QURESHI, N.; HODGE, D. B.; VERTÈS, A. (Eds.). **Biorefineries: Integrated Biochemical Processes for Liquid Biofuels**. 1. ed. Amsterdam: Elsevier, 2014. p. 3–36.
- ASPENTECH. **Aspen Plus - Process Simulation for Chemicals**. Disponível em: <<https://www.aspentech.com/products/engineering/aspens-plus>>. Acesso em: 23 abr. 2019.
- ASTM. **ASTM D2549–02, Standard Test Method for Separation of Representative Aromatics and Nonaromatics Fractions of High-Boiling Oils by Elution Chromatography**. [s.l.] ASTM, 2007.
- ASTM. **ASTM D5373 - 08, Standard Test Methods for Instrumental Determination**

of Carbon, Hydrogen, and Nitrogen in Laboratory Samples of Coal. West Conshohocken, PA: [s.n.].

ASTM. **ASTM D3172-13, Standard Practice for Proximate Analysis of Coal and Coke.** West Conshohocken, PA: [s.n.].

ASTM. **ASTM D5865-13, Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke.** West Conshohocken, PA: [s.n.].

ASTM. **ASTM D 3682-13, Standard Test Method for Major and Minor Elements in Combustion Residues from Coal Utilization Processes.** West Conshohocken, PA: [s.n.].

ASTM. **ASTM D5133-15, Standard Test Method for Low Temperature, Low Shear Rate, Viscosity/Temperature Dependence of Lubricating Oils Using a Temperature-Scanning Technique.** West Conshohocken, PA: [s.n.].

AYDIN, E. S.; YUCEL, O.; SADIKOGLU, H. Numerical and experimental investigation of hydrogen-rich syngas production via biomass gasification. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 2, p. 1105–1115, 2018.

BABU, U.; KUMARARAJA, L. A Research on Producer Gas in Internal Combustion Engines. **International Journal of Recent Technology and Engineering**, v. 8, n. 1S4, p. 637–641, 2019.

BADER, A. et al. Numerical and experimental study of heavy oil gasification in an entrained-flow reactor and the impact of the burner concept. **Fuel Processing Technology**, v. 169, n. September 2017, p. 58–70, 2018.

BANISAEED, M.; REZAEI-MANESH, A. A parametric study for gasification of liquid fuels. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, n. 11–12, p. 976–979, 17 jun. 2016.

BARATIERI, M. et al. The use of biomass syngas in IC engines and CCGT plants: A comparative analysis. **Applied Thermal Engineering**, v. 29, n. 16, p. 3309–3318, 2009.

BARUAH, D.; BARUAH, D. C. Modeling of biomass gasification: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 39, p. 806–815, 2014.

BARUAH, D.; BARUAH, D. C.; HAZARIKA, M. K. Artificial neural network based modeling of biomass gasification in fixed bed downdraft gasifiers. **Biomass and Bioenergy**, v. 98, p. 264–271, 2017.

BASU, P. **Biomass Gasification, pyrolysis and torrefaction.** 2 ed ed. [s.l.] Elsevier Inc., 2013.

BATES, R. P.; DÖLLE, K. Syngas Use in Internal Combustion Engines - A Review. **Advances in Research**, v. 10, n. 1, p. 1–8, 2017.

BEHESHTI, S. M.; GHASSEMI, H.; SHAHSAVAN-MARKADEH, R. A comprehensive study on gasification of petroleum wastes based on a mathematical model. **Petroleum Science and Technology**, v. 32, n. 22, p. 2674–2681, 2014.

BENINI, E. **Progress in Gas Turbine Performance.** 1. ed. London: IntechOpen, 2013.

BERMUDEZ, J. M.; FIDALGO, B. Production of bio-syngas and bio-hydrogen via gasification. In: LUQUE, R. et al. (Eds.). . **Handbook of Biofuels Production.** 2. ed. Amsterdam: Woodhead Publishing, 2016. p. 431–494.

BERNÉ, F.; CORDONNIE, J. **Industrial water treatment: refining, petrochemicals, and gas processing techniques.** 1. ed. Houston, TX: Gulf Publishing. Co., 1995.

BIAGINI, E.; BARONTINI, F.; TOGNOTTI, L. Development of a bi-equilibrium model for biomass gasification in a downdraft bed reactor. **Bioresource Technology**, v. 201, p. 156–165, 2016.

BIZKARRA, K. et al. Biomass Fast Pyrolysis for Hydrogen Production from Bio-Oil. In: SANKIR, M.; SANKIRI, N. D. (Eds.). . **Hydrogen Production Technologies.** 1. ed. [s.l.] Wiley Online Library, 2017. p. 305–362.

BOYCE, M. P. An Overview of Gas Turbines. In: BOYCE, M. (Ed.). . **Gas Turbine Engineering Handbook.** 4. ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2012. p. 3–88.

- BREEZE, P. Piston Engine–Based Power Plants. In: BREEZE, P. B. T.-P. G. T. (THIRD E. (Ed.). . **Power Generation Technologies**. 3. ed. [s.l.] Newnes, 2019. p. 99–119.
- CAMBIELLA, A. et al. Centrifugal separation efficiency in the treatment of waste emulsified oils. **Chemical Engineering Research and Design**, v. 84, n. 1 A, p. 69–76, 2006.
- CANABARRO, N. et al. Thermochemical processes for biofuels production from biomass. **Sustainable Chemical Processes**, v. 1, n. 1, p. 22, 2013.
- CAPSTONE. **Capstone C200 Microturbine Technical Reference**. Los Angeles, California: [s.n.].
- CAPSTONE. **Capstone MicroTurbine® Fuel Requirements Technical Reference**. Chatsworth: [s.n.].
- CAPSTONE. **Combined Heat and Power Systems Technology Development and Demonstration 370 kW High Efficiency Microturbine**. Los Angeles, California: [s.n.].
- CARTA, J. A. 2.18 - Wind Power Integration. In: SAYIGH, A. B. T.-C. R. E. (Ed.). . **Comprehensive Renewable Energy Volume 2, 2012, Pages 569-622**. Oxford: Elsevier, 2012. p. 569–622.
- ÇENGEL, Y. A.; BOLES, M. A. **Termodinâmica**. 7. ed. [s.l.: s.n.].
- CHENG, S. et al. Pyrolysis of oil sludge with oil sludge ash additive employing a stirred tank reactor. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 120, p. 511–520, 2016.
- CHEREMISINOFF, N. P. A. In: CHEREMISINOFF, N. P. (Ed.). . **Condensed Encyclopedia of Polymer Engineering Terms**. 1. ed. Boston: Butterworth-Heinemann, 2001. p. 1–31.
- CONAWAY, L. **Method of processing oil refining waste** United States, 1999.
- CORRÊA, P. S. P. et al. Experimental study on applying biomass-derived syngas in a microturbine. **Applied Thermal Engineering**, v. 146, p. 328–337, 2019.
- CORREA PABÓN, R. E.; SOUZA FILHO, C. R. DE. Crude oil spectral signatures and empirical models to derive API gravity. **Fuel**, v. 237, p. 1119–1131, 2019.
- COSTA, G. DA S. **Extração de espécies metálicas de resíduo sólido proveniente da pirólise de borra de petróleo**. [s.l.] Universidade Federal do Paraná, 2010.
- DA ROCHA, O. R. S. et al. Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light. **Chemical Engineering Journal**, v. 157, n. 1, p. 80–85, 2010.
- DA SILVA, L. J.; ALVES, F. C.; DE FRANÇA, F. P. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. **Waste Management and Research**, v. 30, n. 10, p. 1016–1030, 2012.
- DE ALMEIDA, D. G. et al. Biosurfactants: Promising Molecules for Petroleum Biotechnology Advances. **Frontiers in microbiology**, v. 7, p. 1718, 31 out. 2016.
- DE FILIPPIS, P. et al. Biomass Gasification Plant and Syngas Clean-up System. **Energy Procedia**, v. 75, p. 240–245, 2015.
- DE OLIVEIRA VILELA, A. et al. A new technology for the combined production of charcoal and electricity through cogeneration. **Biomass and Bioenergy**, v. 69, p. 222–240, 2014.
- DE SALES, C. A. V. B. et al. Experimental study on biomass (eucalyptus spp.) gasification in a two-stage downdraft reactor by using mixtures of air, saturated steam and oxygen as gasifying agents. **Energy Conversion and Management**, v. 145, p. 314–323, 2017.
- DEMIRBAS, A.; ALIDRISI, H.; BALUBAID, M. A. API gravity, sulfur content, and desulfurization of crude oil. **Petroleum Science and Technology**, v. 33, n. 1, p. 93–101, 2015.
- DENG, S. et al. Thermogravimetric study on the Co-combustion characteristics of oily sludge with plant biomass. **Thermochimica Acta**, v. 633, p. 69–76, 10 jun. 2016.
- DEVI, L.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. A review of the primary measures

for tar elimination in biomass gasification processes. **Biomass and Bioenergy**, v. 24, n. 2, p. 125–140, 2003.

DTI. **DEVELOPMENT OF A MICRO-TURBINE PLANT TO RUN ON GASIFIER PRODUCER GAS**. Mullingar, Irlanda: [s.n.].

DUTTA, P. P. et al. Down draft gasification modelling and experimentation of some indigenous biomass for thermal applications. **Energy Procedia**, v. 54, n. 03712, p. 21–34, 2014.

EFENDI, M. A. A.; NURHADI, N. Comparison of an Internal Combustion Engine Derating Operated on Producer Gas from Coal and Biomass Gasification. **International Journal on Advanced Science, Engineering and Information Technology**, v. 6, n. 3, p. 385–389, 2016.

EPA. **Microwave assisted acid digestion of sediments, sludges, soils and oils**. Disponível em: <<https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/3051a.pdf>>. Acesso em: 12 mar. 2019.

ERI, Q.; WU, W.; ZHAO, X. Numerical Investigation of the Air-Steam Biomass Gasification Process Based on Thermodynamic Equilibrium Model. **Ener**, v. 10, n. 2163, p. 19, 2017.

FAREEZA, N. et al. Evaluating the Effect of Syngas Composition on Micro gas turbine Performance. **IOP Conference Series: Earth and Environmental Science**, v. 32, p. 12042, 2016.

FERNÁNDEZ, B.; LOBO, L.; PEREIRO, R. Atomic Absorption Spectrometry | Fundamentals, Instrumentation and Capabilities. In: WORSFOLD, P. et al. (Eds.). **Encyclopedia of Analytical Science**. 3. ed. Oxford: Academic Press, 2019. p. 137–143.

FERREIRA, S. et al. A Holistic Review on Biomass Gasification Modified Equilibrium Models. **Energies**, v. 12, n. 160, p. 1–31, 2019.

FONTES, I. et al. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, n. 5, p. 2781–2805, 2012.

GAGLIANO, A. et al. Development of an Equilibrium-based Model of Gasification of Biomass by Aspen Plus. **Energy Procedia**, v. 111, p. 1010–1019, 2017.

GAI, C. et al. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of hydrochar derived from sewage sludge. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 41, n. 5, p. 3363–3372, 2016.

GAMBAROTTA, A.; MORINI, M.; ZUBANI, A. A non-stoichiometric equilibrium model for the simulation of the biomass gasification process. **Applied Energy**, v. 227, p. 119–127, 2018.

GAO, N. et al. Study of oily sludge pyrolysis combined with fine particle removal using a ceramic membrane in a fixed-bed reactor. **Chemical Engineering and Processing - Process Intensification**, v. 128, n. June, p. 276–281, 2018.

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

GIL, M. V et al. Kinetic models for the oxy-fuel combustion of coal and coal/biomass blend chars obtained in N₂ and CO₂ atmospheres. **Energy**, v. 48, n. 1, p. 510–518, 2012.

GOMEZ, E. et al. Thermal plasma technology for the treatment of wastes: A critical review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 614–626, 2009.

GONG, Z. et al. Analysis on integrated thermal treatment of oil sludge by Aspen Plus. **Waste Management**, v. 87, p. 512–524, 2019.

GRAY, D. D. Major gasifiers for IGCC systems. In: WANG, T.; STIEGEL, G. (Eds.). **Integrated Gasification Combined Cycle (IGCC) Technologies**. 1. ed. Amsterdam: Woodhead Publishing, 2017. p. 305–355.

GROSS, M.; WOLFF, J.; UHDE, K. **Gasification of Residue as a Source of Hydrogen for Refining Industry in India**. (Gasification Technologies Conference, Ed.) 2000 Gasification Technologies Conference. **Anais...** San Francisco: Global Syngas Technologies Council, 2000. Disponível em: <<https://www.scopus.com/inward/record.uri?eid=2-s2.0-0033687161&partnerID=40&md5=5f2dc46d14f0a7adcc678773712b9207>>

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

GUO, L. et al. Classification and Disposal Strategy of Excess Sludge in the Petrochemical Industry. **Applied Sciences**, v. 9, p. 1–15, 2019.

HAN, J. et al. Modeling downdraft biomass gasification process by restricting chemical reaction equilibrium with Aspen Plus. **Energy Conversion and Management**, v. 153, p. 641–648, 2017.

HANNULA, I.; KURKELA, E. A parametric modelling study for pressurised steam/O₂-blown fluidised-bed gasification of wood with catalytic reforming. **Biomass and Bioenergy**, v. 38, p. 58–67, 2012.

HANTOKO, D. et al. Aspen Plus Modeling Approach in Solid Waste Gasification. In: KUMAR, S.; KUMAR, R.; PANDEY, A. (Eds.). **Current Developments in Biotechnology and Bioengineering**. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 259–281.

HASSAN, P. A.; VERMA, G.; GANGULY, R. 1 - Soft Materials — Properties and Applications. In: BANERJEE, S.; TYAGI, A. K. (Eds.). **Functional Materials**. London: Elsevier, 2012. p. 1–59.

HAYDARY, J. **Chemical Process Design and Simulation: Aspen Plus and Aspen Hysys Applications**. 1. ed. [s.l.] Wiley, 2019.

HENAO, N. C. et al. Technical feasibility study of 200 kW gas microturbine coupled to a dual fluidized bed gasifier. **Biomass and Bioenergy**, v. 130, p. 105369, 2019.

HERNÁNDEZ, J. J. et al. Effect of steam content in the air–steam flow on biomass entrained flow gasification. **Fuel Processing Technology**, v. 99, p. 43–55, 2012.

HU, G. **Development of novel oil recovery methods for petroleum refinery oily sludge treatment**. [s.l.] University of Northern British Columbia, 2016.

HU, G. et al. Investigation of waste biomass co-pyrolysis with petroleum sludge using a response surface methodology. **Journal of Environmental Management**, v. 192, p. 234–242, 2017.

HU, G.; LI, J.; HOU, H. A combination of solvent extraction and freeze thaw for oil recovery from petroleum refinery wastewater treatment pond sludge. **Journal of Hazardous Materials**, v. 283, p. 832–840, 2015.

HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p. 470–490, 15 out. 2013.

HUANG, Q. et al. Catalytic pyrolysis of petroleum sludge for production of hydrogen-enriched syngas. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 40, n. 46, p. 16077–16085, 2015.

ISLAM, B. PETROLEUM SLUDGE , ITS TREATMENT AND DISPOSAL : A REVIEW. **International Journal of Chemical Science**, v. 13, n. 4, p. 1584–1602, 2015.

ISMAIL, T. M.; EL-SALAM, M. A. Parametric studies on biomass gasification process on updraft gasifier high temperature air gasification. **Applied Thermal Engineering**, v. 112, p. 1460–1473, 2017.

JAFARINEJAD, S. **Petroleum waste treatment and pollution control**. [s.l.: s.n.].

JAFARINEJAD, S. Odours emission and control in the petroleum refinery: a review. **Curr Sci Perspect**, v. 2, n. 3, p. 78–82, 2016b.

JAFARINEJAD, S. Solid-Waste Management in the Petroleum Industry. In:

- JAFARINEJAD, S. (Ed.). . [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2017. p. 269–345.
- JING, G.; CHEN, T.; LUAN, M. Studying oily sludge treatment by thermo chemistry. **Arabian Journal of Chemistry**, v. 9, p. S457–S460, 2016.
- JOHNSON, O. A.; AFFAM, A. C. Petroleum sludge treatment and disposal: A review. **Environmental Engineering Research**, v. 24, n. 2, p. 191–201, 1 jun. 2019.
- JSA. **JIS K 0119:2008**. Tokyo: [s.n.].
- KALISZ, S.; PRONOBIS, M.; BAXTER, D. Co-firing of biomass waste-derived syngas in coal power boiler. **Energy**, v. 33, n. 12, p. 1770–1778, 2008.
- KANG, K. et al. Systematic screening and modification of Ni based catalysts for hydrogen generation from supercritical water gasification of lignin. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 1019–1032, 2016.
- KHOSASAENG, T.; SUNTIVARAKORN, R. Effect of Equivalence Ratio on an Efficiency of Single Throat Downdraft Gasifier Using RDF from Municipal solid waste. **Energy Procedia**, v. 138, p. 784–788, 2017.
- KIM, Y. S. et al. Performance analysis of a syngas-fed gas turbine considering the operating limitations of its components. **Applied Energy**, v. 87, n. 5, p. 1602–1611, 2010.
- KNAPP, M. et al. Position-sensitive detector system OBI for High Resolution X-Ray Powder Diffraction using on-site readable image plates. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, v. 521, n. 2, p. 565–570, 2004.
- KOLANOWSKI, B. F. **Guide to Microturbines**. 1. ed. Lilburn, GA: The Fairmont Press, Inc., 2004.
- KRALOVA, I. et al. Heavy Crude Oils/Particle Stabilized Emulsions. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 169, n. 2, p. 106–127, 2011.
- KRIIPALU, M.; MARQUES, M.; MAASTIK, A. Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications. **Journal of Material Cycles and Waste Management**, v. 10, n. 1, p. 79–86, 2008.
- KU, X.; LI, T.; LØVÅS, T. Eulerian–Lagrangian Simulation of Biomass Gasification Behavior in a High-Temperature Entrained-Flow Reactor. **Energy & Fuels**, v. 28, n. 8, p. 5184–5196, 21 ago. 2014.
- KUMAR, A.; JONES, D. D.; HANNA, M. A. Thermochemical Biomass Gasification: A Review of the Current Status of the Technology. **Energies**, v. 2, p. 556–581, 2009.
- KUO, P. C.; WU, W.; CHEN, W. H. Gasification performances of raw and torrefied biomass in a downdraft fixed bed gasifier using thermodynamic analysis. **Fuel**, v. 117, n. PARTB, p. 1231–1241, 2014.
- LAN, W. et al. Biomass gasification-gas turbine combustion for power generation system model based on ASPEN PLUS. **Science of The Total Environment**, v. 628–629, p. 1278–1286, 2018.
- LAN, W. et al. Research on the characteristics of biomass gasification in a fluidized bed. **Journal of the Energy Institute**, v. 92, n. 3, p. 613–620, 2019.
- LEME, M. M. V. et al. Electricity generation from pyrolysis gas produced in charcoal manufacture: Technical and economic analysis. **Journal of Cleaner Production**, v. 194, p. 219–242, 2018.
- LIANG, J.; ZHAO, L.; HOU, W. Solid effect in chemical cleaning treatment of oily sludge. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, p. 38–42, 2017.
- LIANG, Y. et al. Special Focus on Produced Water in Oil and Gas Fields: Origin, Management, and Reinjection Practice. In: YUAN, B.; WOOD, D. (Eds.). . **Formation Damage During Improved Oil Recovery**. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 2018. p. 515–

586.

LIMA, C. DE S. **Pirólise de Borra Oleosa de Petróleo Utilizando Nanomateriais.** [s.l.] Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.

LIMA, T. et al. Oil Recovery From Fuel Oil Storage Tank Sludge Using Biosurfactants. **Journal of Bioremediation and Biodegradation**, v. 02, n. 04, 2011.

LIN, B.; HUANG, Q.; CHI, Y. Co-pyrolysis of oily sludge and rice husk for improving pyrolysis oil quality. **Fuel Processing Technology**, v. 177, n. January, p. 275–282, 2018.

LIU, H. et al. Computational fluid dynamics modeling of biomass gasification in circulating fluidized-bed reactor using the eulerian-eulerian approach. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 52, n. 51, p. 18162–18174, 2013.

LIU, H. **CFD Modeling of Biomass Gasification Using a Circulating Fluidized Bed Reactor.** [s.l.] University of Waterloo, 2014.

LOPEZ-ECHEVERRY, J. S.; REIF-ACHERMAN, S.; ARAUJO-LOPEZ, E. Peng-Robinson equation of state: 40 years through cubics. **Fluid Phase Equilibria**, v. 447, p. 39–71, 2017.

LV, P. et al. Hydrogen-rich gas production from biomass air and oxygen/steam gasification in a downdraft gasifier. **Renewable Energy**, v. 32, n. 13, p. 2173–2185, 2007.

MA, Z. et al. Gasification of Rice Husk in a Downdraft Gasifier: The Effect of Equivalence Ratio on the Gasification Performance, Properties, and Utilization Analysis of Byproducts of Char and Tar. **BioResources**, v. 10, n. 2, p. 2888–2902, 2015.

MAHINPEY, N.; GOMEZ, A. Review of gasification fundamentals and new findings: Reactors, feedstock, and kinetic studies. **Chemical Engineering Science**, v. 148, p. 14–31, 2016.

MALKAMÄK, M. et al. **A High efficiency microturbine concept.** (Euroturbo, Ed.) Proceedings of 11th European Conference on Turbomachinery Fluid dynamics & Thermodynamics. **Anais...**Madrid: Euroturbo, 2015

MANDAL, P. C.; CHOWDHURY, S. Catalytic Gasification of Oil Sludge Wastes from Petroleum Industries for Hydrogen Production. **Advanced Materials Research**, v. 1133, n. 3, p. 557–560, 2016.

MĂRCULESCU, C.; CENUȘĂ, V. E.; ALEXE, F. N. Analysis on using biomass lean syngas in micro gas turbines. **IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science**, v. 40, p. 1–12, 2016.

MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A. et al. Hydrogen production from oil sludge gasification/biomass mixtures and potential use in hydrotreatment processes. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 43, n. 16, p. 7808–7822, 2018.

MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A.; SILVA LORA, E. E.; ESCOBAR PALACIO, J. C. Syngas production from oil sludge gasification and its potential use in power generation systems: An energy and exergy analysis. **Energy**, v. 169, p. 1175–1190, 2019.

MARTÍNEZ, J. D. et al. Syngas production in downdraft biomass gasifiers and its application using internal combustion engines. **Renewable Energy**, v. 38, n. 1, p. 1–9, 2012.

MCKENDRY, P. Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies. **Bioresource Technology**, v. 83, n. 1, p. 55–63, 2002.

MEI, Y.; LIU, R. Effect of temperature of ceramic hot vapor filter in a fluidized bed reactor on chemical composition and structure of bio-oil and reaction mechanism of pine sawdust fast pyrolysis. **Fuel Processing Technology**, v. 161, p. 204–219, 2017.

MENDIBURU, A. Z. et al. Thermochemical equilibrium modeling of a biomass downdraft gasifier: Constrained and unconstrained non-stoichiometric models. **Energy**, v. 71, p. 624–637, 2014a.

MENDIBURU, A. Z. et al. Thermodynamic analysis and comparison of downdraft gasifiers integrated with gas turbine, spark and compression ignition engines for distributed

power generation. **Applied Thermal Engineering**, v. 66, n. 1, p. 290–297, 2014b.

MIKULANDRIĆ, R. et al. Artificial neural network modelling approach for a biomass gasification process in fixed bed gasifiers. **Energy Conversion and Management**, v. 87, p. 1210–1223, 2014.

MILATO, J. V.; FRANÇA, R. J.; MARQUES, M. R. C. Pyrolysis of oil sludge from the offshore petroleum industry: influence of different mesoporous zeolites catalysts to obtain paraffinic products. **Environmental Technology**, p. 1–10, 4 ago. 2019.

MOHAMED ALI, M. S. et al. **Modeling, Design and Simulation of Systems**. [s.l.] Springer Singapore, 2017.

MOHD SALLEH, M. A. et al. Effect of Equivalence Ratio and Particle Size on EFB Char Gasification. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 37, n. 15, p. 1647–1662, 2015.

MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. Process Modeling and Simulation of Gas Processing Plants. In: MOKHATAB, S.; POE, W. A.; MAK, J. Y. (Eds.). . **Handbook of Natural Gas Transmission and Processing**. 4. ed. [s.l.] Gulf Professional Publishing, 2019. p. 579–614.

MOLTÓ, J. et al. Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 167–172, 1 set. 2013.

MONTEIRO, E. et al. Syngas Application to Spark Ignition Engine Working Simulations by Use of Rapid Compression Machine. In: LEJDA, K.; WOŚ, P. (Eds.). . **Internal Combustion Engines**. 1. ed. London: IntechOpen Limited, 2012. p. 1.

MORAN, S. Industrial effluent characterization and treatment objectives. In: MORAN, S. (Ed.). . **An Applied Guide to Water and Effluent Treatment Plant Design**. [s.l.] Butterworth-Heinemann, 2018. p. 221–229.

MUN, T.-Y. et al. Influence of operation conditions and additives on the development of producer gas and tar reduction in air gasification of construction woody wastes using a two-stage gasifier. **Bioresource Technology**, v. 102, n. 14, p. 7196–7203, 2011.

NAGGAR, A Y. EL et al. Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge. **Journal of Petroleum Technology**, v. 1, n. November, p. 10–19, 2010.

NASCIMENTO, F. R. M. **Modelagem de gaseificador co-corrente utilizando diferentes fluidos de gaseificação**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2015.

NÁSNER LOZANO, A. M. et al. Refuse Derived Fuel (RDF) production and gasification in a pilot plant integrated with an Otto cycle ICE through Aspen plus™ modelling: Thermodynamic and economic viability. **Waste Management**, v. 69, p. 187–201, 2017.

NING, S. et al. Hydrogen-rich syngas produced by catalytic steam gasification of corncob char. **Biomass and Bioenergy**, v. 117, p. 131–136, 2018.

NTUA. **Aspen - fluid package selection**. Disponível em: <<https://courses.chemeng.ntua.gr/download/1082>>. Acesso em: 23 abr. 2019.

OVEISI, E. et al. Characterization of Recycled Wood Chips , Syngas Yield , and Tar Formation in an Industrial Updraft Gasifier. 2018.

PAGE, D.; SHAFFER, B.; MCDONELL, V. **Establishing Operating Limits in a Commercial Lean Premixed Combustor Operating on Synthesis Gas Pertaining to Flashback and Blowout**. (ASME, Ed.) Proceedings of the ASME Turbo Expo 2012: Turbine Technical Conference and Exposition. **Anais...**Copenhagen, Denmark: 2012 Disponível em: <<https://doi.org/10.1115/GT2012-69355>>

PANDEY, A. et al. **Recent Advances in Thermochemical Conversion of Biomass**. Boston: Elsevier, 2015.

PÁNEK, P. et al. Pyrolysis of oil sludge with calcium-containing additive. **Journal of**

Analytical and Applied Pyrolysis, v. 108, p. 274–283, 2014.

PATRA, T. K.; SHETH, P. N. Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 583–593, 2015.

PRADHAN, A.; BARENDAR, P.; KUMAR, A. Syngas as An Alternative Fuel Used in Internal Combustion Engines: A Review. **Journal of Pure & Applied Science & Technology**, v. 5, n. 2, p. 51–66, 2015.

PRINS, M. J.; PTASINSKI, K. J.; JANSSEN, F. J. J. G. From coal to biomass gasification: Comparison of thermodynamic efficiency. **Energy**, v. 32, n. 7, p. 1248–1259, 2007.

PUIG-ARNAVAT, M. et al. Artificial neural network models for biomass gasification in fluidized bed gasifiers. **Biomass and Bioenergy**, v. 49, p. 279–289, 2013.

PUIG-ARNAVAT, M.; BRUNO, J. C.; CORONAS, A. Review and analysis of biomass gasification models. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 14, n. 9, p. 2841–2851, 2010.

PUIG-GAMERO, M. et al. Three integrated process simulation using aspen plus®: Pine gasification, syngas cleaning and methanol synthesis. **Energy Conversion and Management**, v. 177, p. 416–427, 2018.

QUOILIN, S. **Sustainable Energy Conversion Through the Use of Organic Rankine Cycles for Waste Heat Recovery and Solar Applications**. [s.l.] University of Liege, 2011.

RABOU, L. P. L. M. et al. Micro Gas Turbine Operation with Biomass Producer Gas and Mixtures of Biomass Producer Gas and Natural Gas. **Energy & Fuels**, v. 22, n. 3, p. 1944–1948, 1 maio 2008.

RAMOS, A. et al. Co-gasification and recent developments on waste-to-energy conversion: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 81, p. 380–398, 2018.

RAMOS, A.; MONTEIRO, E.; ROUBOA, A. Numerical approaches and comprehensive models for gasification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 110, p. 188–206, 2019.

REDDY, M. V. et al. Aerobic remediation of petroleum sludge through soil supplementation: Microbial community analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 197, p. 80–87, 2011.

RINCÓN MARTÍNEZ, J. M.; SILVA LORA, E. E. **Bioenergía: Fuentes, conversión y sustentabilidad**. 1. ed. Bogotá: Red Iberoamericana de aprovechamiento de residuos orgánicos en producción de energía, 2015.

RINGKJØB, H.-K.; HAUGAN, P. M.; SOLBREKKE, I. M. A review of modelling tools for energy and electricity systems with large shares of variable renewables. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 96, p. 440–459, 2018.

ROCHA, J. W. S. et al. Investigation of electrical properties with medium and heavy Brazilian crude oils by electrochemical impedance spectroscopy. **Fuel**, v. 241, p. 42–52, 2019.

ROCHA, M. H. **Avaliação Técnica de Biorrefinarias para a Produção de Biocombustíveis Líquidos e Eletricidade através da Gaseificação de Biomassa**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2015.

RUDRA PAUL, T. et al. Gasification studies of high ash Indian coals using Aspen plus simulation. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

SADRAMELI, S. M. Thermal/catalytic cracking of hydrocarbons for the production of olefins: A state-of-the-art review I: Thermal cracking review. **Fuel**, v. 140, p. 102–115, 2015.

SAFARIAN, S.; UNNÞÓRSSON, R.; RICHTER, C. A review of biomass gasification modelling. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 110, p. 378–391, 2019.

SANKARAN, S.; PANDEY, S.; SUMATHY, K. Experimental investigation on waste heat recovery by refinery oil sludge incineration using fluidised-bed technique. **Journal of Environmental Science and Health, Part A**, v. 33, n. 5, p. 829–845, 1 jul. 1998.

SANSANIWAL, S. K. et al. Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 363–384, 2017.

SANTOS, R. G. et al. An overview of heavy oil properties and its recovery and transportation methods. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 31, n. 3, p. 571–590, 2014.

SARAVANAMUTTOO, H. et al. **Gas turbine theory**. 7. ed. Harlow: Pearson Education Limited, 2017.

SARKAR, D. K. Diesel Power Plant. In: SARKAR, D. (Ed.). **Thermal Power Plant**. [s.l.] Elsevier, 2015. p. 285–314.

SHARMA, T. et al. An Experimental and Theoretical Study of the Gasification of Miscanthus Briquettes in a Double-Stage Downdraft Gasifier: Syngas, Tar, and Biochar Characterization. **Energies**, v. 11, n. 3225, p. 23, 2018.

SIKARWAR, V. S. et al. Progress in biofuel production from gasification. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 61, p. 189–248, 2017.

SIMA, F. et al. Laser thin films deposition and characterization for biomedical applications. In: VILAR, R. (Ed.). **Laser Surface Modification of Biomaterials**. 1. ed. Amsterdam: Woodhead Publishing, 2016. p. 77–125.

SINGH, R. I.; BRINK, A.; HUPA, M. CFD modeling to study fluidized bed combustion and gasification. **Applied Thermal Engineering**, v. 52, n. 2, p. 585–614, 2013.

SOLIDDA ENERGIA. **Sistemas para Geração Termoelétrica e Cogeração**.

SOLIKHAH, M. D. et al. Characterization of Bio-Oil from Fast Pyrolysis of Palm Frond and Empty Fruit Bunch. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, v. 349, n. 1, 2018.

SOUZA, M. B. DE et al. Neural Network Based Modeling and Operational Optimization of Biomass Gasification Processes. **Intech**, p. 297–312, 2012.

SREEDHARAN, V. CFD Analysis of Coal and Heavy Oil Gasification for Syngas Production. 2012.

SUN, P. et al. Estimation of U.S. refinery water consumption and allocation to refinery products. **Fuel**, v. 221, n. July 2017, p. 542–557, 2018.

SUSASTRIAWAN, A. A. P.; SAPTOADI, H.; PURNOMO. Small-scale downdraft gasifiers for biomass gasification: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 76, p. 989–1003, 2017.

TAIWO, E. A.; OTOLORIN, J. A. Oil recovery from petroleum sludge by solvent extraction. **Petroleum Science and Technology**, v. 27, n. 8, p. 836–844, 2009.

TALEBI, G.; GOETHEM, M. W. M. VAN. Synthesis Gas from Waste Plasma Gasification for Fueling Lime Kiln. **Chemical Engineering Science**, v. 37, p. 619–624, 2014.

TAMOŠIŪNAS, A.; JEGUIRIM, M. Char gasification. In: JEGUIRIM, M.; LIMOUSY, L. (Eds.). **Char and Carbon Materials Derived from Biomass**. 1. ed. [s.l.] Elsevier, 2019. p. 187–228.

TAQVI, S. A.; TUFA, L. D.; MUHADIZIR, S. Optimization and Dynamics of Distillation Column Using Aspen Plus®. **Procedia Engineering**, v. 148, p. 978–984, 2016.

TAYLOR, A. Atomic Spectroscopy, Biomedical Applications. In: LINDON, J. C.; TRANTER, G. E.; KOPPENAAL, D. W. (Eds.). **Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry**. 3. ed. Oxford: Academic Press, 2017. p. 76–80.

TEIXEIRA, M. A. et al. Assaí – An energy view on an Amazon residue. **Biomass and Bioenergy**, v. 58, p. 76–86, 2013.

THERMOFLOW. General Purpose Program for design & simulation of gas turbine combined cycles, cogeneration systems, conventional steam plants, renewable energy and other thermal systems. Disponível em: <https://www.thermoflow.com/products_generalpurpose.html>. Acesso em: 29 jan. 2020.

TRAN, K. A. et al. Experimental and computational fluid dynamics investigation of rice husk updraft gasifier with various gasification agents. **Chemical Engineering Transactions**, v. 63, p. 223–228, 2018.

UPADHYAY, D. S. et al. Effect of equivalence ratio on the performance of the downdraft gasifier – An experimental and modelling approach. **Energy**, v. 168, p. 833–846, 2019.

USEPA. **U.S. greenhouse gas inventory report: 1990–2013.** Disponível em: <<https://www.ec.gc.ca/%0Ages-ghg/default.asp?lang=En&n=5B59470C-1>>. Acesso em: 11 nov. 2018.

VAEZI, M. et al. Gasification of heavy fuel oils: A thermochemical equilibrium approach. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 878–885, 2011.

VALDERRAMA RIOS, M. L. et al. Reduction of tar generated during biomass gasification: A review. **Biomass and Bioenergy**, v. 108, p. 345–370, 2018.

VAN HUYNH, C. **Performance characterization of a pilot-scale oxygen enriched-air and steam blown gasification and combustion system.** [s.l.] Iowa State University, 2011.

VENKATA SUNDAR RAO, K.; KURBET, S. N.; KUPPAST, V. V. A Review on Performance of the IC Engine Using Alternative Fuels. **Materials Today: Proceedings**, v. 5, n. 1, Part 1, p. 1989–1996, 2018.

VENTURINI, O. J. et al. **Performance Evaluation of Microturbines Operating With Second-Generation Biofuels.** (ABCM, Ed.) Proceedings of ENCIT 2016. **Anais...** Vitória, ES: ABCM, 2016

VISWANATHAN, B. **Energy Sources: Fundamentals of Chemical Conversion Processes and Applications.** [s.l.: s.n.].

VOZNIUK, O. et al. Spinel Mixed Oxides for Chemical-Loop Reforming: From Solid State to Potential Application. In: ALBONETTI, S.; PERATHONER, S.; QUADRELLI, E. A. (Eds.). **Horizons in Sustainable Industrial Chemistry and Catalysis.** [s.l.] Elsevier, 2019. v. 178p. 281–302.

WATANABE, H. et al. Modelling and simulation for extra heavy oil gasification on entrained flow gasifier. **Proceedings of the 2002 International Joint Power Generation Conference**, p. 667–674, 2002.

WATSON, J. et al. Gasification of biowaste: A critical review and outlooks. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 83, p. 1–17, 2018.

WIDJAYA, E. R. et al. Gasification of non-woody biomass: A literature review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 89, p. 184–193, 2018.

WILSON, D. G. **Regenerative Heat Exchangers for Microturbines and an Improved Type.** (ASME, Ed.) Proceedings of the ASME Turbo Expo 2003. **Anais...** Atlanta, Georgia: ASME, 16 jun. 2003 Disponível em: <<https://doi.org/10.1115/GT2003-38871>>

WOOLCOCK, P. J.; BROWN, R. C. A review of cleaning technologies for biomass-derived syngas. **Biomass and Bioenergy**, v. 52, p. 54–84, 2013.

WRIGHT, C. **Fundamentals of Oil & Gas Accounting.** 6th. ed. Tulsa, Oklahoma: [s.n.].

WU, K.-T. et al. Study of syngas co-firing and reburning in a coal fired boiler. **Fuel**, v. 83, n. 14, p. 1991–2000, 2004.

WYATT ENTERPRISES. **GateCycle.** Disponível em: <<http://www.wyattllc.com/GateCycle/GateCycle.html>>. Acesso em: 15 dez. 2019.

XU, N. et al. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. **Journal of Hazardous Materials**, v. 171, n. 1–3, p. 914–917, 2009.

XU, X.; CHEN, Y. Air emissions from the oil and natural gas industry. **International Journal of Environmental Studies**, v. 73, n. 3, p. 422–436, 2016.

YAHAYA, A. Z. et al. Effect of particle size and temperature on gasification performance of coconut and palm kernel shells in downdraft fixed-bed reactor. **Energy**, v. 175, p. 931–940, 2019.

YAN, P. et al. Oil recovery from refinery oily sludge using a rhamnolipid biosurfactant-producing *Pseudomonas*. **Bioresource Technology**, v. 116, p. 24–28, 2012.

YANG, H.; CHEN, H. Biomass gasification for synthetic liquid fuel production. In: LUQUE, R.; SPEIGHT, J. G. (Eds.). **Woodhead Publishing Series in Energy**. [s.l.] Woodhead Publishing, 2015. p. 241–275.

YANG, P. et al. Recent development in pyrolytic catalysts of oil sludge. **Petroleum Science and Technology**, v. 36, n. 7, p. 520–524, 3 abr. 2018.

YANG, X. et al. Aspen plus simulation of heavy oil gasification in a fluidized bed gasifier. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, n. 17–18, p. 1530–1533, 2016.

YANG, X.; TAN, W.; BU, Y. Demulsification of Asphaltenes and Resins Stabilized Emulsions via the Freeze / Thaw Method. **Energy & Fuels**, v. 23, n. 12, p. 481–486, 2009.

YUE, X.-G. et al. A kinetic model for gasification of heavy oil with in situ CO₂ capture. **Petroleum Science and Technology**, v. 34, n. 22, p. 1833–1836, 2016.

ZHANG, J. et al. Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw. **Journal of Hazardous Materials**, v. 203–204, p. 195–203, 2012.

ZHANG, J. et al. Application of Ultrasound and Fenton's Reaction Process for the Treatment of Oily Sludge. **Procedia Environmental Sciences**, v. 18, p. 686–693, 2013.

ZHOU, L.; JIANG, X.; LIU, J. Characteristics of oily sludge combustion in circulating fluidized beds. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, n. 1, p. 175–179, 2009.

ZHU, P.; SARAVANAMUTTOO, H. I. H. Simulation of an Advanced Twin-Spool Industrial Gas Turbine. **Journal of Engineering for Gas Turbines and Power**, v. 114, n. 2, p. 180–185, 1 abr. 1992.

ZUBAIDY, E. A. H.; ABOUELNASR, D. M. Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. **Process Safety and Environmental Protection**, v. 88, n. 5, p. 318–326, 2010.

ZUO, P.; QU, S.; SHEN, W. Asphaltenes: Separations, structural analysis and applications. **Journal of Energy Chemistry**, v. 34, p. 186–207, 2019.

Anexo A - Publicações decorrentes da dissertação

- **Congresso Ibero-americano:** XIV Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica (CIBIM). Ano: 2019. Título: Modeling of syngas production from oily sludge gasification using Aspen Plus® software. **(Resumo publicado em anais).**
- **Congresso Internacional:** 25th International Congress of Mechanical Engineering (COBEM). Ano: 2019. Título: Characterization of oily sludge and computational simulation of its gasification. **(Publicado).**

Anexo B - Publicações decorrentes do mestrado

- **Revista:** Journal of Cleaner Production. Qualis Capes: A1. Ano: 2019. Título: Thermodynamic and environmental assessment of different scenarios for the insertion of pyrolysis technology in palm oil biorefineries. **(Publicado)**.
- **Revista:** Research, Society and Development Qualis Capes: B4. Ano: 2019. Título: Avaliação econômica e do potencial energético do biogás de aterro em Campinas - SP. **(Publicado)**.
- **Congresso Ibero-americano:** XIV Congreso Iberoamericano de Ingeniería Mecánica (CIBIM). Ano: 2019. Título: Methodology for the selection of technologies for electricity generation based on biomass thermochemical conversion in small, medium and industrial scale. **(Resumo publicado em anais)**.
- **Congresso Internacional:** 25th International Congress of Mechanical Engineering (COBEM). Ano: 2019. Título: Gaseificação de biomassa residual: avaliação de reatores de um e dois estágios utilizando dinâmica de fluidos computacional-CFD. **(Resumo publicado em anais)**.
- **Capítulo de livro:** Estudo preliminar para o dimensionamento de um aerogerador eólico para o município de Presidente Kennedy no estado do Espírito Santo, Brasil. Ano: 2020. Editora: Atena. **(Publicado)**.