



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ-UNIFEI
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

**Avaliação termodinâmica de alternativas de tratamento de
resíduos de borra de petróleo a partir da gaseificação**

Aldemar Martínez González

Itajubá, maio de 2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ-UNIFEI
INSTITUTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
MECÂNICA**

Aldemar Martínez González

**Avaliação termodinâmica de alternativas de tratamento de
resíduos de borra de petróleo a partir da gaseificação**

Tese submetida ao programa de Pós-Graduação em
Engenharia Mecânica como parte dos requisitos para a
obtenção do Título de Doutor em Engenharia Mecânica

Área de Concentração:
Térmica, Fluidos e Máquinas de Fluxo

Orientador: Prof. Dr. Electo Eduardo Silva Lora
Co-orientador: Prof. Dr. Jose Carlos Escobar Palácio

Maio de 2019
Itajubá, MG – Brasil

Dedicatória

Este trabalho é dedicado a minha esposa Lu e minha filha Cami, por alimentar cada dia a nossa inquebrantável vontade de superar obstáculos. A minha mãe, pai, irmão, sobrinhas e demais familiares. A todos os colegas e amigos... ¡Gracias Totales!

Agradecimentos

Agradeço à CAPES, ao CNPq e à FAPEMIG, através dos seus programas de bolsas de estudo pelo apoio financeiro.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Electo Silva Lora, e ao meu co-orientador Prof. Dr. José Carlos Escobar Palacio, pelas orientações, sugestões e amizade.

Agradeço à banca examinadora pela participação na avaliação deste trabalho, pelas oportunas correções e valiosas sugestões. Aos professores e colegas, por ensinar-me quanto mais longa é a noite, mais próximo fica o dia.

Epígrafe

“A utopia está no horizonte. Caminho dois passos, ela se afasta dois, enquanto o horizonte se aparta dez passos. Então, ¿Para que serve a utopia? Para isso mesmo, serve para avançar...”

Eduardo Galeano

Resumo

MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A. (2018), *Avaliação termodinâmica de alternativas de tratamento de resíduos de borra de petróleo a partir da gaseificação*, Itajubá, 214 p. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica. Área de concentração: Térmica, Fluidos e Máquinas de Fluxo) – Instituto de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Itajubá.

Este trabalho apresenta o estudo da gaseificação de borra oleosa (BO) de petróleo derivada do processo de refino de petróleo. O processo de gaseificação foi modelado mediante o software Aspen-Hysys® (v.8.6), a fim de avaliar a produção de gás de síntese rico em H_2 e seu potencial uso em processos de conversão termoquímica. Assim, foram considerados cinco casos de estudo para valorizar os resíduos do BO de petróleo, os quais incluem a produção de hidrogênio a partir da reforma do gás de síntese e seu potencial uso no processo de hidrodessulfurização do óleo diesel (Caso 1), produção de combustíveis líquidos sintéticos (Caso 2), geração de energia elétrica (Caso 3), produção de amônia (Caso 4) e metanol (Caso 5), principalmente. A simulação do processo de gaseificação de BO baseia-se em modelos cinéticos para a velocidade de reação química dos principais compostos da BO. Também, foram utilizadas misturas ar e vapor superaquecido como agentes de gaseificação, visando sua influência na temperatura de gaseificação, rendimento do gás, composição química e conteúdo energético do gás, produção específica de cinzas e eficiência de gaseificação a quente e frio. Os resultados da simulação mostraram que a conversão termoquímica da BO de petróleo requer de uma temperatura de operação do gaseificador acima de $1300^{\circ}C$, a fim de garantir uma alta conversão ($> 90\%$) dos hidrocarbonetos presentes. O requerimento de energia térmica para a gaseificação foi estimado entre 0,80 e 1,25 kWh/kg BO, considerando uma razão de equivalência (ER) e uma razão vapor/borra (SB) entre 0,25-0,37 e 0,20-1,50 kg de vapor/kg BO, respectivamente. O índice específico de gás síntese obtido variou na faixa de 2,14-3,34 Nm^3/kg BO, com uma composição molar de H_2 em torno de 10-25%, o que por sua vez indica uma produção específica de hidrogênio na faixa de 0,21-0,84 $Nm^3 H_2/kg$ BO gaseificado. Entretanto, o poder calorífico inferior do gás produzido (PCI) variou na faixa de 7,0 e 11,1 MJ/ Nm^3 , enquanto a produção de cinzas oscilou entre 0,10 e 0,17 kg/kg BO. Para o Caso 1, observou-se que uma produção potencial de H_2 em torno de 1,87 Nm^3/kg BO poderia ser obtida conforme o gás de síntese é reformado, indicando que aproximadamente 28% do H_2 total requerido no processo de hidrodessulfurização do óleo diesel pode ser substituído pelo H_2 derivado do processo de gaseificação de resíduos de BO de petróleo. Para os Casos 2 e 3, uma produção específica de combustíveis líquidos sintéticos e um índice de geração de eletricidade em torno de 0,48 L/kg BO e 1,54 kWh/kg BO foram obtidos, respectivamente. Com relação, aos Casos 4 e 5, uma produção de amônia e metanol sintético de aproximadamente 1,41 L NH_3/kg BO e 1,61 L CH_3OH/kg BO foi calculada, respectivamente. Finalmente, os casos de estudo analisados em este trabalho representam cinco alternativas tecnológicas promissoras para o tratamento e gestão ambiental dos resíduos BO procedentes do refino de petróleo e sua valorização energética antes da disposição final.

Palavras-chave:

Borra de Petróleo, Gaseificação, Gás de Síntese, Hidrogênio, Óleo Diesel, Hidrodessulfurização.

Abstract

MARTÍNEZ GONZÁLEZ, A. (2018), *Thermodynamic assessment for treatment alternatives of oil sludge waste through gasification*, Itajubá, 214 p. PhD. Thesis (Doctorate in Mechanical Engineering concentration area: Thermal, Fluids and Flow Machines) - Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá.

In this study, gasification of oil sludge (OS) from crude oil refinery process has been investigated. Gasification process was simulated by Aspen-Hysys® (v.8.6) tools to evaluate the possibilities of hydrogen-enriched syngas production and its potential use in thermochemical conversion process. Five cases of study were evaluated in order to valorize OS wastes from oil refining. These cases include hydrogen production from syngas reforming and its potential use in the diesel oil hydrodesulphurization process (Case 1), synthetic liquid fuels production (Case 2), power electric generation (Case 3), ammonia (Case 4) and methanol (Case 5) production. Simulation of OS gasification process was carried out considering a kinetic model for main chemical reaction rate, according to OS compounds. Air and superheated steam mixtures were used as gasifying agents and its influence over gasification temperature, gas yield, chemical composition and heating value of gas, ash specific production, hot and cold gasification efficiencies were evaluated. Results from simulation work showed that OS thermochemical conversion require an operational temperature of gasifier above 1300 °C in order to ensure high conversion (> 90%) of heavy hydrocarbons content in OS waste. Thermal energy requirement for gasification was estimated between 0,80 and 1,25 kWh/kg OS, considering equivalence ratio (ER) and steam/oil sludge (SOS) ratio between 0,25-0,37 and 0,20-1,50 kg steam/kg OS, respectively. Specific gas yield from OS gasification between 2,14 and 3,34 Nm³/kg OS is expected, with hydrogen molar composition of about 10-25,0 mol%, indicating that a specific hydrogen production in the range of 0,21-0,84 Nm³ H₂/kg OS gasified could be obtained as syngas reforming is reformed. Furthermore, a lower heating value (LHV) of produced gas in the range of 7,0-11,1 MJ/Nm³ was achieved, while ash production ranged between 0,10 and 0,17 kg ash/kg OS. For Case 1, hydrogen potential production was found to be 1,87 Nm³/kg OS, indicating that 28% of total hydrogen required for diesel oil hydrodesulphurization process could be replaced by hydrogen from OS gasification. For Case 2 and Case 3, a specific production of synthetic liquid fuels and electricity index close to 0,48 L/kg OS and 1,54 kWh/kg OS were calculated, respectively. Likewise, for Case 4 and Case 5, simulation results showed a synthetic ammonia and methanol production of about 1,41 L NH₃/kg OS and 1,61 L CH₃OH/kg OS, respectively. Finally, the five cases analyzed in this work represent promising technological alternatives to treatment and environmental management of OS wastes from crude oil refinery and its energetic added value before final disposal.

Keywords:

Oil sludge, Gasification, Syngas, Hydrogen, Diesel Oil, Hydrodesulphurization.

Lista de Figuras

Figura 1.1 - Fluxograma da metodologia de trabalho para o desenvolvimento da pesquisa....	20
Figura 2.1 - Capacidades de refino nos principais países e regiões do mundo [14].....	22
Figura 2.2 - Estimativa da produção diária de BO de petróleo em alguns países [15].....	23
Figura 2.3 - Principais métodos usados para o tratamento da BO de petróleo [6], [8].	27
Figura 3.1 - Estratégia de simulação do processo de gaseificação de BO de petróleo.....	56
Figura 3.2 - Simulação da produção de BO de petróleo.....	57
Figura 3.3 - Capacidade nominal de refino de petróleo das refinarias no Brasil [15].....	58
Figura 3.4 - Simulação dos agentes de gaseificação e alimentação da BO de petróleo.	62
Figura 3.5 - Simulação do gaseificador de BO de petróleo.....	66
Figura 3.6 - Algoritmo do modelo de simulação da gaseificação de BO de petróleo.....	69
Figura 4.1 - Conversão termoquímica da BO de petróleo (ER: 0,3 e SB: 0,5 kg/kg BO).....	76
Figura 4.2 - Requerimento de energia específica no processo de gaseificação de BO.	77
Figura 4.3 - Relação da temperatura de gaseificação e a razão de equivalência (ER).	78
Figura 4.4 - Relação concentração se H_2 no gás produzido e a razão de equivalência (ER). ..	79
Figura 4.5 – Relação índice de produção de gás de síntese e a razão de equivalência (ER)....	80
Figura 4.6 - Relação do PCI do gás de síntese produzido e a razão de equivalência (ER).	81
Figura 4.7 - Comportamento da eficiência a frio da gaseificação de BO e a razão ER.	83
Figura 4.8 - Comportamento da eficiência a quente da gaseificação de BO e a razão ER.	83
Figura 4.9 - Comportamento da temperatura do gás síntese e a razão de equivalência (ER). .	84
Figura 4.10 - Conversão da reação de Shift na zona de redução e a razão ER.	85
Figura 4.11 - Relação da produção específica de cinzas e a razão de equivalência (ER).	86
Figura 4.12 - Comportamento da temperatura na zona de oxidação/redução do gaseificador. 87	
Figura 4.13 - Perfil da concentração molar do gás de síntese em função da temperatura.....	88
Figura 4.14 - Perfil da concentração molar do gás de síntese em função da pressão.....	89
Figura 4.15 - Conversão da BO em função do comprimento do gaseificador.	90
Figura 5.1 - Tratamento dos resíduos de BO na indústria de refino de petróleo.....	91
Figura 5.2 - Casos de estudo propostos para o tratamento dos resíduos de BO.....	92
Figura 5.3 - Esquema de produção e uso de H_2 a partir da gaseificação de BO – Caso 1.	93
Figura 5.4 - Simulação do processo de reforma do gás de síntese.	94
Figura 5.5 - Simulação do processo de reforma do gás natural.....	97
Figura 5.6 - Simulação do processo de hidrotratamento de óleo diesel.	99
Figura 5.7 - Reforma do CO no reator de Shift e [CO] final para diferentes razões SG.....	101
Figura 5.8 - Composição molar do H_2 e CO no gás reformado para diferentes razões SG....	102
Figura 5.9 - Diagrama de <i>Sankey</i> na produção de hidrogênio a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo.....	103
Figura 5.10 - Consumo de H_2 na hidrodessulfurização e [S] final no diesel tratado.	104
Figura 5.11 - Distribuição das fontes de hidrogênio no hidrotratamento do óleo diesel.....	106
Figura 5.12 - Conversão da reação de hidrodessulfurização a longo do reator.....	106
Figura 5.13 - Esquema de produção de combustíveis líquidos sintéticos – Caso 2.	107
Figura 5.14 - Simulação do processo de produção de combustíveis líquidos sintéticos.	108
Figura 5.15 - Reação de conversão da síntese de Fischer-Tropsch em função da pressão. ...	111
Figura 5.16 - Produção específica de nafta em função da pressão do reator.....	111
Figura 5.17 - Conversão da reação de síntese Fischer-Tropsch ao longo do reator.	112

Figura 5.18 - Diagrama de <i>Sankey</i> da produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo.	113
Figura 5.19 - Esquema de produção de energia elétrica – Caso 3.	114
Figura 5.20 - Simulação do processo de limpeza do gás de síntese.	115
Figura 5.21 - Diagrama de pressão e volume no MCI a gás.	117
Figura 5.22 - Simulação do sistema de geração de elétrica.	118
Figura 5.23 - Influência da eficiência elétrica do MCI na potência gerada e consumo de gás.	120
Figura 5.24 - Influência da eficiência elétrica do MCI na potência gerada e consumo de ar.	121
Figura 5.25 - Influência da eficiência do MCI no índice de geração elétrico.	122
Figura 5.26 - Diagrama de <i>Sankey</i> da geração de energia elétrica a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo.	123
Figura 5.27 - Esquema de produção de amônia a partir da gaseificação da BO – Caso 4.	124
Figura 5.28 - Simulação do processo de reforma do gás de síntese.	125
Figura 5.29 - Simulação do sistema de produção de amônia sintética.	127
Figura 5.30 - Conversão da reação de síntese de amônia em função da temperatura.	130
Figura 5.31 - Conversão da reação de síntese de amônia em função da pressão.	130
Figura 5.32 - Produção específica de amônia em função da pressão do separador <i>flash</i>	131
Figura 5.33 - Conversão no reator de síntese de amônia em função de seu comprimento.	132
Figura 5.34 - Diagrama de <i>Sankey</i> da produção de amônia sintética a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo.	133
Figura 5.35 - Esquema de produção de metanol a partir da gaseificação da BO – Caso 5.	134
Figura 5.36 - Simulação do sistema de produção de metanol sintético.	135
Figura 5.37 - Conversão da reação de síntese de metanol em função da razão molar.	138
Figura 5.38 - Produção específica de metanol em função da razão molar.	139
Figura 5.39 - Conversão da reator de síntese de metanol em função do seu comprimento.	139
Figura 5.40 - Diagrama de <i>Sankey</i> na produção de metanol sintético a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo.	141
Figura 5.41 - Índice de produção específica para cada caso de estudo analisado.	142
Figura 5.42 - Índice energético para cada caso de estudo analisado.	143
Figura 5.43 - Índice de produção de hidrogênio para diferentes matérias primas.	143
Figura 5.44 - Eficiência energética dos casos de estudo.	146

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 - Análise elementar da fração orgânica de BO de petróleo [19].....	25
Tabela 2.2 - Análise elementar da fração inorgânica de BO de petróleo [19].	25
Tabela 2.3 - Resumo e comparação das principais tecnologias para o tratamento de resíduos de BO de petróleo [8].	50
Tabela 3.1 - Produtos derivados do refino de petróleo no Brasil [15].	59
Tabela 3.2 - Produtos refinados unificados e rendimentos mássicos do processo de refino.	59
Tabela 3.3 - Componentes modelos dos produtos refinados unificados.	60
Tabela 3.4 - Componentes modelos dos resíduos de BO de petróleo.	60
Tabela 3.5 - Componentes modelos do petróleo a ser refinado.....	61
Tabela 3.6 - Cálculo da razão mássica estequiométrica de ar/BO (AB _{st}).....	64
Tabela 3.7 - Reações químicas consideradas na simulação da gaseificação de BO.....	70
Tabela 3.8 - Parâmetros cinéticos das principais reações químicas da gaseificação de BO. ...	71
Tabela 3.9 - Condições de operação para a validação do modelo simulação proposto.....	73
Tabela 3.10 - Comparativo entre os resultados obtidos na simulação e referências.	73
Tabela 3.11 - Porcentagens de erro entre o modelo de simulação e as referências.....	74
Tabela 5.1 - Composição química do gás de síntese após tratamento.....	116
Tabela 5.2 - Parâmetros cinéticos da síntese de metanol e Shift reversível [147]	137
Tabela 5.3 - Comparativo de índices de produção de combustíveis líquidos [124].....	144

Lista de Símbolos

BOS	Razão biomassa/borra de petróleo
BTX	Benzeno Tolueno Xileno
ER	Razão de equivalência de ar
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior
HDT	Hidrotratamento
BOS	Razão biomassa/borra de petróleo
BO	Borra oleosa de petróleo
PAH	Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos
SARA	Análise de saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos
SB	Razão vapor/borra de petróleo
SG	Razão vapor/gás de síntese
TPH	Hidrocarbonetos totais de petróleo
WGS	Reação de de Shift
r_i :	Velocidade de reação química para a espécie (i) ($\text{mol/m}^3\text{-s}$)
A_i :	Fator pre-exponencial da equação de Arrhenius (1/s)
E_{ai} :	Energia de ativação (kJ/kmol)
R:	Constante dos gases ideais (8.3145 kJ/kmol-K)
T:	Temperatura absoluta (K)
$[C_xH_y]$	Concentração molar de hidrocarbonetos (mol/m^3)
$[H_2]$:	Concentração molar de hidrogênio (mol/m^3)
$[O_2]$:	Concentração molar de oxigênio (mol/m^3)
$[H_2O]$:	Concentração molar do vapor de água (mol/m^3)
$[CO_2]$:	Concentração molar do dióxido de carbono (kmol/m^3)
$[C_{12}H_8S]$:	Concentração de dibenzotiofeno (ppm)
α :	Ordem da reação com relação aos hidrocarbonetos (-)
β :	Ordem da reação com relação ao hidrogênio (-)
γ :	Ordem da reação com relação ao oxigênio (-)
δ :	Ordem da reação com relação ao vapor de água (-)
ε :	Ordem da reação com relação ao dióxido de carbono (-)
a:	Coeficiente de intensidade da temperatura na cinética química

Sumário

CAPITULO I	15
1 Proposta de Tese.....	15
1.1 Descrição do problema e justificativa do trabalho.....	15
1.2 Relevância do trabalho.....	17
1.3 Objetivos geral e específico	18
1.3.1 Objetivo geral	18
1.3.2 Objetivos específicos	18
1.4 Metodologia de trabalho e atividades planejadas	19
CAPITULO II.....	21
2 Revisão Bibliográfica	21
2.1 Produção da borra de petróleo	21
2.2 Definição e características físico-químicas da borra de petróleo.....	23
2.3 Sistemas de tratamento da borra de petróleo	25
2.3.1 Tratamento por extração com solvente.....	27
2.3.2 Tratamento por flotação com espuma	29
2.3.3 Tratamento por centrifugação.....	30
2.3.4 Tratamentos com surfactantes	31
2.3.5 Tratamentos de irradiação com micro-ondas.....	33
2.3.6 Tratamentos de irradiação com ultrassom	34
2.3.7 Tratamentos biológicos	36
2.3.8 Tratamento por pirólise	37
2.4 Gaseificação.....	40
2.4.1 Gaseificação de biomassa.....	40
2.4.2 Gaseificação de bio-óleo de pirólise, óleo lubrificante e coque de areias betuminosas	42
2.4.3 Gaseificação de petróleo cru.....	44
CAPITULO III	53
3 Simulação da Gaseificação da Borra de Petróleo.....	53
3.1 <i>Software</i> de simulação - Descrição e características	53
3.1.1 Características do software Aspen HYSYS®	54
3.1.2 Seleção do modelo de propriedades termodinâmicas.....	55
3.2 Estratégia de simulação - Produção de BO de petróleo.....	56

3.2.1	Capacidade de refino de petróleo e principais derivados	57
3.2.2	Seleção dos componentes modelo das correntes envolvidas	59
3.3	Estratégia de simulação - Agentes de gaseificação e BO	61
3.3.1	Simulação - Alimentação dos resíduos de BO	62
3.3.2	Simulação - Alimentação dos agentes de gaseificação	63
3.4	Estratégia de simulação - Gaseificador de BO	65
3.4.1	Simulação - Zona de oxidação.....	66
3.4.2	Simulação – Zona de pirólise-gaseificação	67
3.4.3	Simulação – Zona de gaseificação do <i>char</i> /coque.....	67
3.4.4	Simulação – Zona de redução.....	68
3.4.5	Reações químicas e parâmetros cinéticos da gaseificação de BO.....	70
3.5	Validação do modelo de simulação de gaseificação de BO	72
CAPITULO IV.....		75
4	Análise de Parâmetros de Desempenho da Gaseificação de Borra de Petróleo	75
4.1	Influência da temperatura de gaseificação na conversão termoquímica da BO de petróleo	75
4.2	Influência dos agentes de gaseificação nos requerimentos de energia no processo de gaseificação de BO de petróleo.....	76
4.3	Influência dos agentes de gaseificação na temperatura de gaseificação de BO de petróleo	78
4.4	Influência dos agentes de gaseificação no teor de hidrogênio e no índice de gás produzido	79
4.5	Influência dos agentes de gaseificação no poder calorífico do gás produzido	80
4.6	Influência dos agentes de gaseificação na eficiência de gaseificação de BO de petróleo	81
4.7	Influência dos agentes de gaseificação na temperatura do gás produzido.....	84
4.8	Influência dos agentes de gaseificação na produção específica de cinzas.....	85
4.9	Condições de operação da gaseificação de BO de petróleo.....	87
CAPITULO V		91
5	Valorização Energética da Borra de Petróleo	91
5.1	Produção de Hidrogênio: Caso 1.	93
5.1.1	Estratégia de simulação - Reforma do gás de síntese	94
5.1.2	Estratégia de simulação – Reforma do gás natural.....	96
5.1.3	Estratégia de simulação - Hidrotratamento	99
5.1.4	Resultados da simulação – Produção de hidrogênio	101
5.1.5	Influência da razão vapor/gás (SG) na substituição de hidrogênio	104

5.2	Produção de Combustíveis Líquidos Sintéticos: Caso 2.....	107
5.2.1	Estratégia de simulação - Combustíveis líquidos sintéticos.....	108
5.2.2	Resultados da simulação – Combustíveis líquidos sintéticos.....	110
5.3	Geração de Energia Elétrica: Caso 3.	114
5.3.1	Estratégia de simulação – Sistema de limpeza do gás de síntese	115
5.3.2	Estratégia de simulação – Geração de energia elétrica.....	116
5.3.3	Resultados da simulação – Geração de energia elétrica	120
5.4	Produção de Amônia Sintética: Caso 4.....	124
5.4.1	Estratégia de simulação – Reforma do gás de síntese	125
5.4.2	Estratégia de simulação - Produção de amônia sintética.....	126
5.4.3	Resultados da Simulação – Produção de amônia sintética	129
5.5	Produção de Metanol: Caso 5.	134
5.5.1	Estratégia de simulação – Produção de metanol	135
5.5.2	Resultados da Simulação – Produção de metanol	138
5.6	Comparativo dos Casos de Estudo – Valorização Energética	142
CAPITULO VI.....		147
6	Conclusões e Recomendações.....	147
6.1	Conclusões do trabalho	147
6.2	Recomendações para trabalhos futuros.....	150
APÊNDICE A - Simulação da produção de resíduos de BO		152
APÊNDICE B - Simulação do sistema de alimentação.....		154
APÊNDICE C - Simulação do gaseificador de BO		157
APÊNDICE D - Simulação da reforma do gás de síntese		161
APÊNDICE E - Simulação da reforma do gás natural		166
APÊNDICE F - Simulação do hidrotratamento de óleo diesel.....		171
APÊNDICE G - Simulação da produção de combustíveis líquidos sintéticos		176
APÊNDICE H - Simulação da geração de energia elétrica		182
APÊNDICE I - Simulação da produção de amônia		186
APÊNDICE J - Simulação da produção de metanol.....		194
7	BIBLIOGRAFIA.....	203
ANEXO A – Produção de hidrogênio a partir da gaseificação de misturas de BO petróleo/biomassa		213
ANEXO B – Análise exegético da gaseificação de BO de petróleo e geração de energia elétrica.....		214

CAPITULO I

1 Proposta de Tese

1.1 Descrição do problema e justificativa do trabalho

A indústria do petróleo no mundo gera uma quantidade considerável de borra oleosa (BO) de petróleo acima de 1,0 milhão de toneladas anuais, que é produzida durante as etapas de exploração, produção, transporte, armazenamento e refino do petróleo [1]. Ao longo da cadeia produtiva do petróleo, formam-se diversos tipos de resíduos oleosos com características físico-químicas diferentes. No caso particular do processo de refino, o petróleo é armazenado temporariamente em tanques antes de sua conversão, onde se observa uma alta tendência à separação de hidrocarbonetos de diferentes densidades, sendo que os mais pesados tendem a se juntar com as partículas sólidas e a água livre presente no petróleo [2]. Esta mistura de sólidos na fase óleo-água constitui a denominada BO de petróleo, a qual se deposita no fundo do tanque de armazenamento, sendo retirada durante as operações de limpeza e posteriormente misturada com outras correntes residuais da refinaria para seu tratamento e disposição final [3]. Deste modo, os resíduos de BO derivados do refino do petróleo cada dia cobram maior relevância, principalmente por serem considerados perigosos, com evidentes impactos no meio ambiente e na saúde humana, particularmente quando são dispostos diretamente no ambiente sem tratamento prévio [4]. Desta forma, qualquer que seja a origem da BO de petróleo, é necessário um tratamento adequado antes de sua disposição final, a fim de mitigar os impactos ambientais [5].

De acordo com Da Silva, Alves e De França [6], o significativo teor de hidrocarbonetos pesados presentes nos resíduos oleosos (hidrocarbonetos saturados e aromáticos) origina um crescente interesse para o processo de seu refino. A recuperação das frações orgânicas contidas nos resíduos de BO a partir de tecnologias como a extração com solvente, constitui uma fonte adicional de matéria prima para a produção de combustíveis petroquímicos, permitido por sua vez reduzir o volume de BO para seu tratamento e disposição final. No entanto, a elevada concentração de água e a formação de emulsões estáveis, dificultam o

processo de extração e/ou recuperação de hidrocarbonetos, bem como seu tratamento de biodegradação [7].

Sob outra perspectiva, na maioria das refinarias de petróleo do mundo os resíduos de BO são dispostos diretamente em aterros sem qualquer tratamento, incinerados, destinados aos fornos de clínquerização na indústria de cimento ou como material aditivo na indústria de cerâmica [6], [8]. A disposição direta dos resíduos BO de petróleo em sistemas abertos (aterros ou lixões a céu aberto) é uma das alternativas de tratamento mais simples e econômica em termos de logística e custos de manutenção, entretanto gera uma quantidade significativa de poluentes, ocasionando grandes impactos no meio ambiente e na saúde humana, razão pela qual muitos países têm proibido as práticas de disposição final deste resíduo sem tratamento prévio [9].

Isto conduz à busca de tratamentos alternativos ambientalmente amigáveis e sustentáveis, visando à gestão adequada e valorização energética e/ou econômica dos resíduos oleosos procedentes da indústria de refino de petróleo. Diversos sistemas de tratamento de caráter físico-químico, térmico e biológico para os resíduos de BO de petróleo têm sido estudados em escala laboratorial, porém, poucos deles são aplicados em escala industrial. Os métodos de tratamento físico-químicos de BO geralmente operam a baixas temperaturas e são orientados à recuperação das frações orgânicas contidas nestes. Estes métodos apresentam alta eficiência em escala laboratorial, mas existem dificuldades para sua aplicação a nível industrial em termos de custos de investimento, operação e manutenção [10].

Alguns métodos de biorremediação¹ tais como os sistemas *landfarming*, compostagem ou biolodos, constituem outra possível alternativa para o tratamento direto dos resíduos de BO de petróleo. Os custos de operação deles são considerados relativamente menores que os custos dos métodos físico-químicos, porém, os tempos de degradação dos hidrocarbonetos e demais frações orgânicas pesadas são prolongados, com rendimentos de operação baixos. Da mesma forma, os métodos térmicos como a incineração, que operam em altas temperaturas, são direcionados ao tratamento direto dos resíduos de BO de petróleo sem prévia recuperação dos

¹ É um processo pelo qual organismos vivos tais como, microrganismos, fungos, plantas, algas ou suas enzimas são utilizados para reduzir ou remover (remediar) contaminações no ambiente. Utilizando processos biodegradáveis para o tratamento de resíduos, este processo é capaz de regenerar o equilíbrio do ecossistema original.

hidrocarbonetos e/ou aproveitamento energético dos resíduos oleosos, com uma emissão considerável de poluentes gasosos após tratamento [11], [6], [8].

O presente trabalho propõe o estudo da conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo mediante a gaseificação, visando à produção de um gás de síntese rico em H_2 , CO e CH_4 , principalmente. Posteriormente, o gás de síntese produzido será destinado à produção de hidrogênio, combustíveis líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch, geração de energia elétrica, síntese de amônia e metanol. O estudo da gaseificação da BO de petróleo permitirá estabelecer possíveis rotas para a valorização energética destes resíduos, mediante a obtenção de produtos e/ou matérias primas de maior valor agregado. Desta forma, propõe-se um esquema integral mais adequado para a gestão ambiental e energética da BO em contraste com os atuais tratamentos aplicados na indústria de refino de petróleo.

1.2 Relevância do trabalho

- A proposta de alternativas de tratamento da BO de petróleo diferentes da incineração, onde uma alta concentração de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH, do inglês) tornam-se críticos para o meio ambiente e a saúde humana.
- A proposta de fontes complementares ao gás natural e processos termoquímicos de conversão, diferentes aos convencionalmente utilizados para a produção de hidrogênio (reforma catalítica com vapor do gás natural).
- A possível substituição parcial do H_2 convencional pelo H_2 derivado da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo no processo de hidrodessulfurização de óleo diesel, contribuindo no desempenho ambiental e energético da refinaria de petróleo.
- O potencial uso do gás de síntese para a produção de: combustíveis líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch, ademais de energia elétrica, amônia e metanol, principalmente.
- A proposta de um sistema alternativo para a gestão ambiental integral dos resíduos de BO de petróleo antes de sua disposição final, incluindo a valorização energética dos mesmos.

1.3 Objetivos geral e específico

1.3.1 Objetivo geral

Avaliação dos aspectos termodinâmicos associados à gaseificação dos resíduos de BO procedentes da indústria de refino de petróleo, a fim de obter um gás de síntese propício para a produção de hidrogênio e seu potencial uso em processos de hidrodessulfurização de óleo diesel com alto teor de enxofre. Assim como para a obtenção de combustíveis líquidos sintéticos, geração de eletricidade e/ou produção de insumos químicos.

1.3.2 Objetivos específicos

- Identificar aspectos relacionados com a produção, características físico-químicas e sistemas de tratamento dos resíduos de BO derivados da indústria de refino de petróleo, visando à possibilidade de sua conversão termoquímica mediante o processo de gaseificação.
- Avaliar diferentes parâmetros de desempenho da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo na produção de gás de síntese, utilizando misturas de ar/vapor como agentes de gaseificação.
- Estimar o potencial de produção de hidrogênio a partir do gás de síntese gerado na gaseificação de BO de petróleo, objetivando seu uso no processo de hidrodessulfurização de óleo diesel de alto teor de enxofre.
- Determinar o potencial de geração de derivados energéticos e insumos químicos a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo, com o intuito da valorização energética destes antes de sua disposição final.

1.4 Metodologia de trabalho e atividades planejadas

A Figura 1.1 mostra o fluxograma da metodologia de trabalho utilizada para a presente pesquisa. Da mesma forma, algumas das principais atividades planejadas são listadas a seguir:

- Realizar a revisão bibliográfica sobre a caracterização físico-química e principais métodos de tratamento dos resíduos de BO de petróleo, focados na produção de um gás de síntese com alto potencial para obtenção de derivados energéticos e/ou insumos químicos de maior valor agregado.
- Definir os componentes hipotéticos (modelo) para a simulação da conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo, bem como as principais reações químicas da gaseificação e parâmetros cinéticos associados aos compostos orgânicos do resíduo oleoso.
- Modelar o processo de gaseificação dos resíduos de BO de petróleo utilizando a ferramenta computacional de simulação Aspen HYSYS® (v.8.6), levando em consideração modelos cinéticos que permitam abordar a conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo.
- Avaliar diversos parâmetros de desempenho da gaseificação de BO de petróleo, considerando por sua vez diferentes razões de equivalência (ER) e razões vapor/BO, visando obter um gás de síntese rico em hidrogênio. Seleção das condições de operação adequadas, análise comparativa e validação do modelo cinético de simulação.
- Estabelecer casos de estudo baseados na gaseificação dos resíduos de BO de petróleo, considerando a produção de derivados energéticos e insumos químicos, que permitam sua valorização energética.
- Estimar indicadores de processo e produção potencial de derivados energéticos e/ou insumos químicos a partir da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo.

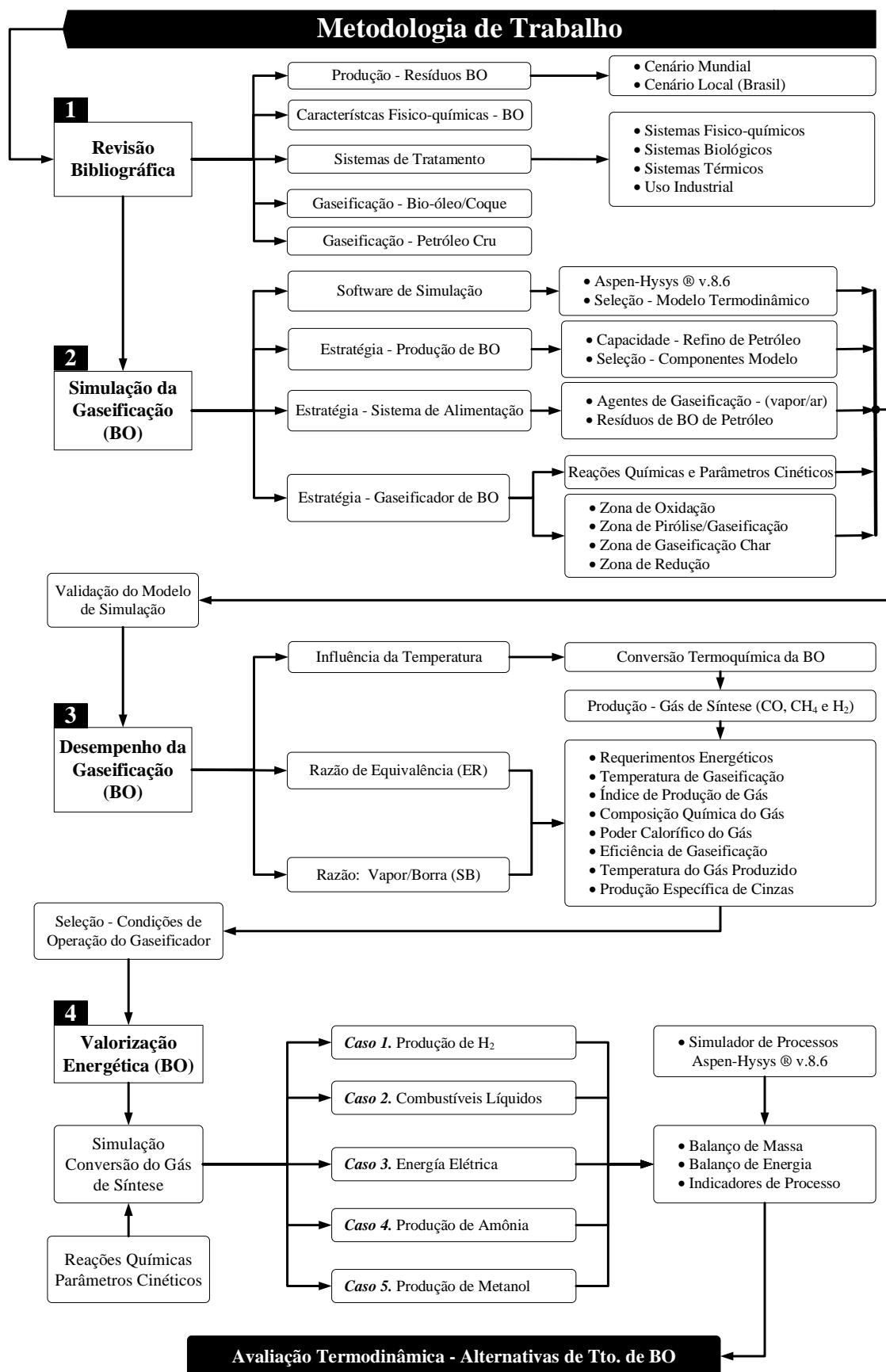


Figura 1.1 - Fluxograma da metodologia de trabalho para o desenvolvimento da pesquisa.

CAPITULO II

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Produção da borra de petróleo

Ambas as operações *upstream* e *downstream* na indústria de petróleo podem gerar uma grande quantidade de resíduos oleosos. As operações *upstream* incluem os processos de extração, transporte e armazenamento do petróleo, enquanto as operações *downstream* referem-se aos processos de refino de petróleo. O resíduo oleoso gerado na indústria de petróleo pode ser categorizado como óleo simples ou lodo dependendo da proporção de água e sólidos dentro da matriz oleosa [12]. Antes do processo de refino, o petróleo é temporariamente armazenado em tanques, onde uma quantidade considerável de hidrocarbonetos pesados e leves tendem-se a separar, enquanto as partículas sólidas e água geralmente se associam com os hidrocarbonetos mais pesados [2]. Esta mistura de frações orgânicas pesadas, sólidos e água, principalmente, é conhecida como BO de petróleo, a qual é removida durante as operações de limpeza de tanques e posteriormente enviada para tratamento ou disposição final [3].

Conforme a capacidade de refino de petróleo aumenta, uma maior quantidade de produção de BO de petróleo é esperada, sendo que aproximadamente 1,0 tonelada deste resíduo é gerada para cada 500 toneladas de petróleo processado (0,2% em peso). De acordo com uma investigação conduzida pela Agência de Proteção Ambiental (UE-EPA, do inglês), os Estados Unidos produzem uma média anual de 4,5 milhões de toneladas de BO [8], enquanto para China estima-se uma produção anual de 3,0 milhões de toneladas de BO procedentes da indústria de refino de petróleo [13].

A Figura 2.1 mostra as capacidades de refino de petróleo no mundo para os anos 2014 até 2017 em diferentes países e regiões petrolíferas, onde a capacidade atual de refino de petróleo mundial está acima dos 90 milhões de barris/dia (aproximadamente 4313 milhões t/ano,

tomando como referência o petróleo WTI²). De tal forma que para os próximos anos espera-se uma produção mundial de BO entre 180 mil barris/dia (9,4 milhões de t/ano) e 900 mil barris/dia (47 milhões de t/ano), considerando um rendimento de produção de BO em torno de 0,2 e 1,0% (em peso) do petróleo refinado, respectivamente.

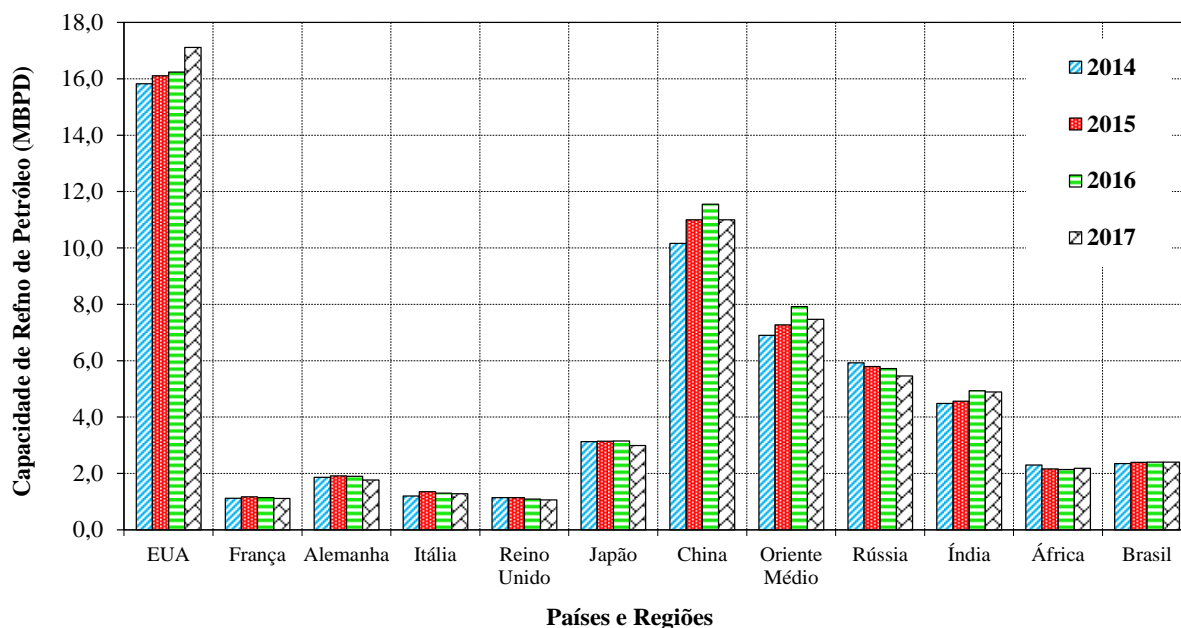


Figura 2.1 - Capacidades de refino nos principais países e regiões do mundo [14].

De acordo com a informação disponibilizada pela Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis do Brasil (ANP) [15], a capacidade nominal de refino de petróleo no Brasil nos últimos anos está em torno de 2,35 milhões de barris por dia, a qual representa o 2,6% da capacidade de refino mundial de petróleo. Assim, considerando uma densidade média do petróleo refinado de $0,850 \text{ t/m}^3$ e um índice de produção de BO de 0,2% (em peso) do petróleo refinado, estima-se uma geração de resíduos oleosos de 621 t BO/dia no Brasil, enquanto países como China e Estados Unidos poderiam produzir respectivamente até 6 e 8 vezes mais resíduos oleosos em comparação com o Brasil, conforme mostrado na Figura 2.2.

² WTI (*West Texas Intermediate*): Corresponde a um tipo de petróleo da região oeste do Texas nos Estados Unidos, o qual serve de referência para os mercados internacionais junto com o petróleo *Brent* do mar do Norte. WTI é um petróleo com grau API de $39,6^\circ$ (densidade relativa de 0,827) e teor de enxofre de 0,24%.

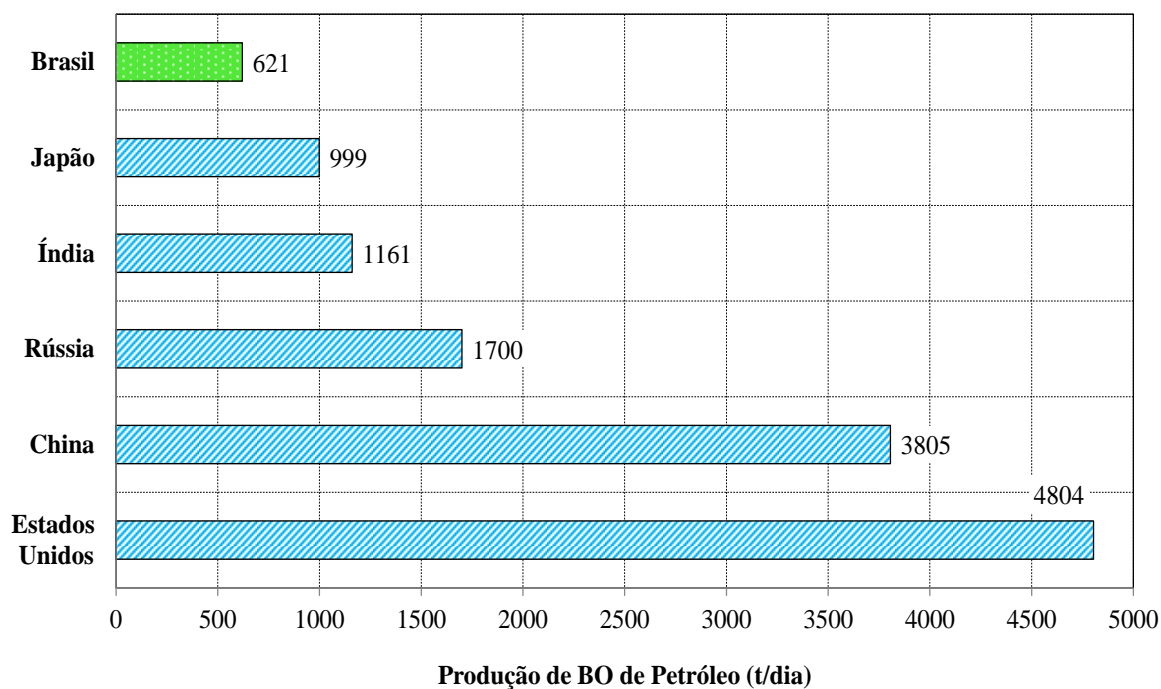


Figura 2.2 - Estimativa da produção diária de BO de petróleo em alguns países [15].

2.2 Definição e características físico-químicas da borra de petróleo

De forma geral, a BO de petróleo é considerada como um resíduo recalcitrante, composto principalmente por uma mistura de água, sólidos, metais pesados e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHs, do inglês), constituindo por sua vez uma emulsão óleo-água bastante estável [7]. O valor do pH encontra-se numa faixa de 6,5 e 7,5, enquanto sua composição química varia dependendo principalmente da origem do petróleo, do esquema de processamento, dos equipamentos e dos reagentes utilizados no processo de refino. Assim, observa-se que o conteúdo total de hidrocarbonetos de petróleo (TPH, do inglês) presentes no resíduo oleoso pode variar entre 5% e 86% (em peso), enquanto o conteúdo de água e sólidos está na faixa de 30-85% (em peso) e 5-46% (em peso), respectivamente [16].

Com relação aos compostos orgânicos presentes na BO de petróleo, estes podem ser classificados em quatro grandes grupos: alifáticos, aromáticos, compostos orgânicos de Nitrogênio, Oxigênio e Enxofre (NOS, do inglês) e finalmente o grupo de asfaltenos [4]. Os hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos geralmente correspondem a 75% dos hidrocarbonetos

contidos no resíduo oleoso, sendo que os compostos mais comuns incluem alcanos, cicloalcanos, benzeno, tolueno, xilenos, naftaleno, fenóis, e alguns hidrocarbonetos tipo PAHs, entre eles: fenantreno, antraceno, criseno, benzofluoreno e pireno [8]. A fração orgânica de NOS contém compostos polares, tais como ácidos naftênicos, mercaptanos, tiofenos e piridina. O teor de nitrogênio presente na BO é menos do que 3% (em peso), o teor de enxofre pode variar na faixa de 0,3-10% (em peso), enquanto o teor de oxigênio é geralmente inferior a 4,8 % (em peso) [9].

De acordo com uma análise SARA (Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos), a composição química da BO de petróleo pode conter 40-52% (em peso) de compostos saturados (alcanos, cicloalcanos), aromáticos na faixa de 28-31%, asfaltenos entre 8-10% e resinas na ordem de 7-22,4 % (em peso) [17]. Por sua vez, a presença dos asfaltenos e as resinas, junto com a água livre pode ser a responsável pela estabilidade da emulsão óleo-água presente na BO, dado que estes componentes contêm grupos funcionais hidrofílicos e consequentemente podem atuar como emulsionantes lipofílicos [18], [7].

Segundo Lima [19] a BO de petróleo, dependendo de sua origem pode ter mais ou menos compostos orgânicos do que inorgânicos, onde após separação da água livre (30-40 % em peso), o resíduo oleoso pode atingir uma concentração de compostos orgânicos em torno de 65% (em peso) aproximadamente, enquanto a porcentagem restante (35% em peso) corresponde à presença de compostos inorgânicos. As Tabela 2.1 e Tabela 2.2 mostram uma análise elementar típica da fração orgânica e da fração inorgânica contida em diferentes tipos de BO de petróleo, respectivamente. O teor de carbono varia entre 85% e 87% (em peso), enquanto a porcentagem de hidrogênio varia em torno de 9-11% (em peso), atingindo uma razão média de C/H próxima de 8,0. Com relação à fração inorgânica, observa-se que os principais metais presentes nos resíduos de BO de petróleo correspondem ao: Ferro, Enxofre, Níquel, Cálcio, Bário e Silício, os quais podem apresentar uma porcentagem acima de 5% (em peso).

Tabela 2.1 - Análise elementar da fração orgânica de BO de petróleo [19].

Amostras	% C	% H	% N	% S	% O	Razão C/H
BO 1	87,07	11,12	0,22	<L _D	1,59	7,8
BO 2	87,14	11,24	0,16	<L _D	1,46	7,8
BO 3	85,68	9,46	0,20	<L _D	3,88	9,1
BO 4	85,20	10,93	0,25	<L _D	3,62	7,8
Valor Médio	86,38	11,03	0,21	<L _D	2,61	7,8

L_D: Menor que o limite de detecção.

Tabela 2.2 - Análise elementar da fração inorgânica de BO de petróleo [19].

Parâmetro	BO 1	BO 2	BO 3	BO 4
Alumínio	2,49	0,07	0,37	1,55
Bário	-	1,51	32,25	-
Cálcio	2,69	0,67	9,80	5,55
Cobre	1,94	-	-	-
Cloro	1,74	-	-	0,91
Enxofre	4,24	2,16	9,95	0,41
Ferro	6,71	0,17	1,06	9,41
Fósforo	0,13	-	-	-
Magnésio	0,55	-	-	0,29
Níquel	7,99	0,21	1,80	-
Potássio	0,66	-	0,16	0,56
Silício	3,80	0,33	1,13	6,40
Sódio	1,11	0,09	0,33	0,45

2.3 Sistemas de tratamento da borra de petróleo

De acordo com as recomendações do Instituto Americano do Petróleo (API, do Inglês), um plano para a gestão integral dos resíduos oleosos produzidos pela indústria de gás e petróleo, deveria considerar as seguintes etapas em ordem de preferência, a fim de proteger a saúde humana e o meio ambiente [5].

- i. **Redução na Fonte** - Implementar tecnologias visando a redução do volume e/ou toxicidade dos resíduos oleosos gerados na indústria de refino de petróleo.
- ii. **Reciclagem** - Recuperar ou reutilizar a quantidade máxima possível dos resíduos oleosos gerados.

- iii. **Tratamento** - Utilizar tecnologias para minimizar a quantidade e a toxicidade dos resíduos oleosos após a sua geração, minimizando assim o volume que deve ser descartado. Recuperação de frações orgânicas de interesse para a produção de combustíveis.
- iv. **Descarte** - Utilizar métodos ambientalmente corretos e aprovados para dispor adequadamente os resíduos oleosos gerados.

Nos últimos anos, a gestão e disposição final dos resíduos de BO gerados durante o processo de refino de petróleo têm recebido uma atenção crescente devido a sua alta concentração de PAHs e metais pesados, sendo reconhecido como um resíduo perigoso em muitos países, de tal modo que sua disposição inadequada ou tratamentos insuficientes podem representar sérias ameaças ao meio ambiente e à saúde humana [4], [5], [6].

A Figura 2.3 mostra uma lista dos diferentes métodos físico-químicos, térmicos e biológicos utilizados para o tratamento dos resíduos de BO de petróleo, sendo que a maioria dos sistemas físico-químicos e térmicos de baixa temperatura (pirólise) são orientados para a recuperação das principais frações orgânicas com alto potencial para co-processamento ou produção de combustíveis na refinaria. No entanto, os resíduos de BO de petróleo poderiam ser tratados térmica, química ou biologicamente de forma direta (sem prévia recuperação de frações orgânicas), junto com os resíduos sólidos gerados após recuperação de óleos combustíveis, a fim de garantir uma gestão ambiental integral e disposição final adequada destes.

Dentre os métodos físico-químicos e térmicos para a recuperação de frações orgânicas contidas nos resíduos oleosos destacam-se: a extração com solvente, centrifugação, uso de surfactantes melhorados, pirólise a baixa temperatura, irradiação com micro-ondas, métodos eletro-cinéticos, irradiação com ultrassom e flotação com espuma. Alguns outros métodos térmicos, químicos, biológicos e de uso industrial são orientados para tratar diretamente os resíduos de BO de petróleo sem prévia recuperação dos hidrocarbonetos. Dentre estes métodos de tratamentos destacam-se a incineração, solidificação/estabilização, oxidação com agentes químicos (permanganato de potássio, peróxido de hidrogênio), aterros, co-processamento em fornos de clinquerização, incorporação em materiais cerâmicos, plasma térmico e biodegradação. Para o caso particular dos tratamentos baseados na biodegradação

dos resíduos de BO de petróleo, três possíveis rotas promissoras podem ser abordadas: tratamento com misturas de BO-terra tipo *landfarming*, compostagem e produção de biolodos [6], [8], [11], [20], [21].

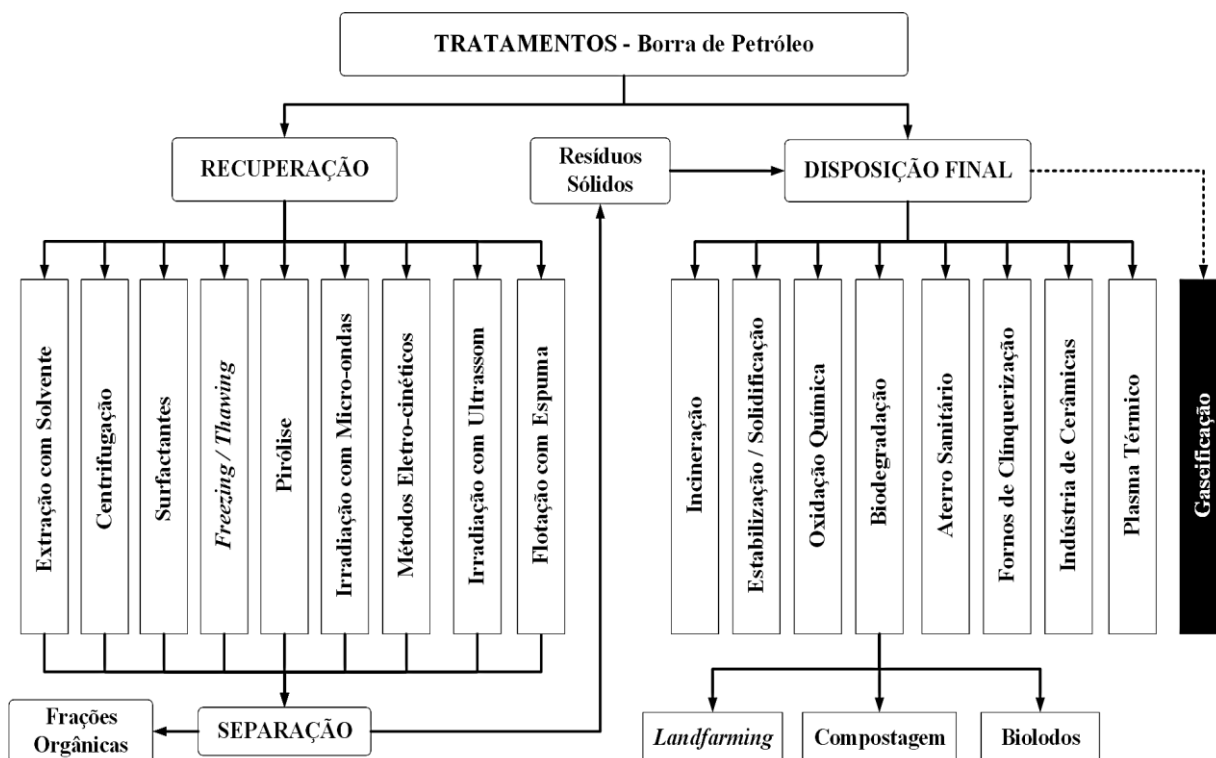


Figura 2.3 - Principais métodos usados para o tratamento da BO de petróleo [6], [8].

2.3.1 Tratamento por extração com solvente

Considerando os efeitos ambientais da disposição direta da BO de petróleo sem pré-tratamento e o valor econômico agregado que poderia ter a fração orgânica contida nesta, os processos de recuperação e/ou extração do conteúdo orgânico, tornam-se relevantes conforme a mistura de hidrocarbonetos recuperada possa ser utilizada para obtenção de óleos combustíveis, tais como: diesel, querosene, nafta, entre outros.

O desempenho da extração com solvente é afetado por vários fatores, entre eles: a temperatura, pressão e a razão volumétrica solvente/resíduo. Altas temperaturas de operação aceleram o processo de extração, porém, pode resultar numa perda dos hidrocarbonetos e do solvente por evaporação. As baixas temperaturas de extração diminuem o custo de operação,

no entanto, podem conduzir a uma menor eficiência de recuperação. Por outro lado, baixas pressões de operação permitem realizar a extração com menores temperaturas de destilação, consequentemente os custos de aquecimento e a degradação térmica do solvente são reduzidos [20].

Zubaidy e Abouelnasr [20] avaliaram a extração com solvente, como alternativa de tratamento dos resíduos oleosos procedentes dos tanques de armazenamento de petróleo, visando à recuperação de óleo combustível. Diferentes razões mássicas de solvente/BO foram utilizadas para os dois solventes testados: metil-etil-cetona (MEK, do inglês) e gás liquefeito de petróleo (LPG, do inglês). A razão ótima de extração solvente/resíduo oleoso utilizado foi de 4:1 para ambos os solventes testados, sendo as porcentagens de recuperação de óleo combustível de 39% e 32% (em peso) para os solventes MEK e LPG, respectivamente. Segundo os autores, o óleo recuperado foi destilado visando à obtenção de diesel combustível, o qual apresentou um significativo número de cetano (que indica uma maior capacidade de ignição do combustível). Porém, o destilado também apresentou elevados teores de enxofre e resíduos de coque, indicando que o diesel produzido requer tratamentos adicionais, antes de ser utilizado como combustível para o transporte.

Naggar et al. [22] estudaram diferentes produtos intermediários da destilação atmosférica do petróleo, como solventes para a recuperação de frações orgânicas contidas nos resíduos de BO de petróleo. Os solventes escolhidos neste estudo foram o dicloreto de metileno, dietil éter, dicloreto de etileno, tolueno, n-heptano, nafta e querosene. Foram avaliados os efeitos do tempo de agitação, temperatura e volume do solvente utilizado sobre a eficiência de recuperação de óleo, sendo que a máxima recuperação de hidrocarbonetos obtida variou na faixa de 80-97%, utilizando nafta e querosene como os solventes de extração, uma razão volumétrica de resíduo/solvente de 1:7, temperatura de extração de 70°C e tempo de agitação de 75 min. Similarmente, Taiwo e Otolurin [23] estudaram a extração de frações orgânicas contidas nos resíduos de BO (procedentes de tanques de armazenamento) de petróleo numa refinaria na Nigéria, mediante o uso do hexano e xileno como solventes. Os autores obtiveram uma eficiência de recuperação de óleo em torno de 67,5%, sendo que 86,7% dos hidrocarbonetos recuperados correspondiam a compostos aromáticos, com cadeias carbônicas na faixa de C9-C25.

Sob outra perspectiva, a extração com solvente representa um dos métodos mais simples e eficientes para a separação das frações orgânicas valiosas contidas nos resíduos sólidos oleosos. No entanto, um dos principais obstáculos à aplicação desta tecnologia em escala industrial relaciona-se com o volume considerável de solvente orgânico requerido para o processo de extração, o qual incrementa os custos de operação e os riscos ambientais [10].

2.3.2 Tratamento por flotação com espuma

A importância da flotação com espuma de minerais é amplamente reconhecida pela indústria da mineração e tem sido usada satisfatoriamente no tratamento de efluentes oleosos procedentes do refino de petróleo [3]. No caso particular dos resíduos de BO de petróleo, a flotação com espuma, tem como propósito a separação da fração orgânica através da injeção de ar. As bolhas de ar capturam gotículas oleosas separando-as da fase aquosa, formando um lodo mais pesado (mistura de água e partículas sólidas finas), seguida pela formação de uma suspensão oleosa, a qual é coletada numa camada de espuma e separada pela diferença de densidades.

Esta tecnologia apresenta maiores eficiências de separação quando utilizados surfactantes, os quais desempenham funções essenciais no processo de flotação com espuma, tais como: (i) Reduzir a tensão superficial na região entre o líquido e o gás, permitindo assim a formação da espuma. (ii) Inibir a coalescência para estabilizar o tamanho das bolhas. (iii) Fazer com que as partículas hidrofóbicas se juntem mais facilmente às bolhas de ar. Os produtos químicos espumantes são geralmente surfactantes orgânicos heteropolares, com propriedades hidrofílicas e lipofílicas adequadamente equilibradas. O desempenho da recuperação de óleo usando flotação com espuma pode ser afetado por muitos fatores, entre eles: a viscosidade, teor de sólidos, densidade, pH, salinidade, temperatura do resíduo oleoso, bem como o tamanho da bolha do ar injetada e a presença de surfactantes [24].

A flotação com espuma é um processo simples, a partir do qual se consegue atingir maiores eficiências de separação quando são tratados resíduos oleosos com viscosidade relativamente baixa. Porém, o efeito da viscosidade condiciona também o processo de separação de óleo da fase sólida após flotação e, consequentemente, o processo de purificação da fração orgânica separada demanda um maior desafio tecnológico. No entanto, ainda

existem algumas limitações para a aplicação desta tecnologia a nível industrial para o tratamento dos resíduos oleosos, entre elas a necessidade de pré-tratamento dos resíduos para reduzir sua viscosidade e remover consideravelmente as partículas sólidas mais grossas. Além disso, o processo demanda uma grande quantidade de água, particularmente para o tratamento de resíduos de BO petróleo com baixo teor de umidade e alta viscosidade, por conseguinte, o tratamento de águas residuais oleosas torna-se um problema adicional [24].

Ramaswamy, Kar e De [3] propuseram um processo de flotação com espuma como alternativa para a recuperação de óleo combustível presente num resíduo oleoso sintético, utilizando ar induzido e um tipo de surfactante comercial. Os autores mostraram que é possível uma recuperação de óleo de 55% com um tempo ótimo de flotação em torno de 12 min. A recuperação de óleo foi aumentada em 12% conforme a quantidade de surfactante adicionado, aumentando de 5 g (quantidade inicial) para a 20 g.

Al-Otoom et al. [25] estudaram o processo modificado de flotação com espuma fluidizada para a recuperação de betume presente numa amostra de areia betuminosa procedente da Jordânia. Os resultados indicaram que a recuperação máxima de betume foi de 86% com adição de óleo leve de reciclo a 80°C. Além disso, os autores mostraram que o aumento da temperatura e adição de NaOH incrementa a porcentagem recuperação de betume, devido à redução da viscosidade da mistura oleosa, a qual facilita a separação do óleo e posteriormente a flotação.

2.3.3 Tratamento por centrifugação

A centrifugação tem sido amplamente estudada e aplicada ao tratamento de resíduos oleosos, particularmente em nível de planta piloto. O processo requer altas velocidades de rotação para gerar uma força centrífuga suficiente, que permita a separação dos componentes de diferentes densidades contidos na mistura oleosa no menor tempo possível. A fim de melhorar o desempenho da centrifugação e reduzir o consumo de energia, é necessária a redução da viscosidade do resíduo oleoso através de um pré-tratamento. Isto implica o uso de maiores temperaturas de operação, adição de solventes orgânicos, agentes desmulsificantes, produtos químicos tensoativos, surfactantes, injeção de vapor e/ou aquecimento direto, entre outros [20].

Cambiella et al. [26] avaliaram diferentes concentrações de um sal coagulante (CaCl_2 , na faixa de concentração de 0,01-0,5 M) como pré-tratamento dos resíduos oleosos, visando obter um melhor desempenho de separação água-óleo mediante a centrifugação. Deste modo, os autores atingiram uma eficiência de separação de óleo em torno de 92 a 96%. No entanto, o processo de centrifugação dos resíduos oleosos sem pré-tratamento permitiria recuperar uma quantidade de óleo equivalente a 16% do volume total dos resíduos oleosos e aproximadamente 50% do volume da emulsão óleo/água, enquanto os resíduos sólidos produzidos após separação do óleo poderiam atingir uma concentração de aproximadamente 1.500 ppm de hidrocarbonetos totais (0,15% em peso) [6]. Do mesmo modo, o processo de centrifugação pode gerar cerca de 7% de lodos oleosos pesados, enquanto a fração orgânica recuperada livre de sólidos pode ser utilizada em caldeiras como combustível para geração de energia térmica e elétrica [6].

A centrifugação é considerada uma tecnologia relativamente limpa e madura para o tratamento dos resíduos de BO de petróleo, com significativas eficiências de remoção de hidrocarbonetos da mistura óleo-água. Uma das principais vantagens do processo de centrifugação relaciona-se ao tamanho do equipamento, o qual geralmente possui dimensões reduzidas. No entanto, este processo demanda um alto consumo de energia para gerar a força centrífuga necessária para a separação do óleo, incrementando o custo operativo e de investimento dos equipamentos, o que finalmente limita o processo de centrifugação em pequenas escalas. Além dos potenciais problemas de ruído associados à operação de centrifugação, a introdução de agentes desemulsificantes e surfactantes ou produtos químicos tensoativos para o pré-tratamento dos resíduos oleosos, poderiam incrementar tanto os custos de processamento, quanto os riscos ambientais [20].

2.3.4 Tratamentos com surfactantes

A aplicação de surfactantes para a remoção de poluentes orgânicos de matrizes sólidas é um processo relativamente econômico e rápido, com potencial para tratar um grande volume de contaminantes. O surfactante é geralmente um composto anfifílico³, e sua molécula consiste de uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica. A parte hidrofílica faz com que a

³ Os compostos e/ou moléculas anfipáticos ou anfifílicos, se caracterizam por possuírem uma região hidrofílica solúvel em meio aquoso e uma região hidrofóbica, a qual é insolúvel em água, porém solúvel em lipídios e solventes orgânicos.

molécula de surfactante se dissolva na fase aquosa e aumente a solubilidade dos hidrocarbonetos, enquanto a parte hidrofóbica tende a se juntar na interface óleo/água a fim de diminuir a tensão superficial e assim aumentar a mobilidade dos compostos orgânicos. Isto finalmente permite um acréscimo da concentração dos hidrocarbonetos na fase aquosa [27].

Abdel-Azim et al. [28] avaliaram três tipos de mistura desemulsificante (baseadas no tensoativo nonilfenol etoxilado) para decompor a emulsão BO de petróleo. Os resultados mostraram que uma quantidade de água superior a 80% pode ser separada do resíduo oleoso. Por outro lado, a utilização de surfactantes químicos apresenta altas eficiências de remoção, porém, pode acarretar uma série de problemas associados à toxicidade ambiental e resistência à biodegradação [29]. Em comparação com os surfactantes químicos, os biosurfactantes têm recebido atenção crescente, uma vez que estes apresentam maior compatibilidade ambiental, maior diversidade, melhor atividade superficial, menor toxicidade, maior capacidade de emulsificação, maior seletividade e biodegradabilidade [30].

Os biosurfactantes geralmente são produzidos por leveduras ou bactérias de vários substratos, incluindo açúcares, óleos, alcanos e resíduos. A maioria dos biosurfactantes é classificada como aniônicos ou neutros, e apenas alguns outros como catiônicos, os quais contêm grupos amina. As suas estruturas incluem moléculas anfifílicas com uma parte hidrofóbica (ácidos graxos) e outra parte hidrofílica (carbo-hidrato, fosfatos, aminoácido ou álcool) [30]. Isto permite alcançar uma eficiência superior de remoção de frações orgânicas presentes nos resíduos oleosos, assim Lima et al. [31] demonstraram que a presença de biosurfactantes produzidos a partir de três bactérias diferentes: *Dietzia maris sp.*, *Pseudomonas aeruginosa* e *Bacillus sp.*, permite atingir uma eficiência de recuperação de óleos presentes nos resíduos de BO de petróleo entre 88 e 95%, porém, unicamente 2% da fração oleosa contida na BO de petróleo foi recuperada sem a presença dos biosurfactantes.

De modo geral, o método de recuperação de óleos combustíveis utilizando surfactantes é considerado como um processo simples, relativamente rápido e eficaz, e tem potencial para tratar um volume de resíduo oleoso considerável. Apesar da aplicação bem-sucedida de surfactantes, vários fatores devem ser levados em conta ao selecionar determinados surfactantes para a recuperação de óleo, incluindo sua eficácia, custo, aceitação pública e regulatória, biodegradabilidade, toxicidade e capacidade de reciclagem. No caso particular

dos biosurfactantes, os custos de produção ainda podem limitar suas aplicações comerciais [32].

2.3.5 Tratamentos de irradiação com micro-ondas

A energia de micro-ondas pode penetrar diretamente no material por meio da interação molecular com o campo eletromagnético, e fornece um processo de aquecimento rápido em comparação com as técnicas convencionais. Este efeito de aquecimento pode ser usado para a desemulsificação de misturas óleo-água, aumentando rapidamente a temperatura das emulsões e reduzindo a viscosidade, o qual pode acelerar a sedimentação das gotículas de água na emulsão. O aumento rápido da temperatura também pode favorecer o *cracking* térmico dos hidrocarbonetos pesados em mais leves. Quando se utiliza micro-ondas para o tratamento de uma mistura de materiais com diferentes propriedades dielétricas, pode ocorrer um aquecimento seletivo [33].

No caso particular dos resíduos oleosos de petróleo, a fase aquosa apresenta uma perda dielétrica relativamente maior do que a fase oleosa, consequentemente pode absorver mais energia das micro-ondas. Esta absorção de energia pode resultar na expansão da água, incrementando a pressão da camada interfacial óleo-água, tornando-a mais fina, o que finalmente poderia facilitar a separação das fases aquosa/oleosa envolvidas. Além disso, a irradiação com micro-ondas pode levar à rotação molecular, reorganizando as cargas elétricas que envolvem as moléculas de água. Isso poderia destruir as camadas duplas elétricas na interface óleo-água, resultando na redução do potencial zeta⁴. Sob o potencial zeta reduzido, as moléculas de água e óleo podem se mover mais livremente na emulsão, de modo que a água ou as gotículas de óleo possam colidir umas com as outras para formar coalescência [34].

Fang e Lai [35] aplicaram irradiação de micro-ondas em escala piloto, a fim de separar as fases de uma mistura estável de óleo-água. Os resultados mostraram que a emulsão foi separada em 146 barris de frações orgânicas e 42 barris de água. Do mesmo modo foi

⁴ O potencial zeta é a diferença do potencial eletrostático entre o meio de dispersão ou circundante e a camada estacionária de fluido ligado à partícula dispersa. O potencial zeta é um indicador da estabilidade das dispersões coloidais, o qual zeta indica o grau de repulsão eletrostática entre partículas adjacentes de carga semelhante em uma dispersão.

observado que a eficiência de separação da água da emulsão foi maior do que quando se utilizaram métodos de aquecimento convencional. Os autores também perceberam que a irradiação de micro-ondas poderia ter um efeito particular na remoção parcial de compostos polares.

Por outro lado, o desempenho da irradiação de micro-ondas na desemulsificação de resíduos oleosos pode ser afetado por vários fatores como: potência das micro-ondas, duração de exposição das micro-ondas sobre a mistura óleo-água, pH, relação água-óleo, adição de surfactante ou sais que possam modificar as propriedades da mistura oleosa, entre outros. O aumento do pH pode diminuir a estabilidade da emulsão óleo-água, devido ao aumento da hidrofilicidade [36]. Deste modo Tan, Yang e Tan [34] constataram que o desempenho do tratamento de emulsões óleo-água mediante irradiação com micro-ondas pode ser melhorado pela adição de desemulsificantes químicos, onde uma eficiência de separação água-óleo em torno de 95% (em volume) foi alcançada. Para isto foi utilizado um forno de micro-ondas com uma potência de 700 W e frequência de 2.450 MHz, bem como a adição de 50 ppm de desemulsificante durante um tempo de irradiação de 5 s.

De modo geral, o curto tempo de aquecimento com esta tecnologia em comparação com outros métodos de aquecimento convencionais, torna a irradiação com micro-ondas um método de alta eficiência energética e uma significativa taxa de ruptura de emulsões. No entanto, a aplicação da irradiação com micro-ondas ao tratamento dos resíduos de BO de petróleo em escala industrial poderia estar limitada devido aos equipamentos específicos requeridos e aos possíveis elevados custos operacionais [37].

2.3.6 Tratamentos de irradiação com ultrassom

A irradiação com ultrassom tem mostrado ser eficaz na remoção de materiais adsorvidos de partículas sólidas, na separação sólido-líquido em suspensões de alta concentração, bem como na redução da estabilidade da emulsão óleo-água. Quando a onda de ultrassom se propaga no meio de tratamento, gera compressões e dilatações. O ciclo de compressão exerce uma pressão positiva sobre o meio, acarretando às moléculas se manterem juntas, enquanto o ciclo de dilatação exerce uma pressão negativa, separando as moléculas umas das outras e, conseqüentemente, uma quantidade de microbolhas podem ser geradas e crescer

progressivamente devido à pressão negativa. Quando as microbolhas atingem uma dimensão instável, podem estourar drasticamente e gerar ondas de choque, provocando em poucos microssegundos um incremento da temperatura e da pressão no meio. Desta forma, o aumento da temperatura da emulsão reduz sua viscosidade e, conseqüentemente, a transferência de massa na fase líquida é favorecida, conduzindo a uma desestabilização da própria emulsão óleo-água [38].

Outros estudos sugerem que a influência da irradiação com ultrassom permite às gotículas menores na emulsão se deslocarem rapidamente em comparação com as maiores, portanto a frequência de colisão é incrementada, formando aglomerados e coalescência de gotículas, o que promove a separação das fases água-óleo [39]. Swamy e Narayana [40] demonstraram que a irradiação com ultrassom interage não somente com as superfícies das partículas sólidas, mas também penetra em diferentes regiões de um sistema multifásico, as quais são inacessíveis ao usar outros métodos de separação como a lixiviação (caso particular da extração de metais presentes nos óxidos de ouro com solventes químicos). Os autores comprovaram que a combinação do processo de lixiviação e a irradiação com ultrassom, permite que o solvente químico penetre mais facilmente no interior dos poros sólidos, aumentando a transferência de massa e, portanto a eficiência de remoção de metais da matriz sólida [40].

Vários estudos têm sido realizados para pesquisar a eficiência de irradiação com ultrassom para a recuperação de óleo combustível dos resíduos oleosos. Assim, Xu et al. [1] estudaram o efeito do ultrassom no processo de desparafinação dos resíduos oleosos de petróleo, os quais foram misturados com água e tratados num tanque de limpeza com ultrassom. Os testes foram realizados com e sem irradiação de ultrassom (considerando frequências em torno de 28 kHz) em diferentes temperaturas. Os resultados mostraram após tratamento com ultrassom um conteúdo mínimo de óleo na amostra final tratada de 0,055g óleo/g amostra (base seca), o qual representou uma redução de 55,6% de óleo do que os testes sem ultrassom, sendo a temperatura ótima, pressão acústica e frequência de operação em torno de 40°C, 0,10 MPa e 28 kHz, respectivamente.

Zhang et al. [41] reportaram taxas de recuperação de óleo de até 80% (mistura óleo/água na proporção 1:2) após 10 min de tratamento com irradiação de ultrassom, usando um sistema

de sonda ultrassônica de 20 kHz e uma potência de 66 W. Em termos gerais, o desempenho da recuperação de óleo de resíduos oleosos usando irradiações com ultrassom pode ser afetado por uma variedade de fatores, tais como a frequência do ultrassom, potência e intensidade do ultrassom, teor de água na emulsão, temperatura, duração do tratamento, tamanho de partícula sólida, concentração inicial de hidrocarbonetos, salinidade e a presença de surfactantes, entre outros [42].

Jin et al. [43] obtiveram altas taxas de recuperação de óleo (acima de 95%) utilizando irradiações de ultrassom sob condições de operação de: 28 kHz de frequência, 15 min de exposição, 400 W de potência a 60°C. Os autores não observaram diferenças significativas na eficiência de remoção de óleo, quando a potência e duração do tratamento ultrassom foram acrescentadas acima de 400 W e 15 min. De forma geral, a irradiação com ultrassom é um método de tratamento ambientalmente favorável, pois pode processar resíduos oleosos dentro de um tempo relativamente curto [44].

Apesar do método de irradiação com ultrassom apresentar uma alta eficiência de recuperação de hidrocarbonetos e ser ambientalmente favorável, a aplicação desta tecnologia em escala piloto tem sido pouco abordada em comparação com as experiências em escala laboratorial. Condição na qual o método atinge notáveis eficiências, particularmente quando são tratados pequenos volumes de resíduos oleosos. No entanto, a utilização da tecnologia de ultrassom em escala industrial poderia ser mais atrativa, no entanto, seu desempenho de recuperação de óleo possa estar comprometido à baixa intensidade do ultrassom quando são processadas grandes quantidades de mistura óleo-água. Do mesmo modo seu alto custo de equipamentos e manutenção poderia desfavorecer a aplicação industrial desta tecnologia [45].

2.3.7 Tratamentos biológicos

Outras alternativas tecnológicas complementares à recuperação de hidrocarbonetos contidos nos resíduos de BO de petróleo, relacionam-se com a degradação biológica das frações orgânicas oleosas ou dos resíduos sólidos após recuperação de óleos combustíveis. Isto com o objetivo de reduzir a toxicidade dos produtos residuais para sua disposição final, sendo os tratamentos de misturas óleo-água com terra, compostagem e biólodos os mais frequentes.

Mrayyan e Battikhi [4] estudaram em escala laboratorial o desempenho de microrganismos isolados para o tratamento por biodegradação dos Compostos Orgânicos Totais (TOC, do inglês) contidos nos resíduos de BO derivados de uma refinaria de petróleo na Jordânia. Os autores testaram três cepas bacterianas naturais, as quais permitiram obter uma remoção entre 0,02% até 28% dos TOC contidos na BO. No caso das cepas de microrganismos denominadas 7B e 13B apresentaram as percentagens mais elevadas de remoção de hidrocarbonetos em torno de 28% e 22%, respectivamente. Porém, a taxa de remoção de TOC foi acrescentada após adição de nutrientes, principalmente com adição de nitrogênio, fósforo e enxofre ao grupo bacteriano 7B, atingindo uma porcentagem máxima de redução de 43% (em peso) dos compostos orgânicos.

Ayotamuno et al. [2] examinaram a biorremediação como alternativa tecnológica para o tratamento dos resíduos de BO proveniente de uma refinaria de petróleo da Nigéria. O Conteúdo Total de Hidrocarbonetos (THC, do inglês) presente nos resíduos foi reduzido de 69.372 mg/kg BO para 10.734 mg/kg BO (o qual representa uma diminuição de 84,5%) após seis semanas de tratamento. Deste modo, os autores mostraram que a mistura de duas cepas de microrganismos (*Bacillus e Pseudomonas*) utilizadas durante o processo de biorremediação, apresentaram um melhor desempenho do processo em termos de redução de THC em comparação com o desempenho obtido pelas cepas de microrganismos individuais e/ou puros. Segundo os autores, as *Pseudomonas* apresentaram o melhor desempenho como degradador de hidrocarbonetos durante o tratamento de biorremediação da BO de petróleo.

Por outro lado, a emulsão estável da água-óleo formada na BO, constitui umas das características peculiares dos resíduos oleosos, a qual incide negativamente na redução da eficiência dos sistemas tratamento químicos e/ou biológicos, consequentemente os custos de investimento e operacionais destas alternativas tornam-se maiores em comparação com os sistemas de tratamento térmico [12].

2.3.8 Tratamento por pirólise

Entre os processos térmicos para o tratamento de resíduos sólidos carbonáceos destacam-se a incineração, gaseificação e pirólise. O processo de pirólise é definido como a decomposição térmica de materiais orgânicos em temperaturas relativamente elevadas (500 e

1.000 °C) sob um ambiente inerte, produzindo hidrocarbonetos (C_xH_y) de menor peso molecular na fase líquida e/ou gases não condensáveis, bem como um produto sólido denominado *char* [46]. Dependendo das condições operacionais do processo, um dos produtos anteriormente mencionados pode se favorecer mais que outro, atingindo um valor calorífico superior em comparação à matéria prima pirolisada [47]. Assim, o principal produto obtido através da pirólise rápida (processo de conversão termoquímica, onde a matéria prima é aquecida a uma determinada temperatura, enquanto os produtos voláteis formados são resfriados rapidamente) corresponde a um líquido denominado óleo de pirólise, o qual pode ser usado como combustível ou matéria prima para a obtenção de produtos químicos de maior valor econômico [48].

Particularmente, o processo de pirólise de BO de petróleo gera uma mistura de hidrocarbonetos de alto peso molecular (em fase líquida) como produto principal, de relativamente fácil armazenamento e transporte. As características físico-químicas deste produto são comparáveis aos destilados de petróleo de baixo grau obtidos nas refinarias comerciais e, portanto poderiam ser reintegrados ao processo petroquímico para a geração de produtos de maior valor comercial ou destinados a sistemas de conversão térmica [49], [50]. O processo de pirólise pode ser influenciado por vários fatores, entre eles: temperatura, taxa de aquecimento, características da BO de petróleo e aditivos químicos. Em termos de aplicação, três tipos de configurações de pirólise podem ser usados: pirólise em leito fluidizado borbulhante, em leito fluidizado circulante e pirólise a vácuo. A aplicação da recuperação de óleo de pirólise em escala comercial tem adotado os leitos fluidizados e/ou circulantes, incluindo os sistemas auxiliares associados, tais como a alimentação de BO de petróleo e nitrogênio, coleta de *char* e condensação de vapores [46], [51].

Liu et al. [11] estudaram a pirólise da BO de petróleo procedente de tanques de armazenamento de petróleo, na faixa de temperaturas de 473 a 773 K sob diferentes taxas de aquecimento. Conforme a taxa de aquecimento é aumentada, observa-se que a matéria volátil, o teor de hidrogênio e enxofre também aumenta. Consequentemente, a concentração de carbono nos resíduos sólidos diminui. Os produtos gasosos obtidos durante a pirólise foram: CHs (hidrocarbonetos gerais), CO_2 , H_2 e CO. Os maiores rendimentos da pirólise dos resíduos oleosos em termos de CHs produzidos, foram observados na faixa de temperaturas entre 600 e 723 K, sendo altamente influenciados pelas taxas de aquecimento. Segundo os autores, cerca

de 80% (em peso) do TOC contido na BO de petróleo pode ser convertido em CHs mediante o processo de pirólise.

Conesa et al. [52] avaliaram a pirólise de lodos oleosos procedentes do tratamento de águas residuais numa refinaria de petróleo na Espanha, mediante um reator em escala piloto, dotado de um sistema de condensação de gases. O estudo testou diferentes temperaturas de pirólise (350, 400, 470 e 530°C) sob uma atmosfera inerte de nitrogênio. Para cada uma das temperaturas estudadas, observou-se que a composição química dos gases muda ligeiramente. Os produtos líquidos mostraram uma maior concentração de hidrocarbonetos leves conforme se aumenta a temperatura do processo, embora, o aumento da temperatura tenha um efeito de redução na concentração de compostos aromáticos.

Wang et al. [53] estudaram resíduos de borra procedente da indústria de aço, diferentes dos produzidos na indústria do petróleo, onde aproximadamente 860 kg de resíduos de BO são geradas a cada 1.000 toneladas de aço produzidas. O tratamento térmico deste resíduo é feito mediante o processo de pirólise em um reator de leito fluidizado, com temperaturas de operação que variam entre 400°C e 600°C. Os resultados mostraram que durante a pirólise o rendimento de recuperação de óleo combustível foi de 59,2%, enquanto o consumo de energia para o tratamento de 1 kg de borra foi estimado entre 2,4 e 2,9 MJ. Verificou-se também que o resíduo sólido após tratamento da borra, contém um teor de óxido de ferro acima de 42% (em peso), razão pela qual poderia ser utilizado como matéria prima para a produção de ferro.

Huang et al. [54] propuseram a pirólise catalítica em dois estágios para o tratamento de diferentes tipos de BO de petróleo, visando à produção de um gás de síntese rico em H₂. Os resultados mostraram que, para temperaturas catalíticas superiores a 1000°C, o índice de produção de H₂ aumentou de 0,11 Nm³/kg BO para 0,28 Nm³/kg BO, porém para temperaturas de pirólise inferiores a 1.000°C, os índices de produção de CH₄ e CO foram favorecidos.

Moltó et al. [50] estudaram a pirólise de resíduos BO de petróleo procedentes de diferentes processos da refinaria. O estudo mostrou a influência da: taxa de aquecimento, a presença de oxigênio e o tempo de residência sobre a composição do gás de síntese produzido, deste modo os autores mostraram que a razão de H₂/CO foi maior para baixas

taxas de aquecimento (<4 K/s), porém altas taxas de aquecimento (>10 K/s) conduziram a uma redução na concentração do H_2 no gás de síntese, enquanto os teores de CH_4 e CO_2 foram incrementados.

Liu, Jiang e Han [48] avaliaram a devolatilização de *pellets* de resíduos de BO de petróleo num reator em escala laboratorial de leito fluidizado borbulhante, considerando por sua vez duas atmosferas operação (nitrogênio e ar) e tamanho de diâmetro de *pellets* na faixa de 5 a 15 mm. Os resultados indicaram um incremento do tempo de devolatilização conforme o tamanho do *pellet* foi acrescentado, da mesma forma os autores observaram um comportamento linear e exponencial do tempo de devolatilização em função do diâmetro de *pellet*, quando foram considerados nitrogênio e ar como atmosferas de operação durante o processo de pirólise, respectivamente. O tempo de devolatilização foi estimado entre 60 s e 125 s, sob uma temperatura de operação de $700^\circ C$. Quanto à composição dos produtos gasosos obtidos, foram atingidos os seguintes teores: H_2 (26,8 a 30% vol.), CO (6,5 a 13,7 % vol.) e CHs (56,4 a 66,6% vol.) sob uma atmosfera de nitrogênio.

Finalmente, Pánek et al. [55], estudaram o tratamento da BO de petróleo mediante o processo de pirólise, utilizando análise termogravimétrica e com a presença de óxido de cálcio como aditivo. Os autores demonstraram, que a incorporação do álcali limita a formação do *char* (carvão sólido) a menos de 2,0% (em peso), favorecendo a produção de óleos de pirólise com uma alta concentração de hidrocarbonetos alifáticos, os quais incrementam seu Poder Calorífico Superior (PCS) em torno de 42 MJ/kg aproximadamente.

2.4 Gaseificação

2.4.1 Gaseificação de biomassa

Um dos processos mais frequentemente estudados para a conversão térmica da biomassa/carvão e menos explorados para o tratamento dos resíduos de BO de petróleo consiste na gaseificação. Este processo permite a conversão termoquímica de uma matéria prima sólida ou líquida num gás de síntese sob condições subestequiométricas do agente oxidante (comumente ar ou oxigênio puro). O gás de síntese produzido pode ser queimado

para geração de energia térmica e/ou elétrica ou destinado para a obtenção de produtos químicos de maior valor agregado.

O processo de gaseificação transforma os compostos de carbono presentes na matéria prima tratada num gás de síntese rico em hidrogênio e monóxido de carbono, com uma maior razão (H/C), enquanto outros processos como a combustão/incineração o hidrogênio e o carbono presentes na matéria prima são oxidados formando vapor de água e monóxido/dióxido de carbono, respectivamente [56]. Em termos gerais, a composição química e o conteúdo energético do gás derivado da gaseificação dependem da matéria prima utilizada, das condições de operação e do tipo de gaseificador, bem como do agente de gaseificação usado (ar, vapor, oxigênio ou misturas) [57], [58].

Um dos aspectos importantes no processo de gaseificação refere-se aos agentes de gaseificação utilizados, os quais influenciam na composição química do gás de síntese produzido, onde o monóxido de carbono, metano e hidrogênio correspondem aos principais compostos combustíveis gerados. No entanto, o teor de hidrogênio no gás de síntese pode-se incrementar conforme o monóxido de carbono e o metano reagem quimicamente com vapor de água mediante as reações de Shift e reforma, respectivamente [59]. Ambas as reações requerem a presença de um catalisador composto de níquel, cobalto ou ferro, suportado numa matriz de óxido de sílice ou alumínio.

Dentre os tipos de agentes de gaseificação mais utilizados está o ar, oxigênio, vapor de água ou misturas de ar/vapor e vapor/oxigênio, os quais determinam as características finais do gás de síntese obtido, principalmente em termos da concentração de gases combustíveis, poder calorífico do gás, teor de alcatrão e enxofre, entre outros. De acordo com McKendry et al. [60] e Widjaya et al. [61], o Poder Calorífico Inferior (PCI) do gás de síntese obtido a partir da gaseificação de biomassa encontra-se na faixa de 4-6 MJ/Nm³ quando se utiliza ar como agente de gaseificação, 10-15 MJ/Nm³ quando se utiliza vapor e de 12-18 MJ/Nm³ quando se usa uma mistura de oxigênio/vapor.

Os efeitos da utilização de vapor como agente de gaseificação em diferentes tipos de gaseificadores de biomassa tais como sistemas de leito fixo, fluidizado borbulhante/circulante tem sido avaliados por diversos autores [61], [62], [63], [64]. Os resultados mostram que a

concentração de hidrogênio no gás de síntese produzido fica em torno de 40-60% (em volume), enquanto o PCI foi de 13 MJ/Nm³ e um teor de alcatrão equivalente a 3 g/Nm³ no gás de síntese [61], [62]. Do mesmo modo, Gil et al. [65] realizaram estudos comparativos num gaseificador de biomassa operando com leito fluidizado borbulhante, sendo utilizado ar, vapor e misturas vapor/oxigênio como agentes de gaseificação. Os resultados indicaram que o PCI do gás de síntese variou entre: 4 - 8 MJ/Nm³ para o ar, 12 - 14 MJ/Nm³ para o vapor e 10-14 MJ/Nm³ para misturas de vapor/oxigênio. O teor hidrogênio oscilou entre 38% e 56 % (em volume).

2.4.2 Gaseificação de bio-óleo de pirólise, óleo lubrificante e coque de areias betuminosas

Uma das matérias primas comumente utilizadas na gaseificação corresponde ao carvão e mais recentemente à biomassa, no entanto, outras matérias primas como bio-óleo derivado da pirólise, óleo lubrificante e coque de areias betuminosas, têm sido de interesse tanto em estudos experimentais quanto teóricos para a gaseificação dos mesmos. Assim, Furimsky et al. [66], reportou alguns indicadores de desempenho da gaseificação de coque derivado de areias betuminosas, utilizando um gaseificador de leito fluidizado em escala piloto, com misturas de oxigênio/vapor. Observou-se que o gás de síntese produzido pode atingir uma concentração de hidrogênio na faixa de 33 - 38% (em volume) e monóxido de carbono entre 22 - 28% (em volume), sendo que a temperatura média de operação do gaseificador foi de 950°C. Adicionalmente, pode-se esperar uma eficiência de conversão do carbono entre 80% e 90% do coque gaseificado, bem como um conteúdo calorífico do gás de síntese produzido em torno de 9 MJ/Nm³.

Beheshti et al. [67] estudaram os efeitos da Razão de Equivalência (ER, do inglês), injeção de vapor como agente gaseificação e da pressão no processo de gaseificação do óleo lubrificante, utilizando uma abordagem termodinâmica baseada na minimização da energia livre de Gibbs. A modelagem permitiu descobrir que um aumento na razão ER de 0,3 para 0,7 levou a uma diminuição considerável do PCS do gás de síntese de 14 para 4 MJ/Nm³, bem como uma redução da eficiência de gaseificação a frio de 75% para 20%, respetivamente. Enquanto à eficiência da conversão de carbono, observou-se um incremento de 35% para 80%, conforme a razão ER foi aumentada de 0,3 para 0,7. No entanto, uma redução da

concentração de hidrogênio de 38% para 10% (em volume) no gás de síntese foi observada quando a razão ER foi aumentada mesma faixa. O estudo também ilustrou que o aumento da pressão de 10 para 50 atm não tem efeitos significativos no aumento do PCS do gás de síntese produzido.

Zheng et al. [68] pesquisaram o processo de gaseificação de bio-óleo derivado da pirólise rápida da casca de arroz, mediante um gaseificador de fluxo arrastado em escala laboratorial, visando à produção de gás de síntese rico em hidrogênio. Desta forma, foi avaliada a influência da razão ER na composição volumétrica e PCI do gás de síntese obtido, bem como na relação molar H_2/CO , teor de alcatrão e eficiência da gaseificação a frio. Os resultados mostraram que a concentração de hidrogênio no gás decresceu de 42% para 25% (em volume), enquanto o monóxido de carbono diminuiu de 39% para 20% (em volume), conforme a razão ER passou de 0,1 para 0,5. Verificou-se também que nesta faixa de razões de ER, o PCI do gás de síntese se reduz de 13,5 para 4,5 MJ/Nm³, enquanto a concentração do alcatrão diminuiu de 0,9 para 0,1 g/Nm³. Com relação à eficiência da gaseificação a frio observou-se uma tendência crescente até 75% na faixa de razões ER entre 0,1 e 0,3, no entanto, a eficiência se reduz para 40% conforme a razão ER aumenta progressivamente de 0,3 para 0,5. Finalmente os autores concluem que, baseados na relação molar H_2/CO obtida no gás de síntese (valor máximo de 1,2) e no valor calorífico do gás produzido, este poderia ser utilizado como matéria prima na síntese Fischer-Tropsch para produção de combustíveis líquidos ou como combustível em turbinas a gás para geração de eletricidade, respectivamente.

Feng et al. [69], avaliaram o processo de gaseificação de misturas de carvão/bio-óleo (CB), utilizando um reator atmosférico de fluxo arrastado em escala laboratorial, bem como misturas de ar/vapor como agente de gaseificação, visando à produção de gás de síntese (rico em hidrogênio e monóxido de carbono, principalmente). Os autores demonstraram que a operação do reator com altas razões vapor/carbono e altas temperaturas favorece a produção de gás de síntese, a qual aumentou de 1,0 para 1,6 Nm³/kg mistura CB conforme a razão vapor/carbono (em peso) foi acrescentada de 1 até 5, obtendo-se uma concentração molar final de hidrogênio e monóxido de carbono no gás de síntese de 50% e 15% (% molar livre de nitrogênio), respectivamente. Da mesma forma, foi verificado que o aumento da temperatura de gaseificação entre 1.000°C e 1.400°C favorece o incremento na produção do gás de

síntese, a qual passou de 1,25 para 1,75 Nm³/kg mistura CB, respectivamente. Observou-se também nesta faixa de temperaturas de operação, que a concentração de hidrogênio atingida foi de 60% (% molar livre de nitrogênio), enquanto a conversão de carbono presente na mistura CB foi avaliada em 95%.

Kan et al. [70] estudaram a produção de hidrogênio em escala laboratorial num sistema integrado de gaseificação de bio-óleo (derivado da pirólise rápida de biomassa) e reforma catalítica com vapor do gás de síntese produzido. Os resultados mostraram que para uma temperatura de gaseificação em torno de 800°C e pressão de 1,0 atm, o índice de conversão de hidrogênio e carbono foi de 30% e 50%, respectivamente. No entanto, com a integração ao processo de reforma catalítica com vapor do gás de síntese produzido, espera-se um índice de conversão de hidrogênio de 81,4%, enquanto o índice de conversão de carbono aumenta para 87,6%. Adicionalmente, pode-se obter uma mistura de hidrogênio (76% em volume), dióxido de carbono (23% em volume) e alguns traços de monóxido de carbono e metano (1% em volume) após o processo de reforma catalítica.

2.4.3 Gaseificação de petróleo cru

Um das primeiras tecnologias para a conversão termoquímica de matérias primas de origem fóssil corresponde ao processo de gaseificação desenvolvida pela empresa *Texaco*, (TGP, do inglês) no final da década de 1940. Esta tecnologia foi criada para produzir um gás de síntese rico em hidrogênio e monóxido de carbono, principalmente, com potencial para ser aplicado em plantas químicas e refinarias de petróleo [71]. Inicialmente a tecnologia TGP foi projetada para processar gás natural, seguidamente na década de 1950, foi modificada para petróleo cru tipo pesado, enquanto na década de 70 e 80 foi adaptada para combustíveis sólidos (como carvão) e coque de petróleo, respectivamente [71]. Desde sua origem, o processo TGP tem sido um meio atrativo para a produção de hidrogênio, sendo umas das tecnologias comercialmente comprovadas, com benefícios ambientais, além de gerar produtos valiosos a partir de matérias primas com alto teor de enxofre [72]. A TGP converte óleos pesados como resíduos de vácuo e asfaltenos em um gás de síntese, conformado principalmente de hidrogênio e monóxido de carbono. Conforme o processo TGP seja estendido ao processamento de uma ampla gama de óleos, especialmente aqueles com maior teor de enxofre, se espera um aumento da disponibilidade de hidrogênio numa refinaria de

petróleo, o que por sua vez incrementa o rendimento de produtos de maior valor agregado. Além disto, proporciona uma redução na produção de óleo combustível de alto teor de enxofre e a mitigação do impacto ambiental na refinaria de petróleo [72]. Alguns trabalhos experimentais e modelagens teóricas com relação ao processo de gaseificação de petróleo cru têm sido desenvolvidos, com a finalidade de estudar os parâmetros de operação adequados e o desempenho do processo termoquímico.

Assim, Yue et al. [73] desenvolveram um modelo cinético para a gaseificação de petróleo tipo pesado na presença de CaO como catalisador. Os autores estudaram os efeitos de alguns parâmetros, tais como a temperatura, razão mássica de vapor/petróleo, relação mássica de CaO/petróleo e tempo de residência no índice de produção de alcatrão e dióxido de carbono. 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 que um valor médio de alcatrão de 15 g/Nm³ no gás de síntese foi atingido. Verificou-se também que a relação CaO/petróleo tem um impacto positivo no *cracking* do alcatrão, porquanto foi observada uma redução de 15% no índice de alcatrão conforme a relação mássica de CaO/petróleo foi incrementada de 0,5 para 0,9. Da mesma forma, o trabalho ilustrou que o aumento da temperatura de gaseificação de petróleo cru pesado (de 500°C para 1.000°C) e do tempo de residência no gaseificador (de 10 min pra 24 min) conduz a uma redução considerável da concentração do alcatrão no gás de síntese produzido de 40 para 5 g/ Nm³.

Banisaeed e Rezaee-Manesh [74] desenvolveram um modelo cinético de gaseificação de petróleo cru tipo pesado para investigar a influência da razão de oxigênio e pressão sobre a qualidade de gás de síntese e alguns outros parâmetros de desempenho da gaseificação. Os resultados mostraram que a relação de oxigênio melhora o valor calorífico do gás de síntese produzido (em termos de PCS) e a eficiência a frio do processo de gaseificação, os quais incrementam de 8,0 para 10,0 MJ/m³ e de 35% para 70%, respectivamente, conforme a razão de oxigênio aumenta de 0,4 até 1,0 (razão estequiométrica de oxigênio). De outro modo, os autores também demonstraram que o incremento da pressão de gaseificação de 10 atm para 40 atm apresentou efeitos menores no processo de conversão termoquímica do petróleo pesado, particularmente em termos de produção específica de gás de síntese e do PCS, onde foi

observado um incremento de 7% (equivalente a 15,0 m³/kg petróleo pesado) e 11% (equivalente a 9,0 MJ/m³) respectivamente.

Yang et al. [75] estudaram a gaseificação de petróleo pesado num reator de leito fluidizado para produzir um gás de síntese rico em hidrogênio, usando técnicas de simulação de processos químicos. Assim, foram investigados alguns parâmetros, como temperatura de gaseificação e razão vapor/petróleo e seu efeito no índice de produção de hidrogênio. Os resultados mostraram que a temperatura desempenha um papel importante no processo de gaseificação, sendo que o incremento da temperatura entre 600°C e 1.000°C conduz a um aumento no índice de hidrogênio de 50,0 para 60,0 g/kg petróleo pesado, enquanto um incremento de 57% no índice de produção de hidrogênio é esperado conforme a razão vapor/petróleo aumenta de 0,4 para 0,8 kg vapor/kg óleo pesado, sob condições isotérmicas de operação no gaseificador de leito fluidizado (600°C).

Peng, Farahani e Gao [76] simularam o processo de gaseificação de petróleo cru, usando vapor como agente gaseificação, com o intuito de prever a produção de gás de síntese, concentração de alcatrão, bem como o desempenho do gaseificador. Os autores avaliaram o efeito de alguns parâmetros críticos, tais como temperatura de gaseificação, razão de vapor/petróleo sobre a produção específica de hidrogênio, teor de alcatrão e conversão de carbono para três tipos de petróleo diferentes. Os resultados mostraram que o índice de produção de hidrogênio para os três tipos de petróleo aumentou na faixa de 25-30 g/kg petróleo para 35-40 g/kg petróleo cru, conforme a razão vapor/petróleo foi acrescentada de 0,5 para 0,8 (kg vapor/kg petróleo), respectivamente. Isto explica-se pelo favorecimento das reações endotérmicas de *cracking* e reforma de hidrocarbonetos na presença de vapor e altas temperaturas, o que conduz a um incremento na produção específica de hidrogênio e monóxido de carbono. Assim, no caso particular da reforma de metano espera-se a formação de três moles de hidrogênio por cada mol de metano reformado. Entretanto, a concentração do alcatrão e hidrocarbonetos pesados no gás de síntese obtido foi reduzida de 40 para 5 g/ Nm³, na mesma faixa de razões de vapor/petróleo. No entanto, descobriu-se também que o incremento da temperatura de 700°C para 1.000°C (mantendo uma razão de vapor/petróleo de 0,8) acarretou um aumento no índice de produção de hidrogênio de 37,5% (55 g/kg petróleo cru), bem como o aumento da conversão de carbono de 35% para 95% (em peso),

respectivamente. No entanto, a concentração de alcatrão foi reduzida de 5,0 até 1,0 g/Nm³ na mesma faixa de temperaturas avaliadas.

Ashizawa et al. [77] estudaram as características da conversão termoquímica de petróleo cru tipo pesado (denominado de Orimulsion™) através do processo da gaseificação com oxigênio puro e/ou misturas de ar enriquecido com oxigênio. Para isto foi usado um gaseificador pressurizado (19,0 bar) de fluxo arrastado em escala piloto (com altura de 3,0 m e diâmetro interno de 0,30 m) e capacidade de 2,4 t/d de petróleo. O estudo permitiu investigar alguns indicadores de desempenho durante a gaseificação, entre eles o PCS do gás de síntese produzido, distribuição da temperatura de gaseificação ao longo do reator, eficiência de gaseificação a frio e eficiência de conversão de carbono, principalmente. Assim, os resultados mostraram que o PCS do gás de síntese diminuiu de 10,7 para 9,5 MJ/Nm³ conforme a razão de equivalência de oxigênio aumentou de 0,36 para 0,42, enquanto a eficiência de gaseificação a frio mostrou uma redução de 85% para 75% na mesma faixa de razões equivalentes de oxigênio. Por outro lado, os autores identificaram que a distribuição de temperatura de gaseificação ao longo do reator variou na faixa de 1.100°C e 1.450°C, sendo que esta incrementa conforme o aumento da razão ER de oxigênio, assim observou-se também um incremento da eficiência de conversão de carbono no petróleo cru após gaseificação até 97% aproximadamente. Finalmente a concentração do hidrogênio e monóxido de carbono atingida no gás de síntese produzido foi de 39,4% e 38,7% (em volume), respectivamente, considerando uma razão de equivalência de oxigênio de 0,38.

Vaezi et al. [78] desenvolveram uma modelagem de equilíbrio termoquímico com o intuito de prever o desempenho de um gaseificador de petróleo cru tipo pesado, utilizando ar como agente de gaseificação. A modelagem abrangeu o equilíbrio químico e termodinâmico da reação de gaseificação global, a fim de prever a distribuição final das espécies químicas esperadas no gás de síntese produzido. Assim, foi estudada a influência da razão ER e a pressão do reator sobre alguns parâmetros de operação e desempenho do gaseificador como: a relação molar H₂/CO no gás obtido, temperatura do processo de gaseificação, valor calorífico (em termos do PCI) e concentração do gás de síntese produzido, bem como as eficiências de gaseificação a frio e de conversão de carbono. Os resultados revelaram que a concentração de hidrogênio no gás de síntese produzido diminuiu de 40% para 15% (em volume livre de nitrogênio), conforme a razão ER aumentou de 0,4 até 0,7. Similarmente, os autores

demonstraram que a concentração do monóxido de carbono foi reduzida de 52% para 32% (em volume livre de nitrogênio) na mesma faixa de razões ER.

No caso particular do PCI do gás de síntese, a modelagem desenvolvida por Vaezi et al. [78] permitiu prever uma redução do conteúdo energético do gás produzido de 12,0 para 6,0 MJ/Nm³, bem como um incremento da temperatura de gaseificação de 2.000°C para 4.000°C, quando a razão ER passou de 0,4 para 0,7, respectivamente. Da mesma forma, observou-se que a máxima eficiência de gaseificação a frio e de conversão carbono foi de 85% e 79%, as quais foram atingidas considerando uma razão ER de 0,35 e 0,70, respectivamente. Finalmente, os autores demonstraram que o incremento da pressão de gaseificação de 10 atm para 80 atm não apresentou variações significativas nos parâmetros de desempenho do gaseificador considerados neste trabalho.

De modo geral, e considerando os maiores custos que demanda a operação da gaseificação com oxigênio, a utilização de vapor como agente de gaseificação seria a mais recomendada para a geração de um gás com alto conteúdo energético e teor considerável de hidrogênio. Em termos de qualidade térmica do vapor, prefere-se o vapor superaquecido em vez do vapor saturado a fim de evitar uma redução da temperatura interna do gaseificador, o que poderia comprometer a cinética química das reações e o desempenho da gaseificação. Conforme o conteúdo de hidrocarbonetos leves, hidrogênio e monóxido de carbono na fase gasosa aumentem, como resultado das reações simultâneas de reforma com vapor dos hidrocarbonetos (naftenos, resinas, asfaltenos e aromáticos, entre outros), espera-se um incremento no conteúdo energético do gás síntese produzido. Desta forma, os derivados da conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo poderiam se tornar em produtos de maior valor agregado e, portanto serem reintegrados à própria refinaria de petróleo como insumo/matéria prima de outros processos internos da indústria. Segundo Gross, Wolff e GmbH [79], um dos principais processos de hidrotreatamento nas refinarias de petróleo corresponde ao processo de hidrodessulfurização profunda de combustíveis líquidos destinados ao transporte (óleo diesel, gasolina para automóvel e aviação, entre outros) ou correntes intermediárias da refinaria, onde grandes quantidades de hidrogênio são necessárias, a fim de reduzir a concentração de compostos de enxofre até níveis indicados pelas normas ambientais em vigor. Estes processos poderiam se integrar com a produção de derivados

energéticos e potenciais insumos químicos a partir da conversão termoquímica da BO de petróleo.

Dependendo das características e composição química das correntes submetidas ao processo de hidrodessulfurização, estima-se que entre 60 e 170 Nm³ H₂/m³ de óleo combustível, são requeridos [80]. Atualmente, 96% da produção mundial de hidrogênio é procedente de combustíveis fósseis, sendo a reforma catalítica com vapor de hidrocarbonetos leves como o gás natural e gás liquefeito do petróleo o principal método de obtenção (>75% da produção total) [81]. A crescente demanda mundial de energia fóssil e a progressiva redução das fontes não renováveis poderiam contribuir no aumento dos preços nos combustíveis convencionais, desfavorecendo a produção de hidrogênio a partir do gás natural como principal matéria prima [82], o que faz necessário a procura de outras fontes alternativas e mecanismos de produção, entre eles a oxidação parcial ou gaseificação dos resíduos derivados do refino de petróleo, incluindo o coque e a BO de petróleo. Embora não seja comum a utilização da gaseificação da BO de petróleo, o presente trabalho propõe o estudo da conversão termoquímica direta da BO de petróleo (sem recuperação prévia das frações orgânicas), utilizando a gaseificação como mecanismo de tratamento alternativo aos atualmente utilizados como a disposição direta dos resíduos oleosos em aterros ou incineração sem recuperação de calor/eletricidade. Deste modo, o estudo da conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo será abordado mediante técnicas de simulação de processos químicos baseadas numa modelagem de equilíbrio cinético, utilizando o software Aspen HYSYS® v.8.6 como ferramenta computacional de cálculo. Assim, o presente trabalho permitirá avaliar diferentes parâmetros de desempenho da gaseificação dos resíduos oleosos, considerando misturas ar/vapor superaquecido como agentes de gaseificação, bem como as possibilidades de obtenção de um gás de síntese com alto potencial para a geração de combustíveis líquidos sintéticos, energia elétrica e/ou produção de insumos químicos, com potencial uso nos processos intermediários da refinaria de petróleo ou em outras indústrias químicas. Assim, os produtos obtidos a partir deste processo, além de apresentar um alto conteúdo energético, possuem um valor econômico considerável, posicionando esta tecnologia como promissora e atrativa para a gestão ambiental e valorização energética dos resíduos de BO de petróleo procedentes do refino antes de sua disposição [83]. Finalmente, a Tabela 2.3 mostra o resumo das principais tecnologias e suas características para o tratamento dos resíduos de BO de petróleo em escala laboratorial e piloto/industrial.

Tabela 2.3 - Resumo e comparação das principais tecnologias para o tratamento de resíduos de BO de petróleo [8].

Tecnologia	Escala	Eficiência (%)	Custo (US\$/m³)	Tempo	Subprodutos	Vantagens	Limitações
Extração com Solvente	Piloto	50-75	>200	<1-2 dias	Compostos orgânicos voláteis, BO irrecuperável.	Fácil e rápida aplicação, eficiente.	Alto consumo de solvente, alto custo e ambientalmente não atrativa pelos metais pesados.
Centrifugação	Piloto	<50	100-200	<1-2 dias	Águas residuais, BO irrecuperável.	Fácil e rápida aplicação, eficiente. Alta produtividade, não precisa químicos adicionais.	Altos custos de capital e manutenção. Alto consumo de energia, problemas de ruído e necessidade de pré-tratamento da BO. Incapacidade para o tratamento dos metais pesados.
Surfactantes	Piloto	75-90	>200	<1-2 dias	Águas residuais, BO irrecuperável.	Fácil e rápida aplicação, eficiente. Limitado efeito no tratamento dos metais pesados.	Alto custo. O uso de surfactantes químicos poderia ser tóxico e devem ser extraídos do óleo recuperado.
Tecnologia <i>Freeze/thaw</i>	Laboratorial	50-75	-	<1-2 dias	Águas residuais, BO irrecuperável.	Fácil aplicação, curtos tempos de tratamento. Adequado para regiões frias.	Baixa eficiência. O custo poderia ser alto devido aos altos consumos de energia para o congelamento. Incapacidade para o tratamento dos metais pesados.
Pirólise	Piloto	50-75	100-200	<1-2 dias	Compostos orgânicos voláteis e <i>char</i> .	Rápida e eficiente. O óleo recuperado pode ser melhorado. Altas capacidades de operação.	Altos custos de investimento, manutenção e operação. Alto consumo de energia. Não adequado para BO com alto teor de umidade.
Irradiação com Micro-Onda	Piloto	>90	-	<1-2 dias	Compostos orgânicos voláteis, Águas residuais, sólidos irrecuperáveis.	Muito rápida e eficiente. Não precisa de adição de agentes químicos.	Projeto especial de equipamentos. Alto custo de investimento e de operação. Alto consumo de energia. Baixa capacidade de tratamento. Incapacidade para o tratamento dos metais pesados.
Eletrocínética	Laboratorial	50-75	-	<1-2 dias	Águas residuais e resíduos de BO de petróleo.	Rápida e eficiente. Não precisa de adição de agentes químicos. . Limitado efeito no tratamento dos metais pesados.	Baixa capacidade de tratamento. Alta complexidade na sua aplicação.

Continuação...

Tabela 2.3- Resumo e comparação das principais tecnologias para o tratamento de resíduos de BO de petróleo [8].

Tecnologia	Escala	Eficiência (%)	Custo (US\$/m³)	Tempo	Subprodutos	Vantagens	Limitações
Irradiação com Ultrassom	Laboratorial	50-75	-	<1-2 dias	Águas residuais, sólidos irrecuperáveis.	Fácil aplicação e eficiente. Não precisa químicos adicionais.	Alto custo de equipamentos. Baixa capacidade de tratamento. Incapacidade para o tratamento dos metais pesados.
Flotação com Espuma	Laboratorial	50-75	-	<1-2 dias	Grandes quantidades de águas residuais.	Fácil aplicação. Baixo consumo de energia.	Relativamente de baixa eficiência. Altos requerimentos de água. Não adequado para tratamento de BO altamente viscosa. Incapacidade para o tratamento dos metais pesados.
Incineração	Piloto	>90	>200	<1-2 dias	Emissões de gases perigosos. Material particulado (cinzas volantes).	Rápida e completa remoção de PAHs contidos na BO. Possibilidade de recuperação de calor.	Alto custo de equipamentos e combustíveis auxiliares. Emissões gasosas e cinzas volantes precisam ser tratadas. Pré-tratamento de remoção de umidade é requerido. Incapacidade para o tratamento dos metais pesados.
Estabilização / Solidificação	Laboratorial	>90	100-200	1-6 meses	Produtos solidificados e estabilizados.	Rápida e eficiente encapsulamento dos PAHs nos produtos solidificados. Baixo custo e alta capacidade de captura de metais pesados.	Redução no teor de umidade na BO é requerida. Os PAHs não são completamente removidos. Perdas de calor são evidenciadas. Os produtos estabilizados requerem de uma apropriada gestão ambiental.
Oxidação	Laboratorial	>90	>200	<1-2 dias	CO ₂ e compostos intermediários de oxidação	Rápida e completa remoção de PAHs contidos na BO.	Consideráveis quantidades de químicos reagentes são requeridas. Alto custo e ambientalmente não atrativa. Perdas de recuperação de calor. investimento, manutenção e operação. Limitado efeito no tratamento dos metais pesados.

Continuação...

Tabela 2.3- Resumo e comparação das principais tecnologias para o tratamento de resíduos de BO de petróleo [8].

<i>Landfarming</i>	Piloto	75-90	50-100	6-12 meses	Compostos orgânicos voláteis, solos contaminados e lixiviados perigosos.	Baixo custo e pouca manutenção. Grandes capacidades de tratamento de resíduos de BO.	Considera-se um processo muito lento. Apresenta problemas associados à emissão de voláteis orgânicos. Alto risco de poluição de água subterrânea. Requer grandes áreas de terra para sua aplicação.
Aterro	Piloto / Industrial	75-90	50-100	1-2 anos	Solos contaminados. Quantidades relativamente pequenas de compostos orgânicos voláteis	Grandes capacidades de tratamento de resíduos de BO. Custo relativamente baixo. Emissões orgânicas voláteis são coletadas, enquanto a poluição de águas subterrâneas poderia ser evitada.	Maiores custos do que o tratamento do <i>landfarming</i> . Considera-se um processo também muito extensamente lento. Ocupada grandes áreas de terra para sua aplicação.
Compostagem	Piloto / Industrial	75-90	50-100	6-12 meses	Emissões de compostos orgânicos voláteis	Capacidades de tratamento de resíduos de BO relativamente grandes. Menores requerimentos de terra do que o <i>landfarming</i> . Adequado para regiões frias e terrenos variados.	Alto custo e pequenas capacidades de tratamento de resíduos de BO do que a tecnologia <i>landfarming</i> . Considera-se um processo que demanda uma considerável área de terra para sua aplicação.
Biolodos	Piloto / Industrial	>90	100-200	6-12 meses	Lodos oleosos	Alta capacidade de biodegradação. Alto desempenho na remoção de PAHs. Menores áreas de terra para sua aplicação são requeridas	Altos custos. Pequenas capacidades de tratamento de resíduos de BO são esperadas. Precisa de uma operação especializada, manutenção e monitoramento. Os lodos residuais requerem de uma gestão ambiental apropriada.
Gaseificação	Piloto / Industrial	75-90	-	8-12 horas	Gás de síntese, resíduos sólidos, cinzas, coque.	Alta eficiência de conversão. Valorização energética dos resíduos de BO de petróleo.	Altos custos de investimento, manutenção e operação do gaseificador. Demanda de vapor superaquecido.

CAPITULO III

3 Simulação da Gaseificação da Borra de Petróleo

Neste capítulo é apresentado o software de simulação de processos químicos usado neste trabalho e suas principais características, bem com a seleção do modelo de propriedades termodinâmicas utilizado na modelagem cinética de simulação do processo de gaseificação de resíduos de BO de petróleo. Posteriormente, é apresentada a estratégia de simulação adotada para o sistema de conversão termoquímica dos resíduos de BO derivados do refino de petróleo, mediante o processo de gaseificação utilizando misturas de ar e vapor superaquecido. Seguidamente são mostradas as principais reações químicas consideradas no processo de gaseificação de BO a simular, bem como as velocidades de reação e parâmetros cinéticos levados em conta. Finalmente, é feita uma análise comparativa entre os principais resultados obtidos neste trabalho e algumas referências bibliográficas com relação à gaseificação de petróleos extrapesados. Isto com o intuito de estabelecer critérios que permitam validar o modelo cinético de simulação proposto para a gaseificação de resíduos oleosos derivados da refinaria de petróleo.

3.1 *Software* de simulação - Descrição e características

Para a realização da simulação do processo de gaseificação dos resíduos de BO de petróleo foi selecionado o simulador de processos químicos Aspen HYSYS® v.8.6, o qual é frequentemente usado para modelar matematicamente processos químicos, desde operações unitárias até plantas químicas completas e refinarias. O software permite realizar cálculos de engenharia química, incluindo aqueles relacionados com balanços de massa e energia, equilíbrio líquido/vapor, transferência de calor e massa, cinética química, fracionamento, queda de pressão, entre outros. Adicionalmente, o software é amplamente utilizado na indústria e na academia para a abordagem de simulações tanto em regime permanente quanto transiente, projeto e modelagem de processos químicos, incluindo a avaliação do desempenho e otimização dos mesmos [84], [85].

3.1.1 Características do software Aspen HYSYS®

Os cálculos no software Aspen HYSYS® são realizados de forma automática, sendo inicializados conforme as operações unitárias a serem simuladas e o método de propriedades termodinâmicas fiquem especificados. O software tem várias operações unitárias que podem ser usadas para construir determinado fluxograma, o que por sua vez permite a modelagem de uma ampla variedade de processos de petróleo, gás, petroquímicos e químicos, por meio da interligação adequada das unidades de processo selecionadas e suas respectivas correntes mássicas e de energia [86], [87]. Da mesma forma, é possível juntar operações unitárias regidas pela termodinâmica e os balanços de massa/energia (trocadores de calor, separadores, bombas, compressores, reatores, colunas, etc.) com operadores lógicos tais como: ajustar valor, estabelecer valor e reciclo. Também podem ser interconectadas outras operações, particularmente utilizadas na modelagem dinâmica, como: controladores, blocos de funções de transferência e seletores [88].

Na modelagem de uma determinada operação unitária, o software Aspen HYSYS® utiliza uma abordagem baseada nos graus de liberdade, incrementando a flexibilidade com a qual as soluções são obtidas. Para a maioria das operações unitárias, o fornecimento de informações não exige uma ordem específica. Assim, uma vez preenchidos os dados mínimos requeridos para a simulação, o software calcula instantaneamente todas as incógnitas que podem ser determinadas em concordância com os graus de liberdade e com a informação providenciada.

Por exemplo, no caso da simulação de uma bomba centrífuga, se a corrente de entrada na bomba é totalmente definida em termos de vazão volumétrica, temperatura, pressão e concentração, o software imediatamente transfere tanto a composição quanto a vazão volumétrica para a corrente de saída da bomba. Adicionalmente, se a eficiência da bomba e o incremento de pressão são fornecidos, a corrente de saída e o fluxo de energia da bomba serão totalmente definidos. Se, por outro lado, a vazão volumétrica de entrada na bomba não for definida, o simulador Aspen HYSYS® não poderá calcular nenhuma condição de saída até prover no mínimo três parâmetros da bomba, tais como a eficiência, aumento de pressão e consumo de energia elétrica. No caso particular da operação da bomba, esta apresenta três graus de liberdade, portanto, são requeridos três parâmetros de entrada a fim de obter a corrente de saída da bomba totalmente definida.

3.1.2 Seleção do modelo de propriedades termodinâmicas

Considerando as características dos compostos químicos (hidrocarbonetos de alto peso molecular e gases) envolvidos no processo termoquímico a ser simulado, foi selecionado o modelo de propriedades termodinâmicas *Peng-Robinson* (PR) do Aspen HYSYS®, o qual é bastante recomendado para aplicações em sistemas de petróleo, gás e processos petroquímicos em geral. O modelo PR também é ideal para cálculos de equilíbrio líquido/vapor, bem como para o cálculo de densidades líquidas para sistemas de hidrocarbonetos (caso particular da BO de petróleo). Diversas modificações no modelo PR têm sido feitas, a fim de estender seu escopo em termos de aplicabilidade e precisão nas previsões para alguns sistemas não ideais. No entanto, em sistemas altamente não ideais, o uso de modelos de atividade é recomendado [88].

O modelo de propriedades termodinâmicas PR soluciona rigorosamente qualquer sistema de uma, duas ou três fases com um alto grau de eficiência e confiabilidade, sendo aplicável numa ampla faixa de condições operacionais, principalmente para temperaturas superiores a (-271°C) e pressões menores a 100 MPa. Em termos gerais, para aplicações específicas na área de petróleo, gás ou petroquímica, o modelo termodinâmico PR do Aspen HYSYS®, é o pacote de propriedades mais apropriado. Algumas das operações unitárias nas quais o modelo PR é comumente usado são: desidratação de trietilenoglicol (TEG, do inglês), desidratação do TEG com aromáticos, processo de gás criogênico, separação de ar, colunas de destilação atmosférica e a vácuo de petróleo, sistemas de hidrogênio, inibição de hidratos e sistemas de hidrocarbonetos.

Levando em consideração a origem dos resíduos de BO de petróleo, o software Aspen HYSYS® seria uma das ferramentas computacionais mais adequadas para estudar sistemas termoquímicos baseados em hidrocarbonetos e que, juntamente com a seleção do modelo de propriedades termodinâmicas de *Peng-Robinson*, permitiria uma abordagem abrangente do modelo de simulação da gaseificação de resíduos de BO procedentes do refino de petróleo proposto neste trabalho. A Figura 3.1 mostra a estratégia de simulação utilizada nesta modelagem, onde o sistema de conversão termoquímica dos resíduos oleosos foi subdividido em três blocos: (i) Produção dos resíduos de BO de petróleo, (ii) Alimentação da BO e agentes de gaseificação e (iii) Gaseificação de BO de petróleo, os quais serão tratados com

maior detalhamento nas secções seguintes, enquanto o gás de síntese produzido, a conversão termoquímica em hidrogênio e seu potencial uso em processos de hidrodessulfurização também serão abordados nos capítulos seguintes.

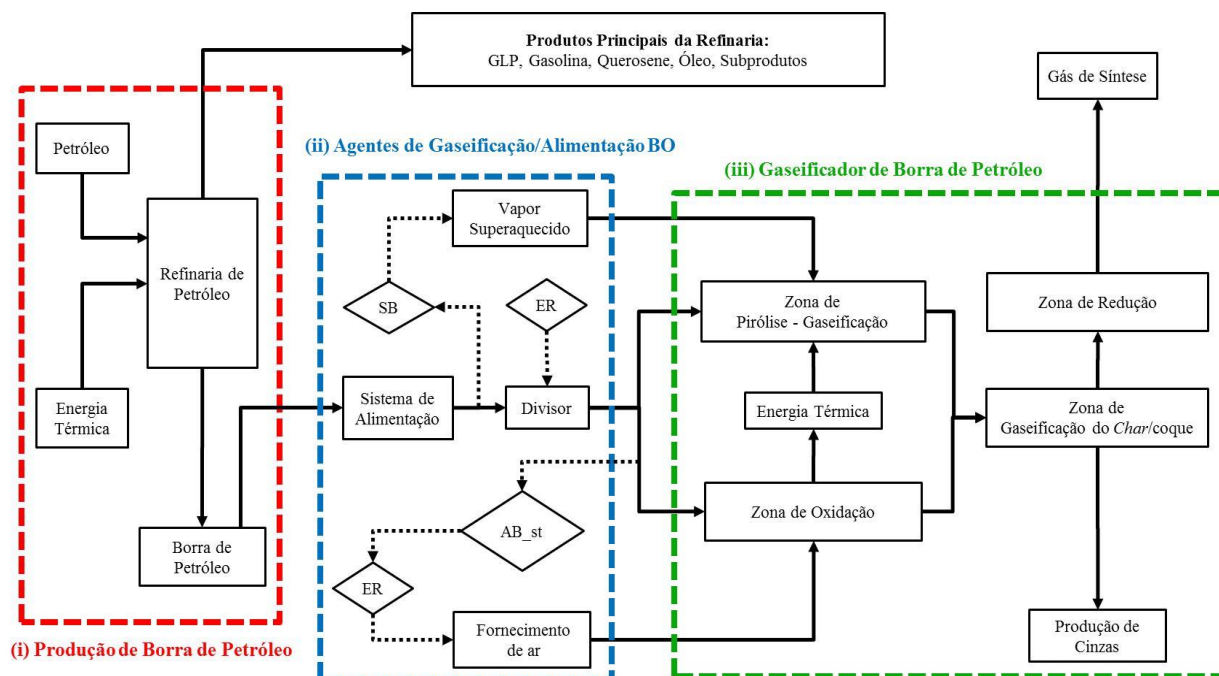


Figura 3.1 - Estratégia de simulação do processo de gaseificação de BO de petróleo.

3.2 Estratégia de simulação - Produção de BO de petróleo

Neste bloco é modelado o processo de refino de petróleo, com o intuito de estimar o volume potencial de resíduos de BO de petróleo a ser gaseificado, como se observa na Figura 3.2. Onde uma quantidade pré-determinada de petróleo é destinada ao processo de refino mediante a destilação atmosférica, utilizando uma fonte externa de calor para o fornecimento da energia térmica requerida no processo. Deste modo, são obtidos os principais produtos da refinaria, bem como os resíduos de BO de petróleo. Com relação aos produtos refinados, estes foram incluídos no modelo de simulação, visando à possibilidade da integração do hidrogênio derivado da conversão do gás de síntese (obtido a partir gaseificação da BO de petróleo) e seu potencial uso no processo de hidrodessulfurização do óleo (diesel e combustível) com alto teor de enxofre.

(i) Produção de Borra de Petróleo

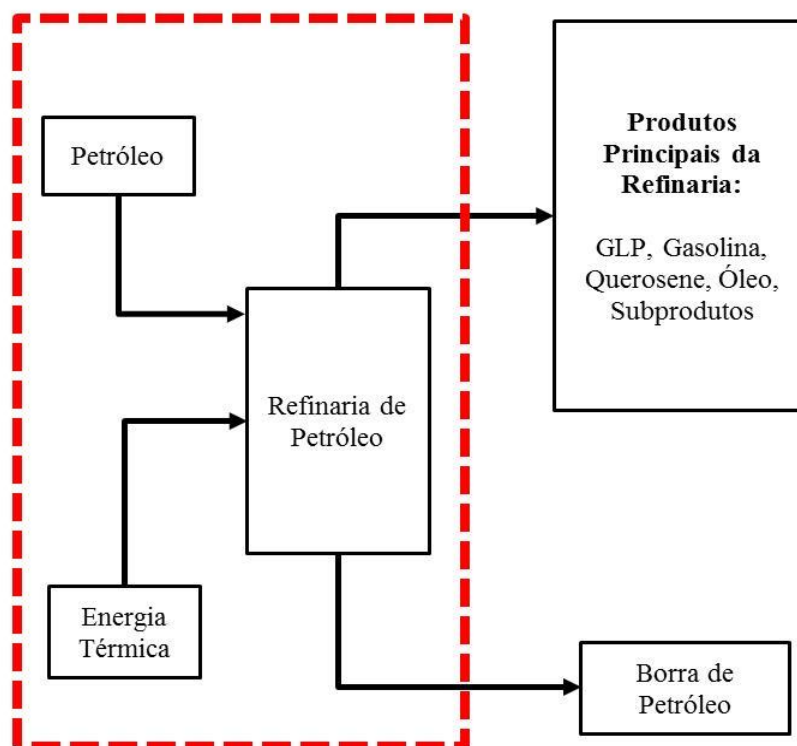


Figura 3.2 - Simulação da produção de BO de petróleo.

3.2.1 Capacidade de refino de petróleo e principais derivados

Para a seleção da quantidade de petróleo a ser refinado foi levada em consideração a informação disponibilizada pelo anuário estatístico Brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis [15], a partir da qual pode ser estimada uma capacidade média de refino de petróleo no Brasil em torno de 1.000 t/h (aproximadamente 200.000 barris/dia e densidade de 0,756 t/m³), como mostrado na Figura 3.3, onde são apresentadas as capacidades nominais de refino de petróleo das principais refinarias do Brasil.

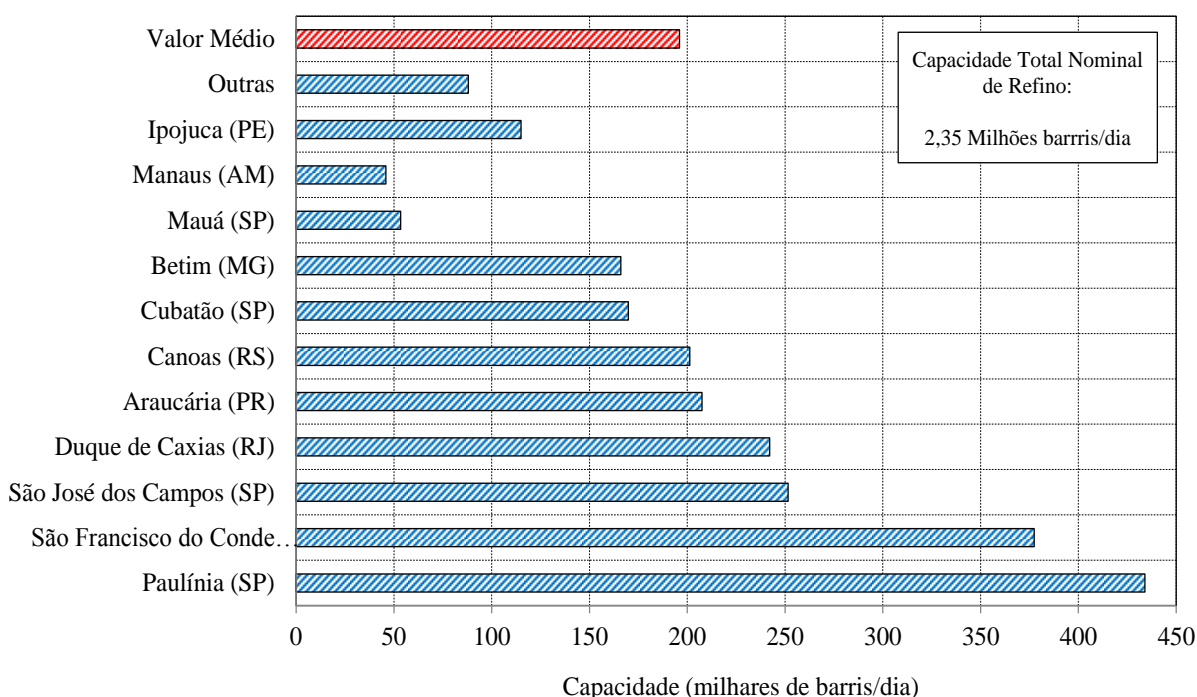


Figura 3.3 - Capacidade nominal de refino de petróleo das refinarias no Brasil [15].

Os principais produtos obtidos através do refino de petróleo foram estabelecidos conforme a informação estatística apresentada pela Agência Nacional de Petróleo (ANP) do Brasil nos últimos anos, onde aproximadamente 257 mil t/dia de derivados energéticos e cerca de 41 mil t/dia de derivados não energéticos são produzidos, como se mostra na Tabela 3.1 [15].

Considerando a diversidade dos produtos obtidos a partir do refino do petróleo, foi necessário reduzi-los a cinco produtos únicos a fim de delimitar o estudo e facilitar a simulação no Aspen HYSYS®. Deste modo, a produção total de gasolinas tipo A e de aviação, o total óleo diesel e óleo combustível, e o total de querosene de aviação e iluminante, foram unificados em um só produto denominado: gasolina, óleo e querosene, respectivamente, conforme se observa na Tabela 3.2. Os dois produtos restantes do refino do petróleo correspondem ao GLP (gás liquefeito do petróleo) e subprodutos, os quais correspondem a derivados não energéticos e subprodutos não especificados, principalmente. A Tabela 3.2, permite observar também os rendimentos mássicos estimados para todos os produtos unificados em relação ao total de petróleo processado na refinaria. No que se refere aos resíduos de BO de petróleo, assumiu-se uma porcentagem de geração de resíduos equivalente a 0,20% (em peso) do petróleo refinado [6],[8].

Tabela 3.1 - Produtos derivados do refino de petróleo no Brasil [15].

Produtos Energéticos	t/dia
Gasolina A	67.973
Gasolina de Aviação	221
GLP	17.842
Óleo combustível	38.300
Óleo diesel	116.950
Querosene de Aviação - QAV	14.312
Querosene iluminante	28
Outros	1.083
Subtotal	256.710
Produtos Não Energéticos	t/dia
Asfalto	7.649
Coque	11.180
Nafta	11.947
Óleo lubrificante	1.606
Parafina	317
Solvente	891
Outros	7.444
Subtotal	41.034
Total	297.744

Tabela 3.2 - Produtos refinados unificados e rendimentos mássicos do processo de refino.

Produtos Refinados Unificados	Produção de Refinados (t/dia)	Rendimento ^(a) Mássico (%)
GLP (Propano / Butano)	17.842	5,99
Gasolina (Tipo A / Aviação)	68.194	22,90
Querosene (Aviação / Iluminante)	14.340	4,82
Óleo (Diesel / Combustível)	155.250	52,14
Subprodutos (Não Energéticos / Outros)	41.523	13,95
Borra de Petróleo (BO)	595	0,20 ^(b)
Total	297.744	100

(a): Adaptado do anuário estatístico Brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis 2015 [15]; (b): Tomado das referências bibliográficas [6],[8].

3.2.2 Seleção dos componentes modelo das correntes envolvidas

Para a simulação das correntes mássicas envolvidas no processo de refino de petróleo no Aspen HYSYS® (petróleo, produtos refinados e resíduos de BO de petróleo, principalmente) é necessário defini-las mediante a designação de compostos químicos disponíveis na base de dados do software de simulação. Assim, para a seleção dos componentes modelo, associados

aos produtos refinados unificados, foi levada em consideração a mistura de hidrocarbonetos e suas cadeias carbônicas, bem como a faixa de temperaturas na qual os produtos são destilados (ponto de ebulição), conforme se mostra na Tabela 3.3. No caso particular do óleo, foram considerados dois componentes modelo para sua caracterização química. Um deles corresponde ao cetano, numa proporção de 99,5 % (em peso), enquanto o outro se refere ao dibenzotiofeno ($C_{12}H_8S$) [89]. Este último componente foi incluído a fim de considerar o teor dos compostos de enxofre presentes no óleo (assumiu-se aproximadamente 5.000 ppm de S no óleo, equivalente a 0,5% em peso). No que diz respeito aos resíduos de BO de petróleo, a Tabela 3.4 mostra os componentes modelo definidos para sua caracterização química, os quais abrangem uma mistura de hidrocarbonetos aromáticos de alto peso molecular, tais como o BTX (Benzeno, Tolueno e Xileno) e alguns compostos de 2 e 3 anéis aromáticos [8].

Tabela 3.3 - Componentes modelos dos produtos refinados unificados.

Produtos Refinados Unificados	Cadeias Carbônicas	Temperatura de Ebulição (°C)	Componentes Modelo Aspen HYSYS®	% Massa
GLP	C1 - C4	(-165) - 30	Propano: C_3H_8	5,99
Gasolina	C5 - C9	30 - 200	Octano: C_8H_{18}	22,90
Querosene	C10 - C14	175 - 275	Decano: $C_{10}H_{22}$	4,82
Óleo	C15 - C25	275 - 400	Cetano: $C_{16}H_{34}$ (99,5%) Dibenzotiofeno: $C_{12}H_8S$ (0,5%)	52,14
Subprodutos	> C25	> 400	Triacotano: $C_{30}H_{62}$	13,95
BO de Petróleo	C8 - C18	-	Definidos na Tabela 3.4	0,20
Total				100 %

Tabela 3.4 - Componentes modelos dos resíduos de BO de petróleo.

Componentes Modelos Aspen HYSYS®	Tipos de Hidrocarbonetos (%)	Peso Molecular (kg/kmol)	% Massa
Benzeno: C_6H_6	Hidrocarbonetos Alifáticos e Aromáticos (50,0)	78,0	10,0
Tolueno: C_7H_8		92,0	10,0
Naftaleno: $C_{10}H_8$		128,0	10,0
Fenol: C_6H_6O		94,0	10,0
Xileno: C_8H_{10}		106,0	10,0
Antraceno: $C_{14}H_{10}$	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (20,0)	178,0	5,0%
Pireno: $C_{16}H_{10}$		202,0	5,0
Fenantreno: $C_{14}H_{10}$		178,0	5,0
Criseno: $C_{18}H_{12}$		228,0	5,0
Água: H_2O	20,0	18,0	20,0
Enxofre: S	1,0	32,0	1,0
Sólidos – Óxidos: CaO	9,0	56,0	9,0
Total	100 %	-	100 %

Por outro lado, para a seleção dos componentes modelos na corrente de petróleo, foram considerados aqueles previamente estabelecidos tanto nos produtos refinados unificados quanto nos resíduos de BO de petróleo. Isto, considerando que a mistura dos componentes modelos dos derivados do refino de petróleo, subprodutos e resíduos como a BO de petróleo, seria equivalente aos componentes próprios do petróleo a ser refinado, conforme se apresenta na Tabela 3.5. Adicionalmente, é indicada a porcentagem mássica de todos os componentes selecionados para a caracterização química hipotética do petróleo, a qual será utilizada no modelo de simulação em Aspen HYSYS®, como se observa no Apêndice A.

Tabela 3.5 - Componentes modelos do petróleo a ser refinado.

Produtos / Resíduos	Componentes Modelos Aspen HYSYS®	% Massa Produtos do Refino	% Massa Resíduos BO	% Massa Petróleo
Produtos Refinados Unificados	Propano: C ₃ H ₈	5,99	-	5,99
	Octano: C ₈ H ₁₈	22,90	-	22,90
	Decano: C ₁₀ H ₂₂	4,82	-	4,82
	Cetano: C ₁₆ H ₃₄ (99,5%)	52,14	-	51,88
	Dibenzotiofeno: C ₁₂ H ₈ S (0,5%)		-	0,26
	Triacotano: C ₃₀ H ₆₂	13,95	-	13,95
Resíduos de BO de Petróleo	Benzeno: C ₆ H ₆	0,20	10,0	0,020
	Tolueno: C ₇ H ₈		10,0	0,020
	Naftaleno: C ₁₀ H ₈		10,0	0,020
	Fenol: C ₆ H ₆ O		10,0	0,020
	Xileno: C ₈ H ₁₀		10,0	0,020
	Antraceno: C ₁₄ H ₁₀		5,0%	0,010
	Pireno: C ₁₆ H ₁₀		5,0	0,010
	Fenantreno: C ₁₄ H ₁₀		5,0	0,010
	Criseño: C ₁₈ H ₁₂		5,0	0,010
	Água: H ₂ O		20,0	0,040
	Enxofre: S		1,0	0,002
	Sólidos – Óxidos: CaO		9,0	0,018
Total		100 %	100 %	100 %

3.3 Estratégia de simulação - Agentes de gaseificação e BO

Neste item é abordada a estratégia utilizada na simulação das etapas de alimentação dos resíduos de BO de petróleo e os agentes de gaseificação ao reator. Considerando a capacidade de refino de petróleo (1.000 t/h) e o rendimento de produção de resíduos oleosos (0,20 % do petróleo refinado) estabelecidos nos itens anteriores, se pode estimar uma capacidade da planta de gaseificação de resíduos de BO petróleo a simular em torno de 2.000 kg/h. O bloco

de alimentação dos agentes de gaseificação e da BO de petróleo se constitui de quatro etapas, as quais obedecem à ordem seguinte: (i) sistema de bombeamento da BO de petróleo, (ii) divisor da corrente mássica da BO de petróleo, (iii) fornecimento de ar na zona de oxidação parcial do gaseificador e, finalmente (iv) fornecimento de vapor superaquecido na zona de pirólise/gaseificação, conforme se mostra na Figura 3.4.

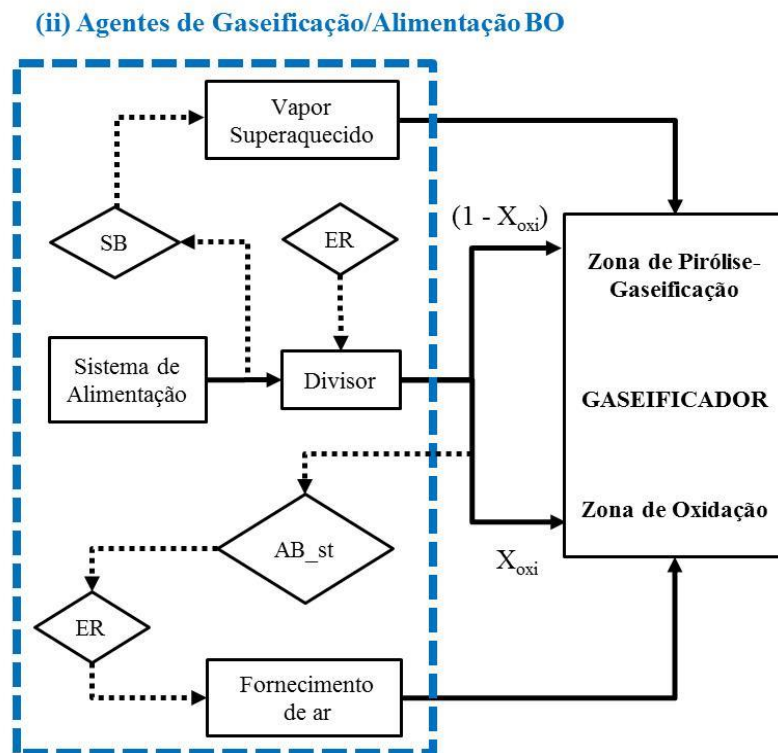


Figura 3.4 - Simulação dos agentes de gaseificação e alimentação da BO de petróleo.

3.3.1 Simulação - Alimentação dos resíduos de BO

Uma vez definida a vazão mássica de resíduos de BO de petróleo a tratar, esta é alimentada ao sistema de gaseificação através de uma bomba adequada para fluidos altamente viscosos (bomba de deslocamento positivo). Seguidamente a BO passa por um divisor, a fim de obter duas correntes: uma delas correspondente aos resíduos que serão enviados a um processo de oxidação (combustão em condições estequiométricas), enquanto a outra refere-se à quantidade de resíduos a ser gaseificados (decomposição térmica em condições subestequiométricas), como mostrado pelas Eq. 1 e Eq. 2.

$$(\dot{m}_{BO})_{oxi} = (\dot{m}_{BO}) \cdot X_{oxi} \quad \text{Eq. 1}$$

$$(\dot{m}_{BO})_{gaf} = (\dot{m}_{BO}) \cdot (1 - X_{oxi}) \quad \text{Eq. 2}$$

Onde:

$(\dot{m}_{BO})_{oxi}$: Vazão mássica de resíduos de BO a ser oxidados (kg/h)

$(\dot{m}_{BO})_{gaf}$: Vazão mássica de resíduos de BO a ser gaseificados (kg/h)

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

X_{oxi} : Fração de separação no divisor da quantidade de BO a ser oxidada (-)

3.3.2 Simulação - Alimentação dos agentes de gaseificação

No que se refere à alimentação dos agentes de gaseificação, foi considerada uma mistura de ar e vapor superaquecido (pressão de 2,0 bar e temperatura de 150°C), visando obter um gás de síntese rico em hidrogênio. De acordo com a Figura 3.4, a fração de separação (X_{oxi}) das correntes no divisor, pode tomar valores que variam entre 0 e 1,0 em concordância com a razão de equivalência (ER, do inglês), a qual representa um parâmetro de entrada no modelo de simulação proposto, tomando valores na faixa de 0 até 1,0 (kg ar fornecido/kg ar estequiométrico), para a gaseificação (Eq. 3). No entanto, o modelo de simulação proposto permitirá definir a razão ER apropriada para a geração de um gás de síntese com potencial para a produção de hidrogênio.

$$ER = \frac{(\dot{m}_{ar})_f}{(\dot{m}_{ar})_{st}} = \frac{\left(\frac{\dot{m}_{ar}}{\dot{m}_{BO}}\right)_f}{\left(\frac{\dot{m}_{ar}}{\dot{m}_{BO}}\right)_{st}} = \frac{AB_f}{AB_st} \quad \text{Eq. 3}$$

Onde:

ER: Razão de equivalência (-)

$(\dot{m}_{ar})_f$: Vazão mássica de ar fornecida ao gaseificador (kg/h)

$(\dot{m}_{ar})_{st}$: Vazão mássica de ar estequiométrico requerido na oxidação da BO (kg/h)

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

AB_f: Razão mássica específica de ar fornecida ao gaseificador (kg/h)

AB_st: Razão mássica específica de ar estequiométrico requerido na oxidação da BO (kg/h)

De outro modo, a razão mássica estequiométrica de ar/BO (AB_{st}) foi determinada mediante o balanço estequiométrico apresentado na Tabela 3.6, onde foi calculado um valor em torno de 5,29 kg ar estequiométrico/kg BO. No entanto, para a estimativa da razão AB_{st} foram consideradas as reações químicas de oxidação parcial para todos os componentes de hidrocarbonetos contidos na BO de petróleo (incluindo o enxofre), sendo o CO e vapor de água os principais produtos da combustão parcial.

Tabela 3.6 - Cálculo da razão mássica estequiométrica de ar/BO (AB_{st}).

Componentes	% Mássico	Estequiometria da Oxidação Parcial	Vazão Mássica do Componente (kg/h)	Vazão Mássica O ₂ (kg/h)	Vazão Mássica ar (kg/h)
Naftaleno	10,0%	$C_{10}H_8 + 7 O_2 \rightleftharpoons 10 CO + 4 H_2O$	0,10	0,18	0,75
Benzeno	10,0%	$C_6H_6 + 4,5 O_2 \rightleftharpoons 6 CO + 3 H_2O$	0,10	0,18	0,79
Tolueno	10,0%	$C_7H_8 + 5,5 O_2 \rightleftharpoons 7 CO + 4 H_2O$	0,10	0,19	0,82
Fenol	10,0%	$C_6H_6O + 4 O_2 \rightleftharpoons 6 CO + 3 H_2O$	0,10	0,14	0,58
Xileno	10,0%	$C_8H_{10} + 6,5 O_2 \rightleftharpoons 8 CO + 5 H_2O$	0,10	0,20	0,84
Antraceno	5,0%	$C_{14}H_{10} + 9,5 O_2 \rightleftharpoons 14 CO + 5 H_2O$	0,05	0,09	0,37
Pireno	5,0%	$C_{16}H_{10} + 10,5 O_2 \rightleftharpoons 16 CO + 5 H_2O$	0,05	0,08	0,36
Fenantreno	5,0%	$C_{14}H_{10} + 9,5 O_2 \rightleftharpoons 14 CO + 5 H_2O$	0,05	0,09	0,37
Criseno	5,0%	$C_{18}H_{12} + 12 O_2 \rightleftharpoons 18 CO + 6 H_2O$	0,05	0,08	0,36
Enxofre	1,0%	$S + 1 O_2 \rightleftharpoons 1 SO_2$	0,01	0,01	0,04
Água	20,0%	-	0,20	0,00	0,00
Sólidos-Óxidos	9,0%	-	0,09	0,00	0,00
Total	100,0%	-	1,00	1,23	5,29
AB_{st}		Razão mássica estequiométrica: ar / BO de petróleo		5,29 kg ar/kg BO	

A vazão mássica total de ar fornecida ao processo de gaseificação de BO de petróleo foi calculada mediante a Eq. 4, onde são utilizadas tanto a razão mássica estequiométrica AB_{st} (descrita na Tabela 3.6), quanto a vazão mássica de resíduos de BO de petróleo a ser oxidados. Levando em consideração a Eq. 5 se pode determinar a vazão mássica de ar estequiométrica para a quantidade total de BO alimentada ao gaseificador, enquanto a combinação das Eq. 4 e Eq. 5 permitem concluir que tanto a razão ER quanto a fração de separação de correntes no divisor (X_{oxi}) são equivalentes, conforme se mostra na Eq. 6.

$$(\dot{m}_{ar})_f = (AB_{st}) \cdot (\dot{m}_{BO})_{oxi} \quad \text{Eq. 4}$$

$$(\dot{m}_{ar})_{st} = (AB_{st}) \cdot \dot{m}_{BO} \quad \text{Eq. 5}$$

$$ER = \frac{(\dot{m}_{ar})_f}{(\dot{m}_{ar})} = \frac{(AB_{st}) \cdot (\dot{m}_{BO})_{oxi}}{(AB_{st}) \cdot \dot{m}_{BO}} = \frac{(\dot{m}_{BO})_{oxi}}{\dot{m}_{BO}} = X_{oxi} \quad \text{Eq. 6}$$

Com relação ao fornecimento de vapor superaquecido ao gaseificador, este foi calculado a partir da vazão mássica total de resíduos de BO (2.000 kg/h) e a razão de vapor/BO (SB) fornecida ao gaseificador, como se observa na Eq. 7. A razão SB é definida como um parâmetro de entrada no presente modelo de simulação, sendo que pode variar entre 0,2 e 1,5 kg vapor/kg BO, a fim de garantir as reações de gaseificação do *char*, reforma de hidrocarbonetos e reação de Shift, principalmente, conforme sugerido na gaseificação de outras matérias primas [57],[90],[91]. No entanto, o modelo de simulação permitirá estabelecer a razão SB adequada para obter um gás de síntese com alto teor de hidrogênio. O Apêndice B, mostra a sequência da montagem deste bloco no simulador Aspen HYSYS® e seus principais parâmetros de entrada.

$$\dot{m}_{vap} = (SB) \cdot \dot{m}_{BO} \quad \text{Eq. 7}$$

Onde:

\dot{m}_{vap} : Vazão mássica de vapor superaquecido fornecido ao gaseificador (kg/h)

SB: Razão mássica de vapor/BO de petróleo (kg vapor/kg BO)

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

3.4 Estratégia de simulação - Gaseificador de BO

Para a simulação do gaseificador de BO de petróleo foram definidas quatro zonas, as quais abrangem o processo de conversão termoquímica dos resíduos oleosos: (i) zona de oxidação, zona de (ii) pirólise-gaseificação, (iii) zona de gaseificação do *char*/coque e (iv) zona de redução, como se indica na Figura 3.5. Uma vez fornecida a mistura ar/vapor como agente de gaseificação, a energia térmica requerida nas reações endotérmicas da pirólise-gaseificação é suprida pela zona de oxidação (reações exotérmicas). Posteriormente, os produtos derivados destas duas etapas entram na zona de gaseificação do *char*/coque, onde os resíduos carbonosos mediante reações heterogêneas são convertidos em gases não condensáveis como: CH₄, CO, CO₂ e H₂, principalmente. Assim, os produtos gasosos desta fase entram na última zona de redução, onde algumas reações homogêneas poderiam

acontecer. Finalmente, são produzidas duas correntes no gaseificador de BO de petróleo: o gás de síntese e uma corrente sólida que corresponde às cinzas e resíduos de carbono não gaseificados. Em termos gerais, a simulação da gaseificação dos resíduos BO foi assumida como um processo autossuficiente desde o ponto de vista térmico, onde a configuração do gaseificador (*updraft* – *downdraft*) e tipo de leito (fixo – fluidizado) foram desconsiderados.

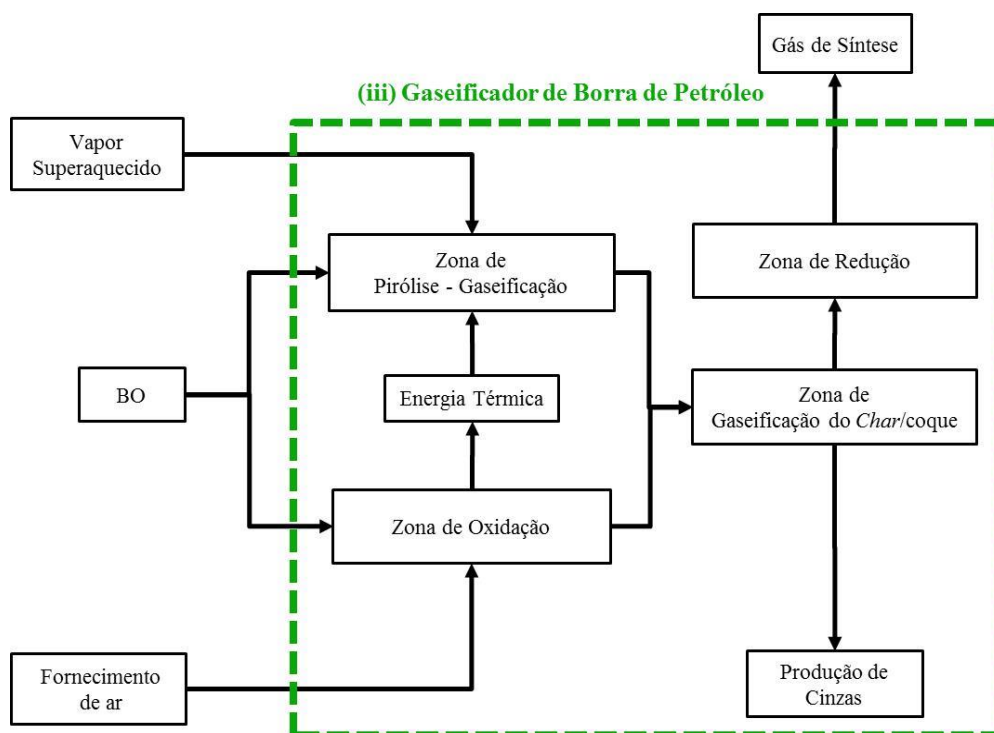


Figura 3.5 - Simulação do gaseificador de BO de petróleo.

3.4.1 Simulação - Zona de oxidação

Nesta etapa acontece a combustão dos hidrocarbonetos na presença de ar como agente de gaseificação, sendo que uma fração do resíduo oleoso é inflamado a fim de obter a energia térmica requerida na próxima etapa de pirólise-gaseificação. Para a simulação da etapa de oxidação no simulador Aspen HYSYS® foi selecionado um reator de conversão estequiométrica, onde os hidrocarbonetos presentes nos resíduos de BO de petróleo são oxidados parcialmente na presença de ar. Desta forma, são geradas duas correntes: uma delas corresponde à energia térmica liberada como consequência do calor de combustão dos compostos orgânicos presentes na BO de petróleo. Enquanto a outra corrente, se refere a uma mistura gás/sólido, principalmente composta de gases derivados da combustão da BO (CO , H_2O , N_2 e traços de C_xH_y , principalmente) bem como dos resíduos sólidos associados às

cinzas produzidas (expressadas em termos de CaO , CaCO_3) e resíduos de hidrocarbonetos C_xH_y não queimados.

3.4.2 Simulação – Zona de pirólise-gaseificação

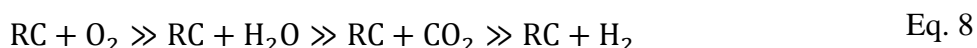
Para a simulação desta etapa foi selecionado um reator de fluxo pistonado (RFP), o qual atinge uma temperatura de operação em torno de 1.300°C como consequência da troca de energia térmica procedente da zona de oxidação, como mostrado na Figura 3.5. Nesta etapa, uma fração de resíduos BO e uma quantidade de vapor superaquecido são injetados ao reator RFP. Com o intuito de avaliar o efeito do vapor no processo de conversão termoquímica dos resíduos oleosos, foi selecionada uma faixa de razões SB entre 0,2 e 1,5 kg vapor /kg BO de BO. Para cada razão SB usada na simulação da etapa de pirólise-gaseificação foi levada em consideração a umidade inicial presente nos resíduos de BO de petróleo (aproximadamente 20% em peso). Por outro lado, nesta etapa é gerada uma mistura de gases e sólidos, que será destinada à zona de gaseificação de *char*/coque, junto com os produtos derivados da etapa de oxidação.

3.4.3 Simulação – Zona de gaseificação do *char*/coque

Nesta etapa da simulação do processo de conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo, se realiza a gaseificação do *char* e/ou coque derivado das etapas de pirólise/gaseificação e oxidação. A gaseificação dos resíduos de *char*/coque depende principalmente da taxa de reatividade do carbono (RC) e do meio de gaseificação, sendo que o oxigênio corresponde ao agente de gaseificação mais ativo seguido pelo vapor, dióxido de carbono e hidrogênio. Da mesma forma, se estima que a taxa relativa de reatividade do *char* (medida a pressão de 10 kPa e temperatura de 800°C) é de aproximadamente 10^5 na presença de oxigênio, 10^3 com vapor, 10^1 com dióxido de carbono e 3×10^{-3} na presença de hidrogênio [56].

De acordo com o anterior, foi selecionado um reator de conversão estequiométrico para a simulação desta etapa de gaseificação. Quanto à operação do reator, assumiu-se uma operação adiabática, porquanto não existe transferência de calor entre uma fonte externa e o reator de gaseificação do *char*/coque, assim a única fonte de energia tida em conta para as reações

endotérmicas de conversão do *char*/coque corresponde à energia térmica associada às correntes mássicas que ingressam nesta zona de gaseificação, bem como o desenvolvimento de possíveis reações exotérmicas como a oxidação do *char* ou hidrocarbonetos. Adicionalmente, as reações químicas levadas em consideração correspondem principalmente à conversão dos resíduos de carbono na presença de oxigênio, vapor de água, dióxido de carbono e hidrogênio, seguindo a ordem de reatividade do carbono descrita pela Eq. 8 e sugerida por alguns trabalhos [56].



Após gaseificação do *char*/coque, duas correntes são geradas, uma refere-se à fase sólida, constituída por cinzas e material carbonoso, principalmente. Enquanto, a outra corresponde à fase gasosa rica em H_2 , CO , CO_2 , vapor de água, CH_4 e hidrocarbonetos leves.

3.4.4 Simulação – Zona de redução

Nesta última etapa da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo, predominam as reações químicas homogêneas na fase gasosa. A fim de simular esta etapa do gaseificador, foi selecionado um reator de fluxo pistonado (RFP), similar ao selecionado na etapa de pirólise-gaseificação. A escolha deste tipo de reator no simulador Aspen HYSYS®, permite a incorporação da cinética química de reações homogêneas, tais como a reforma com vapor do CH_4 e reação de Shift. No que respeita à operação do reator que representa a zona de redução assumiu-se uma condição adiabática, porquanto nesta região do gaseificador não existe transferência de calor desde uma fonte externa. Deste modo, os requerimentos térmicos para as reações de natureza endotérmica nesta zona serão atendidos pelas etapas de gaseificação previamente desenvolvidas, através das correntes mássicas que ingressam ao reator de redução (conteúdo térmico) ou mediante a energia térmica liberada pela reação de Shift (reação exotérmica). Com relação à saída deste reator, tem-se a obtenção de um gás de síntese, o qual pode ser destinado para a produção de hidrogênio, combustíveis líquidos sintéticos, geração de energia elétrica e/ou insumos químicos como amônia ou metanol. O Apêndice C, mostra a sequência da modelagem destas etapas no simulador Aspen HYSYS® e seus principais parâmetros de entrada, enquanto a

Figura 3.6 mostra o algoritmo da estratégia do modelo de simulação proposto para o processo de gaseificação de resíduos de BO de petróleo.

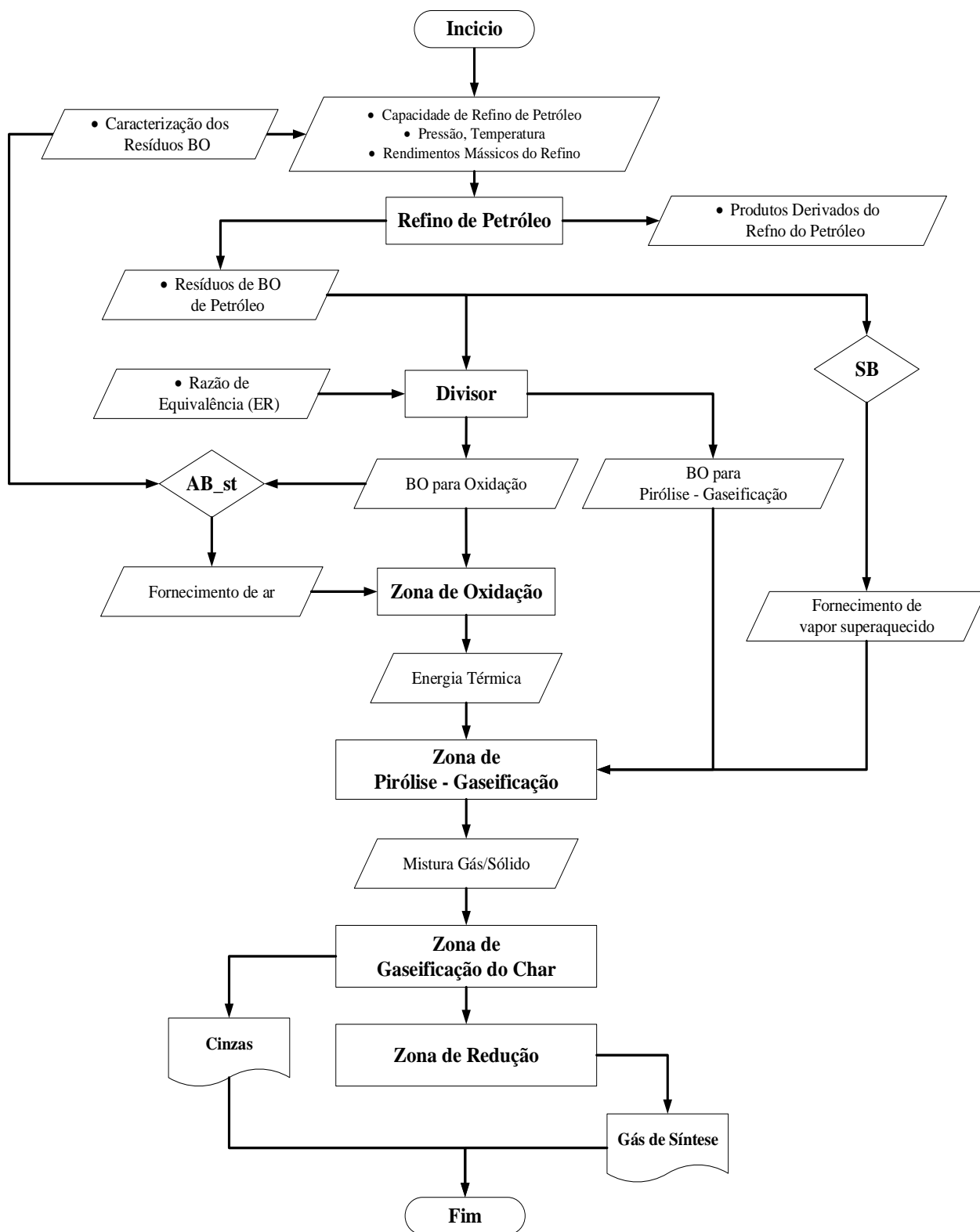


Figura 3.6 - Algoritmo do modelo de simulação da gaseificação de BO de petróleo.

3.4.5 Reações químicas e parâmetros cinéticos da gaseificação de BO

Para a simulação de cada uma das etapas do processo de gaseificação da BO de petróleo descritas no item anterior, foram consideradas algumas reações químicas de reforma catalítica com vapor, *cracking* térmico e oxidação parcial, a fim analisar a decomposição dos hidrocarbonetos presentes no resíduo oleoso. Do mesmo modo, foram levadas em consideração as principais reações homogêneas/heterogêneas entre o *char* e os gases não condensáveis procedentes da zona de pirólise-gaseificação da BO, conforme mostrado na Tabela 3.7.

Tabela 3.7 - Reações químicas consideradas na simulação da gaseificação de BO.

r_i	Reação química	Estequiometria	ΔH (kJ/mol)	Zona ^(a)
r_1	Oxidação parcial do fenol	$C_6H_6O + 4O_2 \rightarrow 6CO + 3H_2O$	-1300	O
r_2	Oxidação parcial do naftaleno	$C_{10}H_8 + 5O_2 \rightarrow 10CO + 4H_2$	-2200	O
r_3	Oxidação parcial do benzeno	$C_6H_6 + 4,5O_2 \rightarrow 6CO + 3H_2O$	-1500	O
r_4	Oxidação parcial do tolueno	$C_7H_8 + 3,5O_2 \rightarrow 7CO + 4H_2$	-1800	O
r_5	Oxidação parcial do xileno	$C_8H_{10} + 4O_2 \rightarrow 8CO + 5H_2$	-2100	O
r_6	Oxidação parcial do antraceno	$C_{14}H_{10} + 7O_2 \rightarrow 14CO + 5H_2$	-3000	O
r_7	Oxidação parcial do fenantreno	$C_{14}H_{10} + 7O_2 \rightarrow 14CO + 5H_2$	-3000	O
r_8	Oxidação parcial do pireno	$C_{16}H_{10} + 8O_2 \rightarrow 16CO + 5H_2$	-3200	O
r_9	Oxidação parcial do criseno	$C_{18}H_{12} + 9O_2 \rightarrow 18CO + 6H_2$	-3700	O
r_{10}	Oxidação parcial do <i>char</i> (C)	$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	-110	GC
r_{11}	Oxidação total do CO	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	-283	O
r_{12}	Oxidação de hidrogênio	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	-240	O
r_{13}	Oxidação parcial do nitrogênio	$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$	+181	O / R
r_{14}	<i>Cracking</i> térmico do fenol	$C_6H_6O \rightarrow CO + 0,4 C_{10}H_8 + 0,15C_6H_6 + 0,10CH_4 + 0,75H_2$	+51	PG
r_{15}	<i>Cracking</i> térmico do naftaleno	$C_{10}H_8 \rightarrow 6,5C + 0,5C_6H_6 + 0,5CH_4 + 1,5H_2$	-150	PG
r_{16}	Reforma do benzeno	$C_6H_6 + 2H_2O \rightarrow 1,5C + 2,5CH_4 + 2CO$	-7.8	PG
r_{17}	Reforma do tolueno	$C_7H_8 + 2H_2O \rightarrow 2C + 3CH_4 + 2CO$	-12	PG
r_{18}	Reforma do xileno	$C_8H_{10} + 2H_2O \rightarrow 2CO + 0,556C_6H_6 + 2,667CH_4$	+90	PG
r_{19}	Reforma do antraceno	$C_{14}H_{10} + 2H_2O \rightarrow 2CO + 0,10C_6H_6 + 0,4CH_4 + 3,7H_2 + 0,55C_{10}H_8 + 5,5C$	+94	PG
r_{20}	Reforma do fenantreno	$C_{14}H_{10} + 2H_2O \rightarrow 2CO + 0,10C_6H_6 + 0,4CH_4 + 4,7H_2 + 0,30C_{10}H_8 + 8C$	+79	PG
r_{21}	Reforma do criseno	$C_{18}H_{12} + 2H_2O \rightarrow 2CO + 0,13C_6H_6 + 0,33CH_4 + 4,43H_2 + 0,63C_{10}H_8 + 8,59C$	+81	PG
r_{22}	Reforma do pireno	$C_{16}H_{10} + 2H_2O \rightarrow 2CO + 0,1C_6H_6 + 0,3CH_4 + 5,7H_2 + 0,1C_{10}H_8 + 12,1C$	+38	PG
r_{23}	Hidrogenação do <i>char</i>	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	-75	GC
r_{24}	Reação de Boudouard	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+170	GC
r_{25}	Gaseificação do <i>char</i>	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+130	GC
r_{26}	Formação de $CaCO_3$	$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$	-170	O / GC
r_{27}	Reforma de metano	$CH_4 + H_2O \rightleftharpoons CO + 3H_2$	+206	R
r_{28}	Reação de Shift	$CO + H_2O \rightleftharpoons H_2 + CO_2$	-41	R

^(a) Zonas do Gaseificador. O: Oxidação; PG: Pirólise-Gaseificação; GC: Gaseificação do *char*/coque; R: Redução.

No que diz respeito à cinética química para cada uma das reações químicas descritas na Tabela 3.7, foi estabelecida a equação geral de velocidade de reação (Eq. 9), onde os principais parâmetros cinéticos característicos para cada reação química considerada, tais como: o fator de frequência pré-exponencial da equação de Arrhenius, a energia de ativação e os coeficientes que definem a ordem de cada reação química, são apresentadas na Tabela 3.8.

$$r_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R \cdot T}\right) \cdot [C_x H_y]^\alpha \cdot [H_2]^\beta \cdot [O_2]^\gamma \cdot [H_2O]^\delta \cdot [CO_2]^\varepsilon \cdot T^a \quad \text{Eq. 9}$$

Tabela 3.8 - Parâmetros cinéticos das principais reações químicas da gaseificação de BO.

r_i (mol/m ³ -s)	A_i	E_{ai} (kJ/kmol)	α	β	γ	δ	ε	a	Referência
r_1	$0,655 \times 10^3$	80235	0,5	0	1,0	0	0	1	[92]
r_2	0,6546	80235	0,5	0	1,0	0	0	1	[93]
r_3	$2,4 \times 10^{11}$	$1,26 \times 10^5$	-0,1	0	1,85	0	0	0	[94]
r_4	$2,4 \times 10^{11}$	$1,26 \times 10^5$	-0,1	0	1,85	0	0	0	[94]
r_5	20,7	$8,02 \times 10^4$	0,5	0	1,0	0	0	1	[94]
r_6	20,7	$8,02 \times 10^4$	0,5	0	1,0	0	0	1	[95]
r_7	20,7	$8,02 \times 10^4$	0,5	0	1,0	0	0	1	[95]
r_8	$2,08 \times 10^{16}$	$1,65 \times 10^5$	0,5	0	1,0	0	0	1	[95]
r_9	$2,08 \times 10^{16}$	$1,65 \times 10^5$	0,5	0	1,0	0	0	1	[95]
r_{10}	$3,70 \times 10^{10}$	$1,50 \times 10^5$	1,0	0	0	0	0	0	[96]
r_{11}	$3,98 \times 10^{20}$	$1,67 \times 10^5$	1,0	0	0,25	0	0,5	0	[97]
r_{12}	$2,19 \times 10^{18}$	$1,09 \times 10^5$	0	1,0	1,0	0	0	0	[97]
r_{13}	$1,81 \times 10^{10}$	$5,59 \times 10^5$	1,0	0	0	0	0	0	[98]
r_{14}	$1,0 \times 10^7$	$1,0 \times 10^5$	1,0	0	0	0	0	0	[99]
r_{15}	$1,0 \times 10^{14}$	$3,5 \times 10^5$	1,6	-0,5	0	0	0	0	[100]
r_{16}	$2,0 \times 10^{16}$	$4,43 \times 10^5$	1,3	-0,4	0	0,2	0	0	[92]
r_{17}	$3,3 \times 10^{10}$	$2,47 \times 10^5$	1,0	0,5	0	0	0	0	[101]
r_{18}	$3,3 \times 10^{10}$	$2,47 \times 10^5$	1,0	0,5	0	0	0	0	[100]
r_{19}	$1,7 \times 10^{14}$	$3,50 \times 10^5$	1,6	-0,5	0	0	0	0	[100]
r_{20}	$1,7 \times 10^{14}$	$3,50 \times 10^5$	1,6	-0,5	0	0	0	0	[100]
r_{21}	$1,7 \times 10^{14}$	$3,50 \times 10^5$	1,6	-0,5	0	0	0	0	[101]
r_{22}	$1,7 \times 10^{14}$	$3,50 \times 10^5$	1,6	-0,5	0	0	0	0	[101]
^{a)} r_{23}	$5,03 \times 10^{11}$	149	1,0	0	0	0	0	0	[96]
^{a)} r_{24}	$1,05 \times 10^{13}$	$1,35 \times 10^5$	1,0	0	0	0	0	0	[96]
r_{25}	$2,0 \times 10^5$	49887	1,0	0	0	1,0	0	0	[102]
^{a)} r_{26}	10,2	$1,86 \times 10^5$	1,0	0	0	0	0	0	[103]
^{b)} r_{27}	$3,0 \times 10^8$	$1,25 \times 10^5$	1,0	0	0	1,0	0	0	[95]
^{c)} r_{28}	$2,78 \times 10^3$	12600	1,0	1,0	0	1,0	1,0	0	[95]

^{a)} Na Eq. 1 da cinética química, a concentração $[C_x H_y]^\alpha$ é equivalente a $[C]^\alpha = [CO]^\alpha = [N_2]^\alpha$

^{b)} Velocidade da reação de reforma do metano (kmol/m³-s)

^{c)} Velocidade da reação de Shift: $r_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R \cdot T}\right) \cdot \left\{ [CO]^\alpha \cdot [H_2O]^\delta - \frac{[CO_2]^\varepsilon \cdot [H_2]^\beta}{K_{eq}} \right\}$ (kmol/m³-s); $\ln(K_{eq}) = -3,540 + \frac{4094}{T}$

Em termos gerais, a equação geral definida para abordar a cinética química de todas as reações químicas consideradas neste estudo é descrita como o produto entre duas funções matemáticas, uma delas corresponde à constante de velocidade da reação química (altamente influenciada pela temperatura em concordância com a equação de Arrhenius), enquanto a outra função refere-se à uma expressão matemática dependente da concentração molar dos reagentes e/ou produtos de maior incidência na cinética química.

3.5 Validação do modelo de simulação de gaseificação de BO

Considerando que poucos trabalhos experimentais sobre gaseificação de resíduos de BO de petróleo têm sido feitos e a necessidade de validar o modelo de simulação do processo de gaseificação de BO de petróleo proposto, foi necessário ampliar e adaptar o presente modelo para a conversão termoquímica de petróleos extrapesados, principalmente o denominado *Orimulsion*® (petróleo com grau API em torno de 8 e 10 e conteúdo de umidade de 30% em peso). Uma vez adaptada a modelagem de simulação no Aspen HYSYS®, foi realizada uma análise comparativa entre os principais resultados obtidos através do modelo de simulação proposto neste estudo e os resultados reportados por algumas referências bibliográficas com relação à gaseificação de petróleo extrapesado, utilizando oxigênio como agente gaseificante e uma pressão em torno de 19 bar. A Tabela 3.9 apresenta as condições de operação do gaseificador de petróleo e as principais características da matéria prima a gaseificar.

Por outro lado, a Tabela 3.10 apresenta o comparativo dos resultados obtidos pelo modelo de simulação abordado neste trabalho e alguns estudos experimentais e/ou teóricos desenvolvidos para o processo de gaseificação do petróleo previamente descrito. Os principais parâmetros do desempenho da gaseificação comparados correspondem a: composição volumétrica do gás de síntese em termos de CO, CO₂, H₂, CH₄ e outros hidrocarbonetos indefinidos, poder calorífico superior e inferior do gás de síntese produzido, temperatura de gaseificação e razão molar H₂/CO no gás de síntese.

Tabela 3.9 - Condições de operação para a validação do modelo simulação proposto.

Parâmetro	Valor	Unidades
Razão de Equivalência	0.4	-
Pressão do Gaseificador	18,75	atm
Agente de Gaseificação	Oxigênio	-
Tipo de Petróleo Gaseificado	<i>Orimulsion®</i>	-
Temperatura do Agente de Gaseificação	25	°C
Temperatura de Alimentação do Petróleo	25	°C
Poder Calorífico Superior do Petróleo	29,76	MJ/kg
Análise Elementar – Orimulsion®		
C	84,28	%
H	10,33	%
O	0,55	%
N	0,64	%
S	3,95	%
Análise Imediata – Orimulsion®		
Água	28,80	%
Cinzas	0,18	%
Carvão Residual	12,84	%
Enxofre Total	2,81	%
Voláteis	55,37	%

Tabela 3.10 - Comparativo entre os resultados obtidos na simulação e referências.

Itens	[77]	[78]	[104]	[76]	[75]	[67]	[73]	Tese
Tipo de Trabalho	Exp.	Mod.	Mod.	Mod.	Mod.	Mod.	Mod.	Mod.
Componentes								
CO (% vol.)	38,70	39,83	36,14	36,25	36,20	39,24	35,23	40,57
CO ₂ (% vol.)	8,67	8,90	10,93	9,07	9,12	10,11	10,09	8,71
H ₂ (% vol.)	39,40	39,77	37,53	38,26	40,24	40,40	39,26	45,64
CH ₄ (% vol.)	0,08	0,01	0,10	1,09	0,08	0,01	1,09	1,96
Outros. (% vol.)	0,38	0,15	0,40	0,94	1,95	0,44	0,94	0,27
Outros Parâmetros								
PCS (MJ/kg)	10,5	10,3	10,0	11,2	12,5	10,7	11,2	12,1
PCI (MJ/kg)	9,7	9,5	9,2	10,4	11,7	9,9	10,4	11,1
Temperatura de Gaseificação (°C)	1265 ^(b)	1977 ^(b)	1727 ^(b)	N.D.	N.D.	1827	N.D.	1417 ^(a)
Razão H ₂ /CO	1,02	1,00	1,04	1,06	1,11	1,03	1,11	1,12

^(a) Temperatura média do processo de gaseificação (zonas de pirólise-gaseificação e gaseificação do *char*).

^(b) Temperatura média do processo gaseificação.

Exp: Trabalho experimental; Mod: Modelagem teórica; N.D. Não disponível

No caso particular da concentração volumétrica do CO e CO₂ no gás de síntese, o modelo de simulação apresentou uma menor dispersão em relação às referências, conforme se mostra

na Tabela 3.11. No que diz respeito ao poder calorífico e a razão molar H_2/CO do gás de síntese também não foram observadas diferenças significativas entre os resultados obtidos pela simulação e as referências bibliográficas. No entanto, maiores diferenças foram observadas no teor de H_2 e CH_4 no gás de síntese produzido em comparação com outros trabalhos reportados na literatura, tal como se percebe nas altas porcentagens de erro estimadas na Tabela 3.11 para estes componentes. Estas diferenças se podem explicar pelo tipo de modelo de conversão adotado para simular as reações químicas em cada trabalho, sendo que os modelos de tipo estequiométrico ou de conversão completa, bem como os de equilíbrio termodinâmico, correspondem aos mais utilizados, onde as cadeias C-H (tipo CH_4 , C_xH_y , Outros) são convertidos em CO , CO_2 e H_2 independentemente da cinética química da reação.

Tabela 3.11 - Porcentagens de erro entre o modelo de simulação e as referências.

Porcentagens de Erro	[77]	[78]	[104]	[76]	[75]	[67]	[73]	Média
CO (% vol.)	4,6%	1,8%	10,9%	10,7%	10,8%	3,3%	13,2%	7,9%
CO_2 (% vol.)	0,4%	2,2%	25,6%	4,2%	4,8%	16,1%	15,9%	9,9%
H_2 (% vol.)	13,7%	12,9%	17,8%	16,2%	11,8%	11,5%	14,0%	14,0%
CH_4 (% vol.)	95,9%	99,5%	94,9%	44,4%	95,7%	99,7%	44,7%	82,1%
Outros. (% vol.)	40,9%	44,4%	48,3%	71,2%	86,1%	38,0%	71,3%	57,2%
PCS (MJ/kg)	13,4%	14,8%	17,7%	7,3%	3,4%	11,4%	7,3%	10,7%
PCI (MJ/kg)	12,8%	14,3%	17,2%	6,4%	5,0%	10,8%	6,6%	10,5%
Temperatura de Gaseificação ($^{\circ}C$)	22,0%	6,3%	7,2%	-	-	1,8%	-	9,3%
Razão H_2/CO	9,5%	11,2%	7,7%	6,2%	1,2%	8,5%	0,9%	6,4%

No caso da simulação proposta neste trabalho, foi considerada uma abordagem cinética química, a qual é bastante sensível à temperatura de gaseificação em comparação com os demais modelos, assim a velocidade de consumo de reagentes e geração de produtos (gases combustíveis como H_2 e CH_4) aumenta conforme a temperatura do processo se incrementa, sendo favorecidas as reações de *cracking* térmico de hidrocarbonetos pesados e reforma com vapor, principalmente. Em termos gerais, a simulação do processo de gaseificação de petróleo tipo Orimulsion® desenvolvida através do modelo preliminar de gaseificação de resíduos de BO de petróleo neste trabalho, teve resultados relativamente próximos dos estudos experimentais referidos na literatura, o que poderia ser considerado como uma validação aceitável, permitindo aprofundar na análise de parâmetros de desempenho da gaseificação destes resíduos oleosos derivados do refino de petróleo, o qual será abordado no capítulo seguinte.

CAPITULO IV

4 Análise de Parâmetros de Desempenho da Gaseificação de Borra de Petróleo

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados em relação aos requerimentos energéticos e alguns indicadores do processo de gaseificação de BO de petróleo simulado. Do mesmo modo é avaliada a influência dos agentes de gaseificação no desempenho do processo de conversão termoquímica dos resíduos oleosos, principalmente o efeito da razão de equivalência (ER) e da razão de vapor superaquecido por unidade mássica de BO de petróleo tratado (SB) nos diferentes parâmetros de operação e desempenho do gaseificador, entre eles: energia específica requerida nas zonas de oxidação e gaseificação do reator, temperatura do gaseificador, composição química e produção específica do gás de síntese, PCI do gás de síntese, eficiência a frio e quente, bem como a produção específica de cinzas. Finalmente, são estabelecidas as condições de operação mais adequadas para o processo de gaseificação de BO de petróleo, visando a produção de um gás síntese rico em hidrogênio.

4.1 Influência da temperatura de gaseificação na conversão termoquímica da BO de petróleo

A Figura 4.1 mostra uma análise de sensibilidade entre a temperatura de gaseificação e a porcentagem de conversão termoquímica da BO de petróleo na zona de pirólise-gaseificação. As principais reações químicas consideradas nesta seção do gaseificador correspondem às de reforma e *cracking* térmico dos hidrocarbonetos contidos nos resíduos oleosos, conforme foi descrito no capítulo 3. Para este análise foi considerada uma razão de equivalência (ER) constante de 0,3, uma razão de vapor/BO de 0,5 kg/kg BO e uma faixa de temperaturas de gaseificação entre 100-1.400°C.

Deste modo, os resultados da simulação mostraram que existe uma faixa de temperaturas entre 1.200-1.400°C, na qual é possível obter uma conversão considerável dos hidrocarbonetos pesados presentes na BO entre 70% e 98%, respectivamente, em

concordância com trabalhos similares reportados na literatura [105]. No entanto, o reator deverá operar sob uma mistura de agentes de gaseificação idônea, de tal forma que as reações exotérmicas ocorridas na zona de oxidação possam fornecer a energia térmica requerida na zona de pirólise-gaseificação.

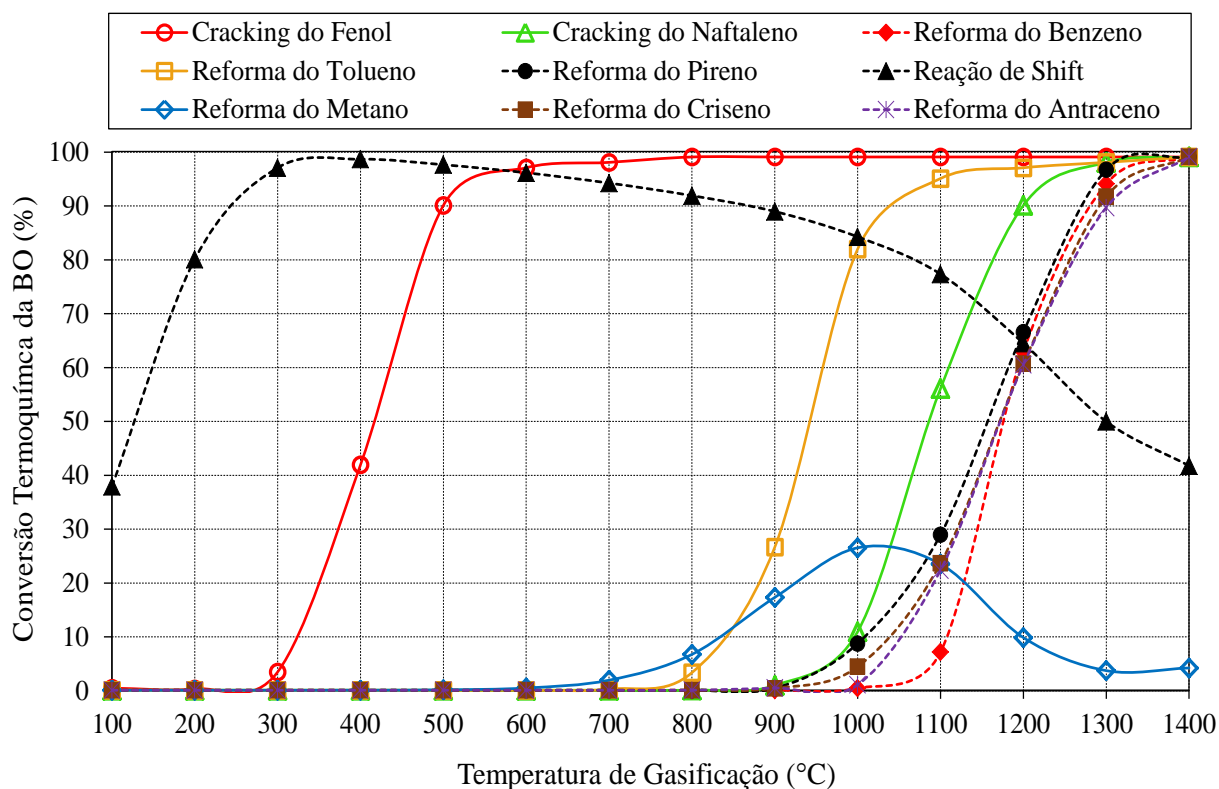


Figura 4.1 - Conversão termoquímica da BO de petróleo (ER: 0,3 e SB: 0,5 kg/kg BO).

4.2 Influência dos agentes de gaseificação nos requerimentos de energia no processo de gaseificação de BO de petróleo

Com o objetivo de atingir uma temperatura interna de gaseificação em torno de 1.300°C, que por sua vez permita alcançar uma conversão acima de 90% dos compostos orgânicos presentes na BO, foi necessário realizar um estudo de sensibilidade da razão de equivalência ER na faixa de 0,05-0,60, bem como da razão de vapor/BO (SB) na faixa de 0,2-1,0 kg vapor/kg BO. Assim, a Figura 4.2 mostra o comportamento da energia específica liberada na zona de oxidação (reações exotérmicas) e a energia específica requerida na fase de pirólise-gaseificação (reações endotérmicas/exotérmicas). Observa-se que conforme aumenta o ER

(maior disponibilidade de oxigênio no reator) a energia específica liberada na seção de combustão é maior em comparação à energia requerida na zona de pirólise-gaseificação.

Do mesmo modo, observa-se que para uma razão SB de 0,2 kg vapor/kg BO (equivalente a 20% em peso do teor de umidade inicial da BO), um valor mínimo de ER de 0,25 é requerido a fim de atingir uma temperatura de gaseificação em torno de 1.300°C, sendo a energia específica envolvida no processo equivalente a 0,80 kWh/kg BO. Quando é fornecida uma maior quantidade de vapor superaquecido ao reator, a energia térmica liberada na zona de combustão é menor e, portanto precisa-se aumentar a razão de equivalência ER para atingir a temperatura de gaseificação predeterminada em 1.300°C. Assim, para os casos onde é fornecido 0,5 e 1,0 kg vapor/kg BO ao gaseificador, a energia específica envolvida no processo aumenta para 0,96 e 1,25 kWh/kg BO, o qual conduz também a um incremento na razão de equivalência ER de 0,30 para 0,37, respectivamente, garantindo a temperatura de gaseificação preestabelecida.

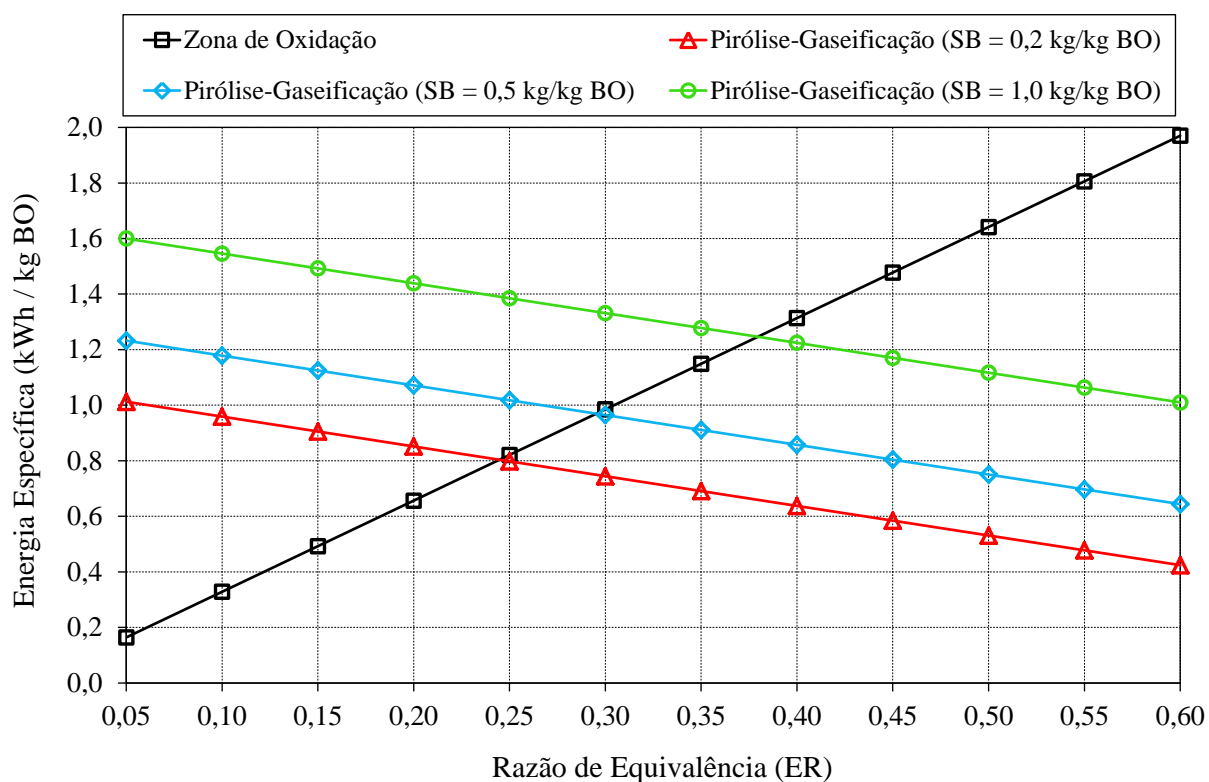


Figura 4.2 - Requerimento de energia específica no processo de gaseificação de BO.

4.3 Influência dos agentes de gaseificação na temperatura de gaseificação de BO de petróleo

A Figura 4.3 mostra o comportamento crescente da temperatura de gaseificação conforme aumenta a razão de equivalência ER, enquanto as reações de oxidação são promovidas pela maior disponibilidade de oxigênio. No entanto, a injeção progressiva de vapor superaquecido como agente de gaseificação no reator tende a diminuir a temperatura interna do processo. De acordo com os resultados obtidos da simulação, observa-se que para um valor ER de 0,30 e uma razão SB de 0,2 kg vapor/kg BO, a temperatura de gaseificação atingida foi em torno de 1.600°C, enquanto que para valores SB de 0,5, 1,0 e 1,5 kg vapor/kg BO a temperatura interna de gaseificação diminui para 1.300°C, 980°C e 800°C, respectivamente. Consequentemente, a adição de vapor superaquecido ao processo de gaseificação de BO de petróleo reduz a temperatura de gaseificação, comprometendo as reações de reforma catalítica e *cracking* térmico dos hidrocarbonetos.

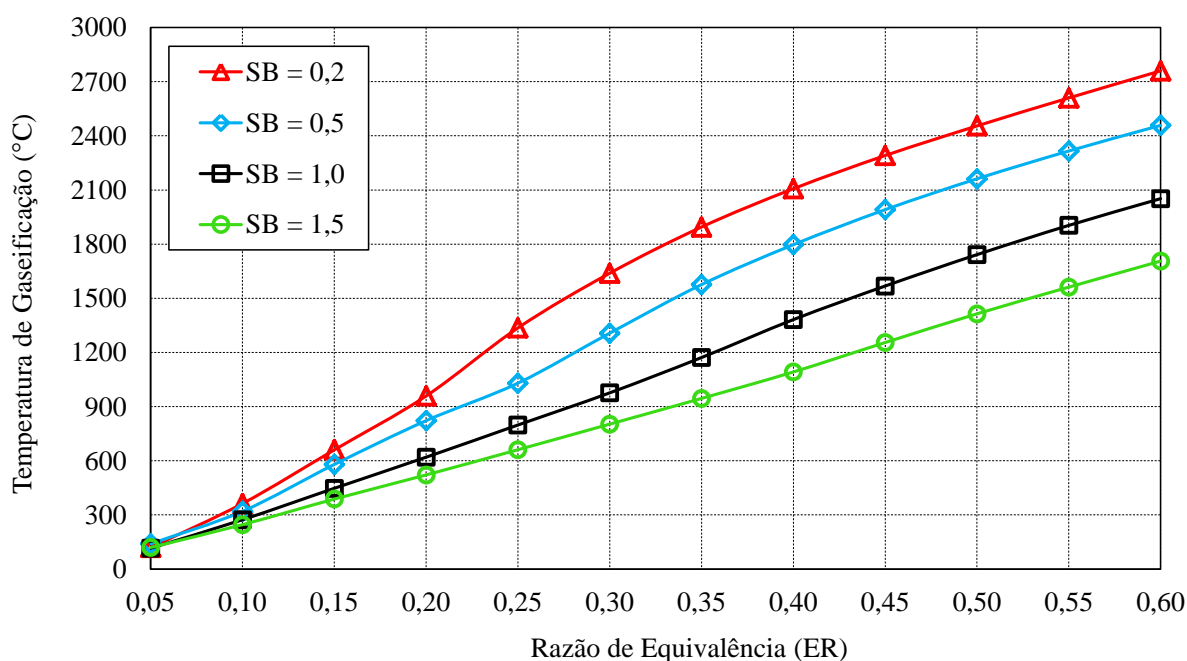


Figura 4.3 - Relação da temperatura de gaseificação e a razão de equivalência (ER).

4.4 Influência dos agentes de gaseificação no teor de hidrogênio e no índice de gás produzido

Outro aspecto relevante do processo de gaseificação de BO de petróleo relaciona-se com a composição química do gás de síntese obtido, particularmente no que diz respeito à concentração molar do H_2 , a qual tem um aumento considerável quando é injetado vapor superaquecido como agente de gaseificação, como se mostra na Figura 4.4. O vapor promove as reações de reforma dos hidrocarbonetos pesados em compostos de menor tamanho molecular como CH_4 , CO , hidrocarbonetos leves (C_xH_y) e H_2 , principalmente. Em termos gerais, existe um conjunto de valores de ER e SB que permitem atingir a máxima concentração de H_2 no gás produzido. Assim, quando a gaseificação da BO de petróleo é feita com a mínima adição de vapor e razão de equivalência ER de 0,20, a máxima concentração de H_2 esperada é de 17% (% molar), porém, quando é fornecida uma maior quantidade de vapor ($>0,5$ vapor/kg BO) a máxima concentração molar de H_2 incrementa-se até 25% aproximadamente. Além da concentração molar, outro parâmetro importante na gaseificação da BO relaciona-se com o índice de gás de síntese produzido, o qual tem uma tendência crescente conforme aumentam as razões de ER e SB, como se evidencia na Figura 4.5.

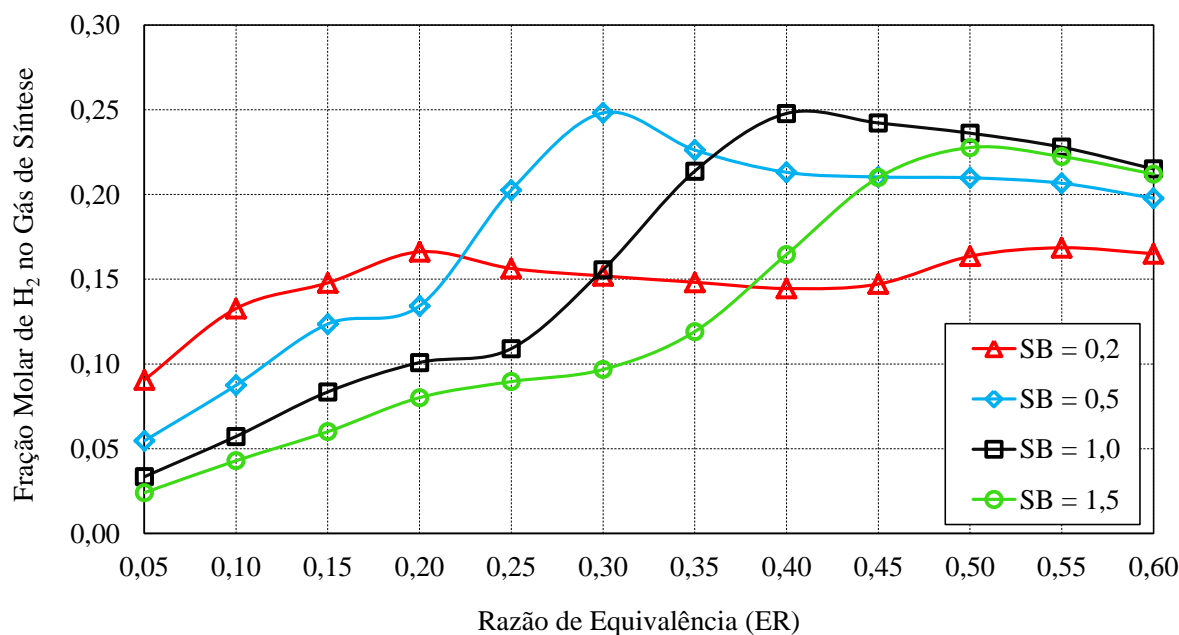


Figura 4.4 - Relação concentração de H_2 no gás produzido e a razão de equivalência (ER).

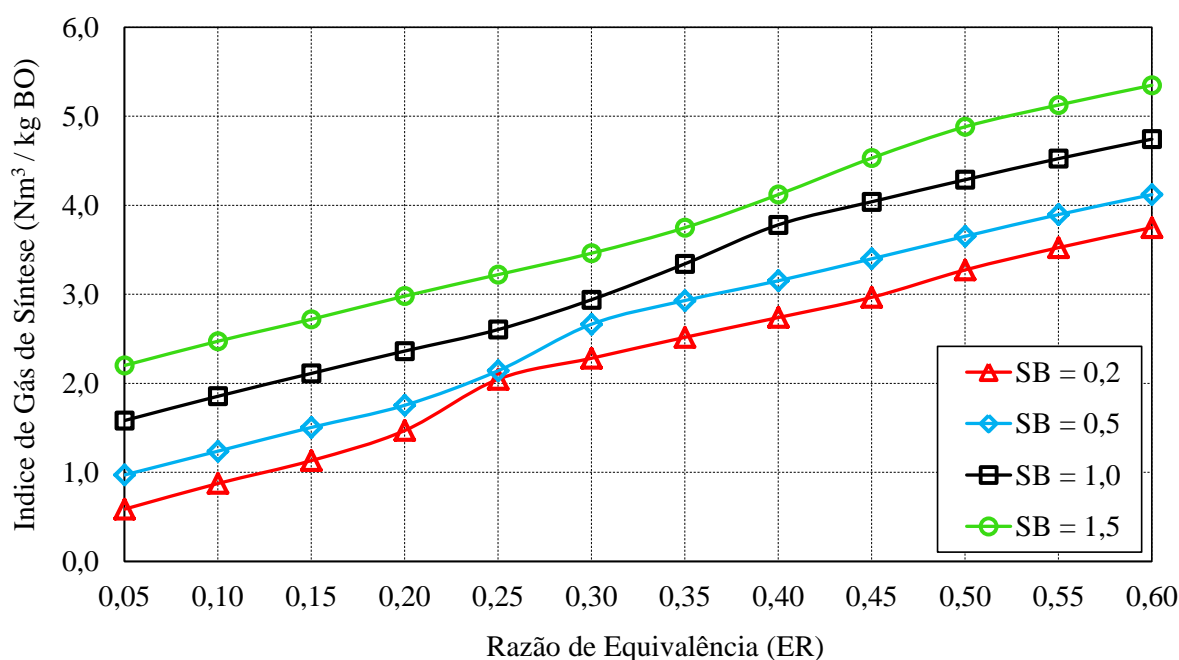


Figura 4.5 – Relação índice de produção de gás de síntese e a razão de equivalência (ER).

Considerando uma razão de equivalência de ER 0,30 e vapor superaquecido (0,5 vapor/kg BO), espera-se a obtenção de um índice de gás de síntese em torno de 2,28 Nm³/kg BO. Porém, conforme se aumenta o vapor injetado ao reator favorece-se a decomposição e reforma dos hidrocarbonetos mais pesados, e consequentemente uma maior quantidade de gás por unidade de massa de resíduo oleoso é gerada, sendo que para incrementos na razão de SB entre 0,5 e 1,5 vapor/kg BO, observou-se que o índice de gás produzido aumentou entre 17% e 51%, respectivamente.

4.5 Influência dos agentes de gaseificação no poder calorífico do gás produzido

Com relação ao PCI do gás de síntese obtido, observou-se uma tendência decrescente conforme a razão de equivalência ER foi incrementada até atingir um valor que oscila na faixa de 5 e 10 MJ/Nm³ para valores de ER > 0,30 e SB entre 0,2 e 1,5 kg vapor/kg BO. Isto pode-se explicar pela adição de vapor ao gaseificador, a qual favorece as reações de reforma e *cracking* térmico das frações orgânicas mais pesadas contidas na BO de petróleo, produzindo-se a sua vez hidrocarbonetos mais leves com menor conteúdo energético, o que se traduz numa mistura de gases combustíveis menos densos e consequentemente com menor PCI. Os

resultados da simulação mostraram que para uma razão de equivalência ER de 0,30 e SB de 0,20 tem-se um valor do PCI do gás de 9,7 MJ/Nm³, caso contrário o PCI diminui para 7,7 MJ/Nm³ quando a razão de vapor se mantém na faixa de 0,5 e 1,5 vapor/kg BO, como se observa na Figura 4.6.

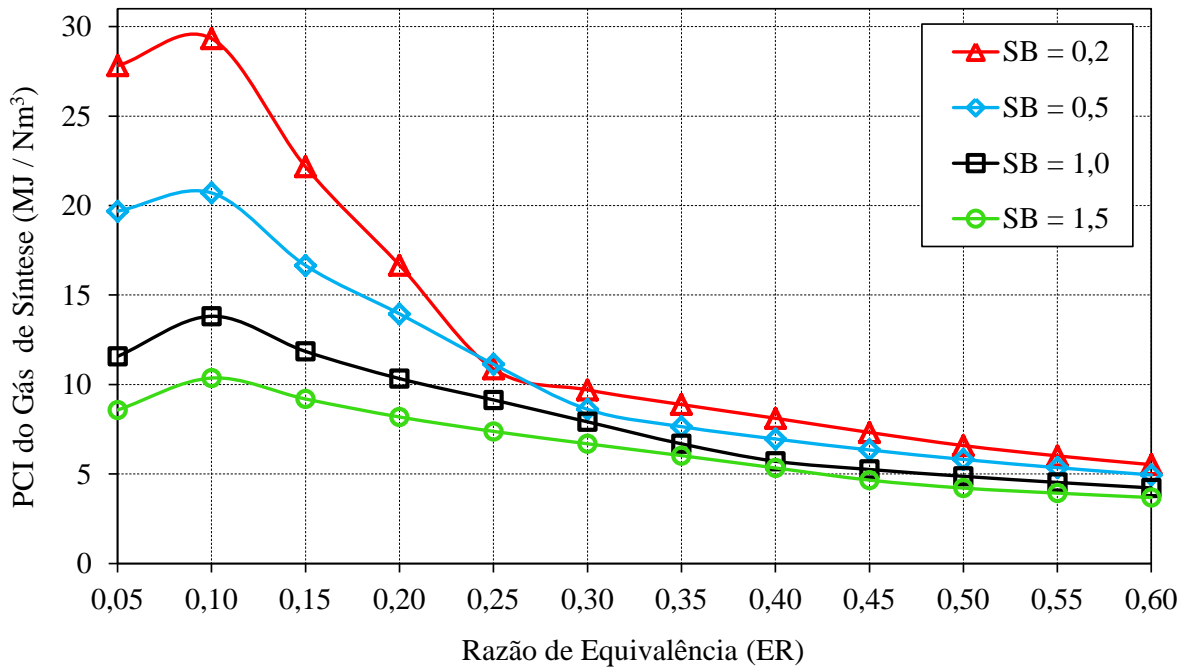


Figura 4.6 - Relação do PCI do gás de síntese produzido e a razão de equivalência (ER).

4.6 Influência dos agentes de gaseificação na eficiência de gaseificação de BO de petróleo

Por sua parte, a Figura 4.7 e Figura 4.8 mostram o comportamento das eficiências a frio e quente do processo de gaseificação de BO de petróleo simulado, respectivamente, considerando diferentes valores de ER e SB, bem como as equações Eq. 10 até Eq. 14 para o respectivo cálculo.

$$\dot{E}_{\text{sen}} = \dot{F}_{\text{gas}} \cdot (H_{\text{gas}} - H_o) = \dot{F}_{\text{gas}} \cdot \sum_{i=1}^n \left[y_i \cdot \int_{T_o}^{T_{\text{gas}}} \bar{c}_{p,i,g}(T) \cdot dT \right] \quad \text{Eq. 10}$$

$$\dot{E}_{\text{BO}} = \dot{m}_{\text{BO}} \cdot \text{PCI}_{\text{BO}} \quad \text{Eq. 11}$$

$$\dot{E}_{che} = \dot{F}_{gas} \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot PCI_{i,g} \quad \text{Eq. 12}$$

$$\eta_{cold} = \left[\frac{\dot{E}_{che}}{\dot{E}_{BO}} \right] \cdot 100 \quad \text{Eq. 13}$$

$$\eta_{hot} = \left[\frac{\dot{E}_{che} + \dot{E}_{sen}}{\dot{E}_{BO}} \right] \cdot 100 \quad \text{Eq. 14}$$

Onde:

\dot{E}_{sen} : Taxa de calor sensível do gás produzido (kW)

\dot{E}_{che} : Taxa de energia química disponível pelo gás produzido (kW)

\dot{E}_{BO} : Taxa de energia química disponível pela BO de petróleo (kW)

\dot{F}_{gas} : Vazão molar do gás produzido (kmol/s)

y_i : Fração molar da espécie química (i) presente no gás produzido (-)

$\bar{C}p_{i,g}$: Capacidade calorífica molar da espécie química (i) presente no gás produzido (-)

\dot{m}_{BO} : Vazão mássica dos resíduos de BO de petróleo (kg/s)

PCI_{BO} : Poder calorífico inferior dos resíduos de BO de petróleo (kJ/s)

PCI_{ig} : Poder calorífico inferior a espécie química (i) presente no gás produzido (kJ/s)

η_{cold} : Eficiência a frio do gaseificador de BO de petróleo (%)

η_{hot} : Eficiência a quente do gaseificador de BO de petróleo (%)

No caso particular da eficiência a frio, a qual leva em consideração apenas a energia química disponível no gás produzido (contribuição química de gases combustíveis como: H_2 , CO , CH_4 , C_xH_y , entre outros), observou-se uma tendência decrescente conforme aumenta a razão de equivalência ER, sendo que a presença de oxigênio e nitrogênio favorecem as reações de oxidação (formação de CO_2 , CO e vapor de água) e o efeito de diluição, respectivamente. Deste modo, o conteúdo de gases combustíveis no gás de síntese se reduz e, por conseguinte, a eficiência em frio diminui de 80% para 65% aproximadamente. Com relação à eficiência a quente do processo de gaseificação de BO de petróleo, considera-se tanto a energia química disponível quanto o conteúdo térmico associado à entalpia do gás produzido, apresentou um comportamento mais estável conforme aumentou a razão de equivalência ER e o fornecimento de vapor ao reator, atingindo valores de eficiência na faixa

de 80% e 90%. Este acréscimo da eficiência, deve-se principalmente ao aumento da razão de equivalência ER e consequentemente da temperatura do gás produzido, como se observa na Figura 4.8.

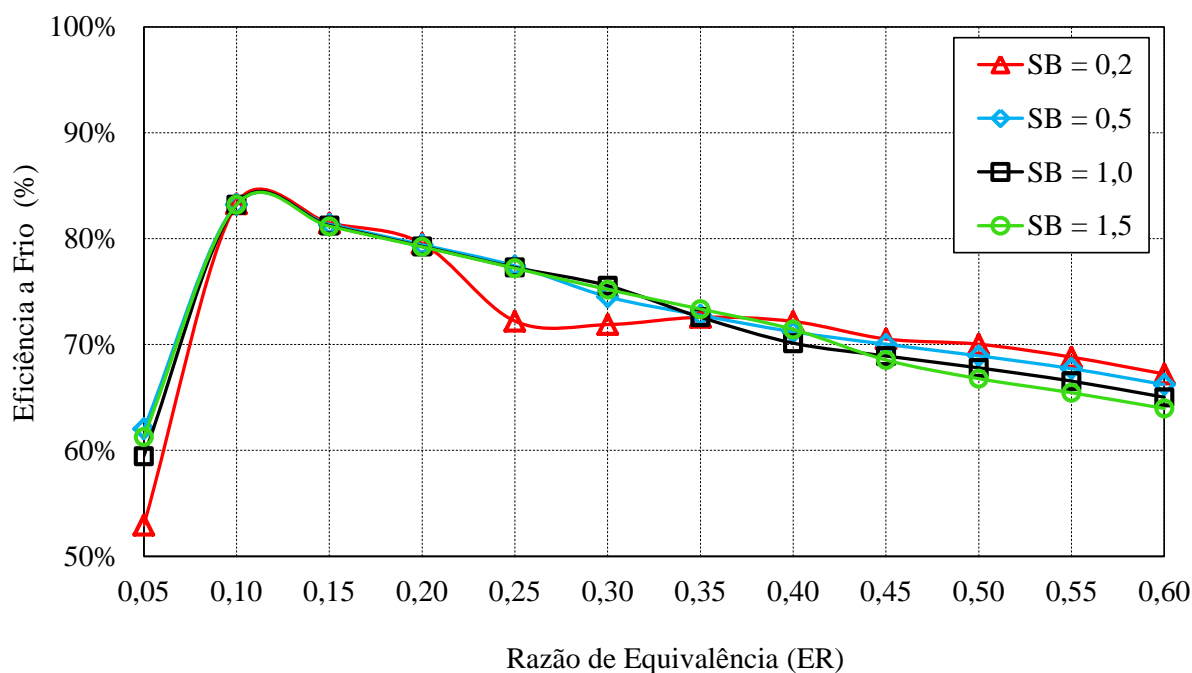


Figura 4.7 - Comportamento da eficiência a frio da gaseificação de BO e a razão ER.

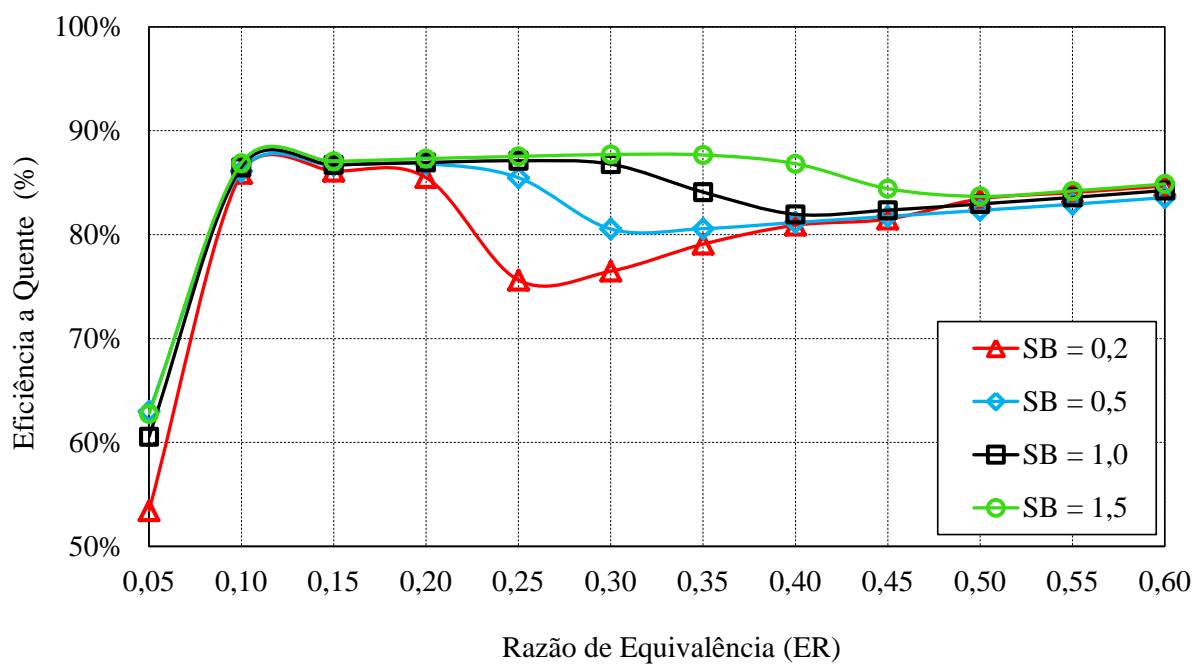


Figura 4.8 - Comportamento da eficiência a quente da gaseificação de BO e a razão ER.

4.7 Influência dos agentes de gaseificação na temperatura do gás produzido

De acordo com a Figura 4.9 observa-se que a temperatura do gás de síntese produzido variou entre 300°C e 600°C com a presença de vapor superaquecido e ER na faixa $0,10 < ER < 0,40$. Acima desta faixa de valores de ER, a temperatura do gás obtido apresentou valores superiores a 600°C, como consequência da presença de oxigênio, bem como da intensificação de reações de oxidação (reações exotérmicas), o que se traduz numa maior entalpia do gás de gaseificação. No entanto, observa-se um decréscimo significativo na temperatura do gás de síntese em torno de 200°C, principalmente na faixa de ER entre 0,20 e 0,30 e razões de vapor SB menores do que 0,5, onde a reação de Shift é desfavorecida. No entanto, quando é fornecida uma razão de vapor SB superior a 0,5 e uma razão ER na faixa de 0,20-0,40, este decréscimo na temperatura do gás obtido tende a desaparecer.

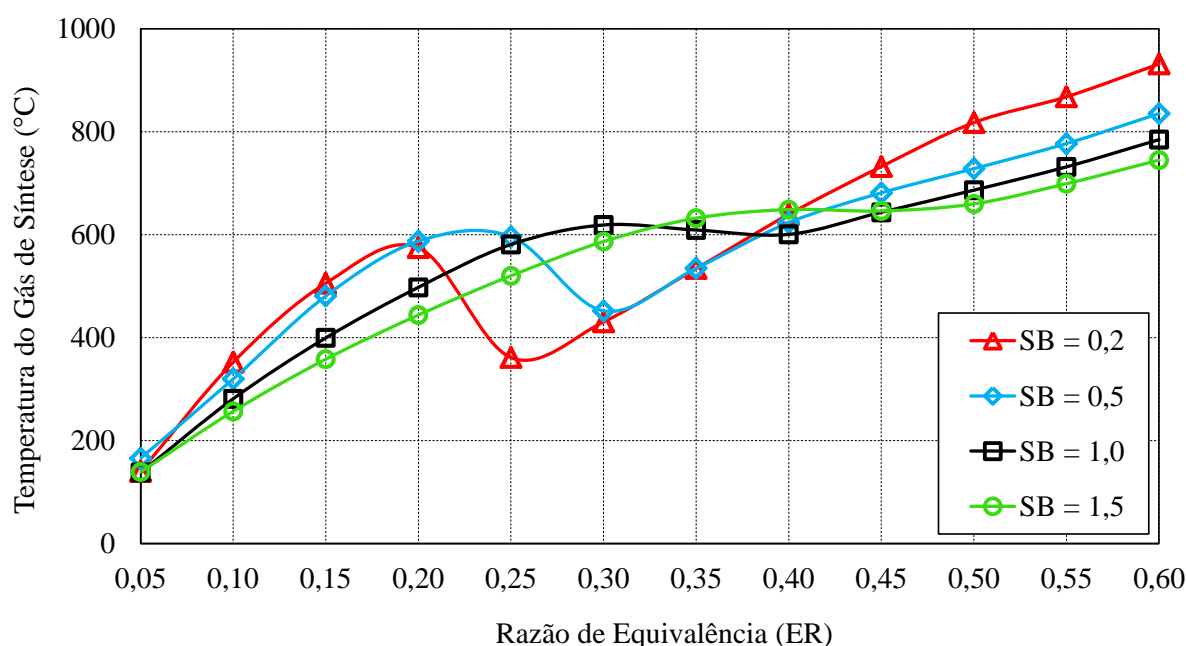


Figura 4.9 - Comportamento da temperatura do gás síntese e a razão de equivalência (ER).

O aumento da razão ER promove o incremento da temperatura em todas etapas do processo de gaseificação, incluindo a zona de redução (última fase do processo de gaseificação, prévia à saída do gás de síntese). Simultaneamente, isto ocasiona uma diminuição na taxa de conversão da reação de Shift (reação exotérmica) na zona de redução,

em concordância com o princípio de Le Châtelier, onde o incremento da temperatura desfavorece o desenvolvimento das reações de natureza exotérmica, como mostrado na Figura 4.10. Desta forma, a reação de Shift é desfavorecida, e se espera uma menor quantidade de energia térmica liberada nesta etapa de gaseificação e consequentemente uma redução na temperatura final do gás de síntese produzido. De forma geral, o aumento da mistura de ar/vapor no gaseificador conduz a um melhor desempenho térmico do gaseificador de BO de petróleo. No entanto, existe uma faixa de condições adequadas para a conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo visando a produção de um gás de síntese rico em hidrogênio e monóxido de carbono, principalmente.

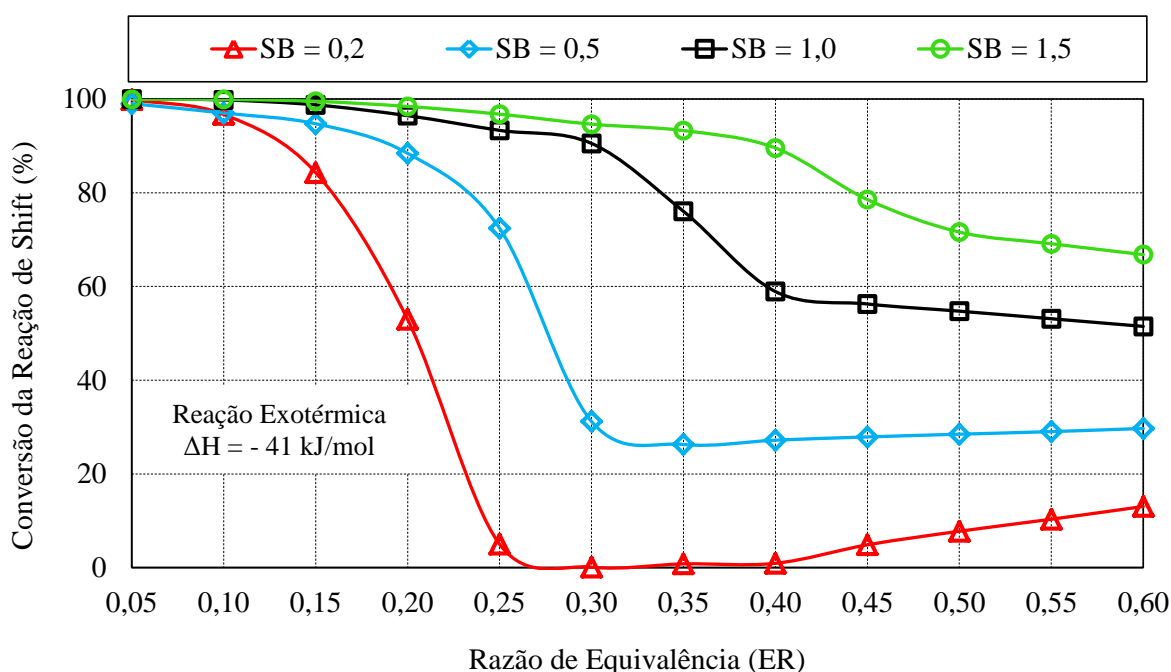


Figura 4.10 - Conversão da reação de Shift na zona de redução e a razão ER.

4.8 Influência dos agentes de gaseificação na produção específica de cinzas

A Figura 4.11 mostra o comportamento da produção específica de cinzas ou resíduos sólidos gerados após a gaseificação da BO de petróleo. Observou-se que a produção de resíduos sólidos aumentou de 0,10 para 0,20 kg cinzas/kg BO, considerando a mínima razão de vapor SB (teor inicial de umidade da BO) injetada no reator e mantendo uma razão de equivalência ER na faixa de 0,20 e 0,30. Este incremento na geração de cinzas deve-se

principalmente às baixas taxas de conversão atingidas sob condições deficitárias de agente oxidante, o qual limita o desenvolvimento das reações químicas de oxidação e, consequentemente o desenvolvimento das reações de *cracking* térmico e de reforma catalítica das frações orgânicas pesadas são restringidas, principalmente pela ausência de altas temperaturas de gaseificação e baixa disponibilidade de vapor. No caso da produção específica de cinzas quando foram utilizados valores de $ER > 0,30$ e $SB > 0,5$ vapor/kg BO, verificou-se que a quantidade de resíduos sólidos diminuiu como consequência da oxidação parcial do *char* e/ou hidrocarbonetos não gaseificados até um valor de 0,15 kg cinzas/kg BO, aproximadamente.

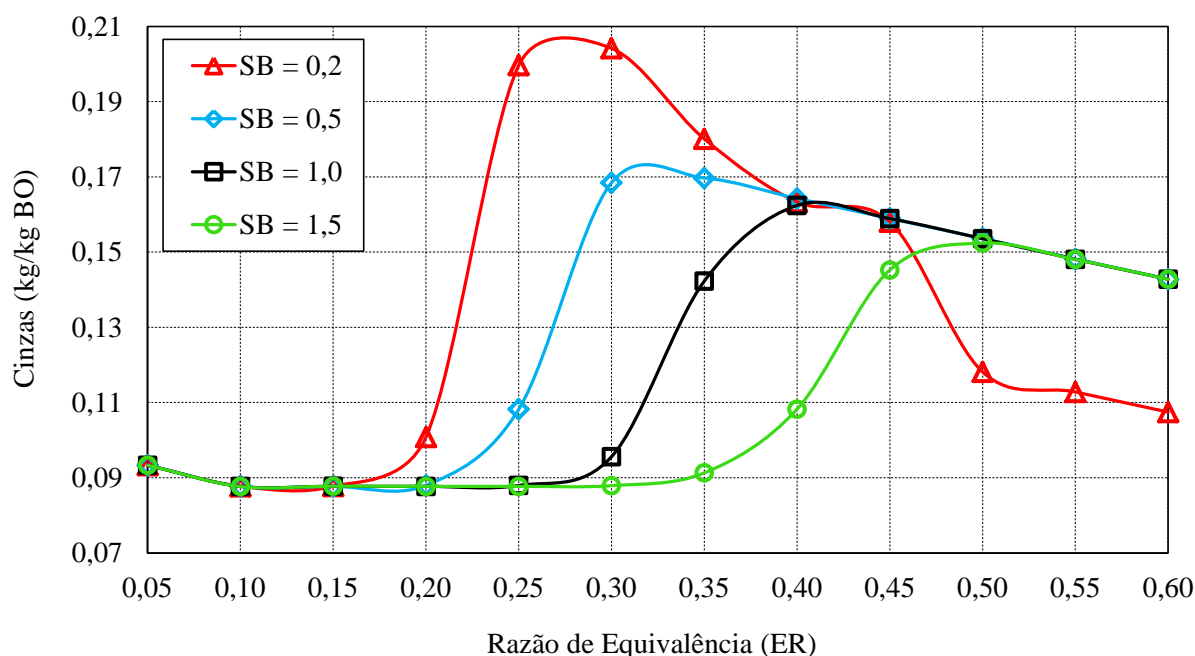


Figura 4.11 - Relação da produção específica de cinzas e a razão de equivalência (ER).

De acordo com os resultados derivados da simulação, pode-se inferir que a injeção progressiva de misturas de ar/vapor no gaseificador permitem operar o reator com a menor geração específica de resíduos sólidos, particularmente para valores de ER na faixa de $0,20 < ER < 0,40$. Esta redução na geração de cinzas deve-se basicamente à gaseificação do *char*/coque e ao favorecimento das reações de reforma de compostos carbonáceos formados após o processo de pirólise e gaseificação da BO de petróleo.

4.9 Condições de operação da gaseificação de BO de petróleo

A partir dos parâmetros avaliados anteriormente e de suas respectivas sensibilidades em função dos valores de ER e SB considerados, foi possível estabelecer as condições de operação apropriadas para o processo de gaseificação de BO de petróleo, visando a produção de um gás rico em H_2 . Deste modo, a razão ER adequada para a gaseificação da BO de petróleo corresponde à faixa de 0,25 e 0,35, a qual permite atingir uma temperatura de gaseificação adequada em torno de $1.000^{\circ}C$ e $1.500^{\circ}C$ no interior do gaseificador (zona de oxidação) como se mostra na Figura 4.12. Nestas condições de temperatura e valores de ER, as reações químicas de *cracking* térmico de hidrocarbonetos (reações endotérmicas) e oxidação total/parcial (reações exotérmicas) são favorecidas, respectivamente, permitindo obter um gás de síntese na faixa de $450-600^{\circ}C$ (zona de redução) na saída do gaseificador.

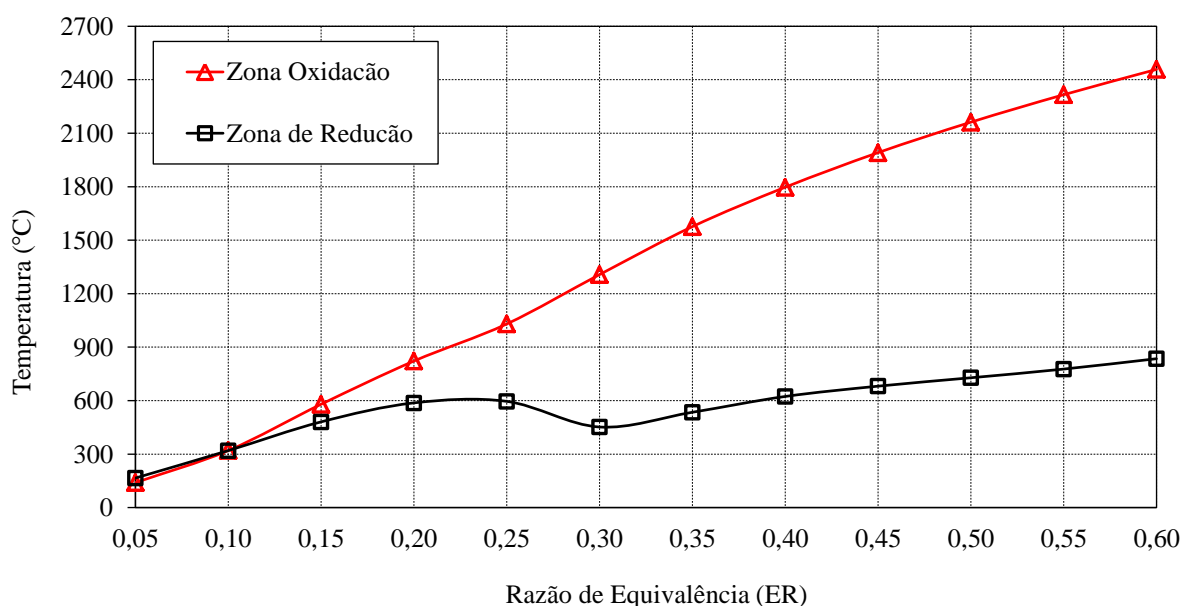


Figura 4.12 - Comportamento da temperatura na zona de oxidação/redução do gaseificador.

De outra forma, o adequado fornecimento de vapor superaquecido conduz ao favorecimento das reações de reforma de hidrocarbonetos leves e pesados, gaseificação do *char*/coque e reação de Shift. De acordo com análise de sensibilidade dos parâmetros de desempenho do gaseificador de BO nos itens anteriores, recomenda-se uma razão de vapor SB na faixa de 0,5-1,0 kg vapor/kg BO, a qual conduz a uma produção específica gás entre 2,14 e 3,34 Nm^3 gás/kg BO, com uma concentração de H_2 em torno de 10-25% (% molar), o que finalmente se traduz numa produção potencial de hidrogênio na faixa de 0,21-0,84 Nm^3

H_2 /kg BO. Da mesma forma, é obtido um gás de síntese com um PCI que pode variar entre 7,0 e 11,1 MJ/Nm³, e uma produção específica de cinzas no processo de gaseificação em torno de 0,10-0,17 kg cinzas/kg BO são esperadas.

O gás de síntese obtido a partir do processo de conversão termoquímica da BO de petróleo, além de atingir um conteúdo significativo de hidrogênio, apresentou outros compostos como CO, CH₄ e C_xH_y, os quais contribuem no incremento do conteúdo calorífico do gás produzido. Assim, a Figura 4.13, mostra o perfil da composição molar esperada no gás de síntese obtido após gaseificação dos resíduos oleosos em função da temperatura de gaseificação.

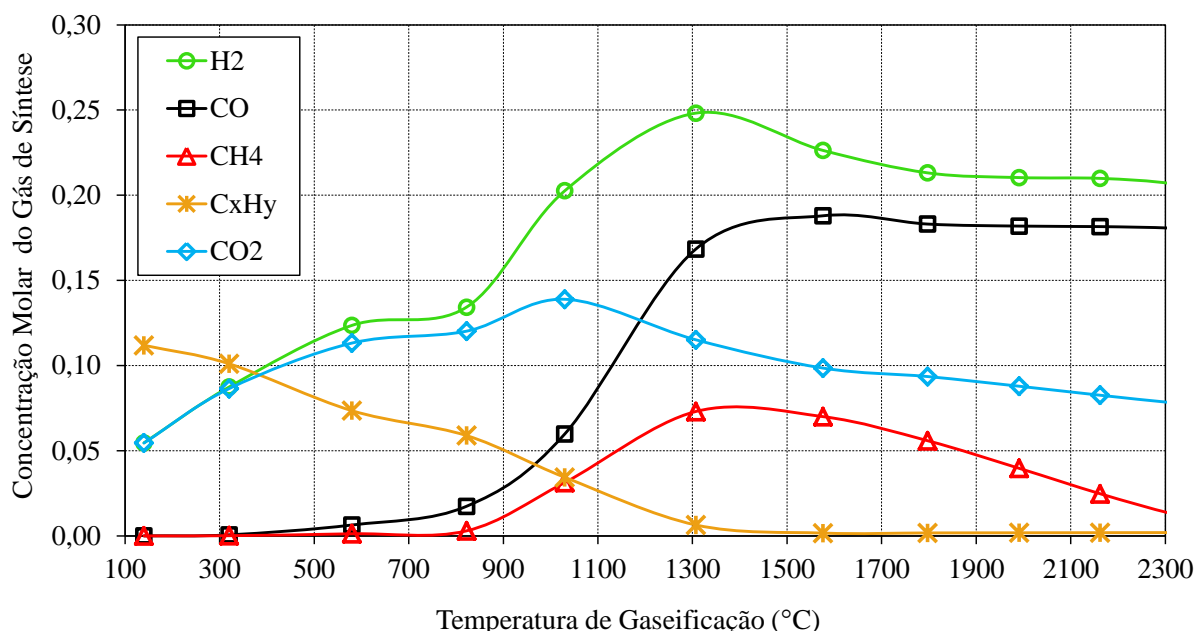


Figura 4.13 - Perfil da concentração molar do gás de síntese em função da temperatura.

De forma geral, observou-se que o incremento da temperatura favorece as reações de *cracking* térmico e reforma com vapor de hidrocarbonetos, reduzindo a concentração molar de C_xH_y, embora, a maior concentração molar de H₂, CO e CH₄ no gás produzido obtém-se na faixa de temperaturas internas de gaseificação entre 1.200-1.400 °C. Com relação à pressão de operação do reator e seu efeito no processo de conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo, a Figura 4.14 mostra o perfil de concentração molar do gás de síntese obtido em função da pressão do gaseificador. Observou-se uma leve mudança na cinética química de conversão dos compostos orgânicos contidos na BO de petróleo, principalmente na faixa de pressões de operação entre 1-3 bar, onde foi identificado um pequeno incremento na

concentração de H_2 , CH_4 e CO no gás de síntese obtido. No entanto, conforme a pressão do gaseificador foi incrementada até 23 bar, a concentração molar final do gás produzido não apresentou variações significativas.

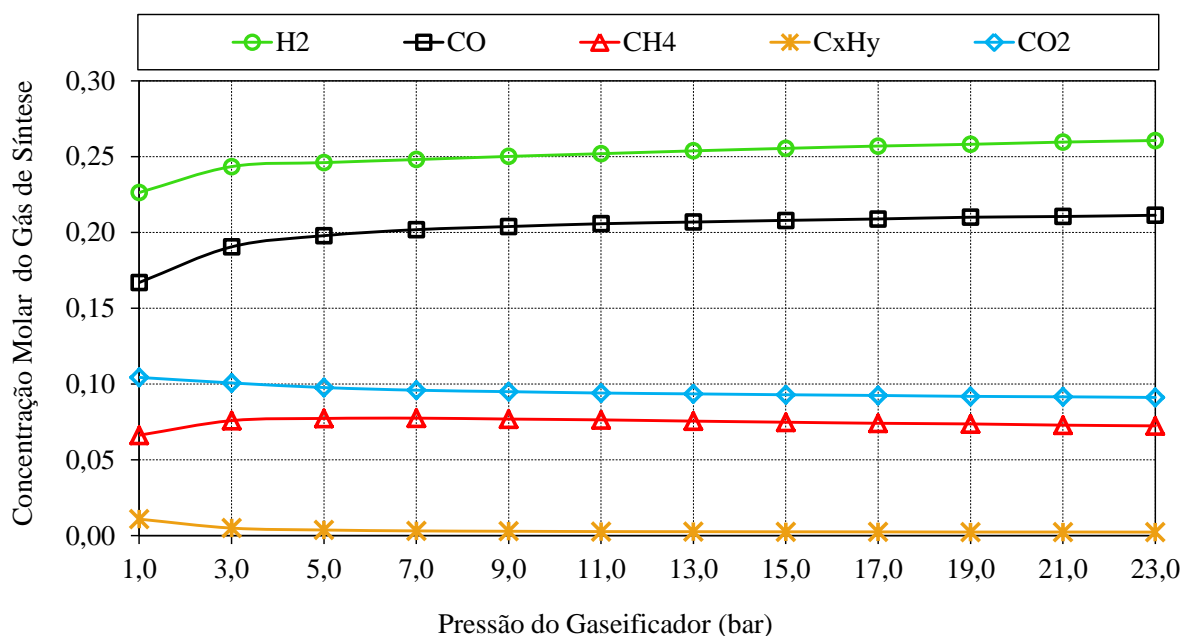


Figura 4.14 - Perfil da concentração molar do gás de síntese em função da pressão.

Por outro lado, um aumento na concentração do hidrogênio no gás produzido é esperado conforme o gás de síntese seja reformado com vapor de alta pressão (15 bar) e, por conseguinte um incremento significativo na produção específica de hidrogênio poderia ser atingido. Considerando que o gás de síntese deve ser pressurizado previamente no processo de reforma, se infere que o gaseificador de BO de petróleo poderia operar em altas pressões, visando a possibilidade de obter um gás de síntese pressurizado, o que por sua vez permitiria evitar o processo de compressão do gás antes do processo de reforma com vapor. No entanto, a operação do gaseificador de BO de petróleo a elevadas pressões, demandaria também a compressão dos agentes de gaseificação, principalmente ar e vapor superaquecido.

Considerando uma temperatura de operação do gaseificador de BO em torno de $1.300^{\circ}C$, a Figura 4.15 apresenta a influência do comprimento do gaseificador na conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo, sendo que para comprimentos do reator acima de 5,0 m, a maioria dos hidrocarbonetos presentes nos resíduos oleosos atingem uma conversão superior a 90%. Desta forma, estima-se um volume do gaseificador equivalente a

15,7 m³ (tendo em conta uma relação do comprimento/diâmetro de 2,5), o que garante um volume mínimo de reação requerido para o processo de gaseificação de 2.000 kg/h de resíduos de BO de petróleo.

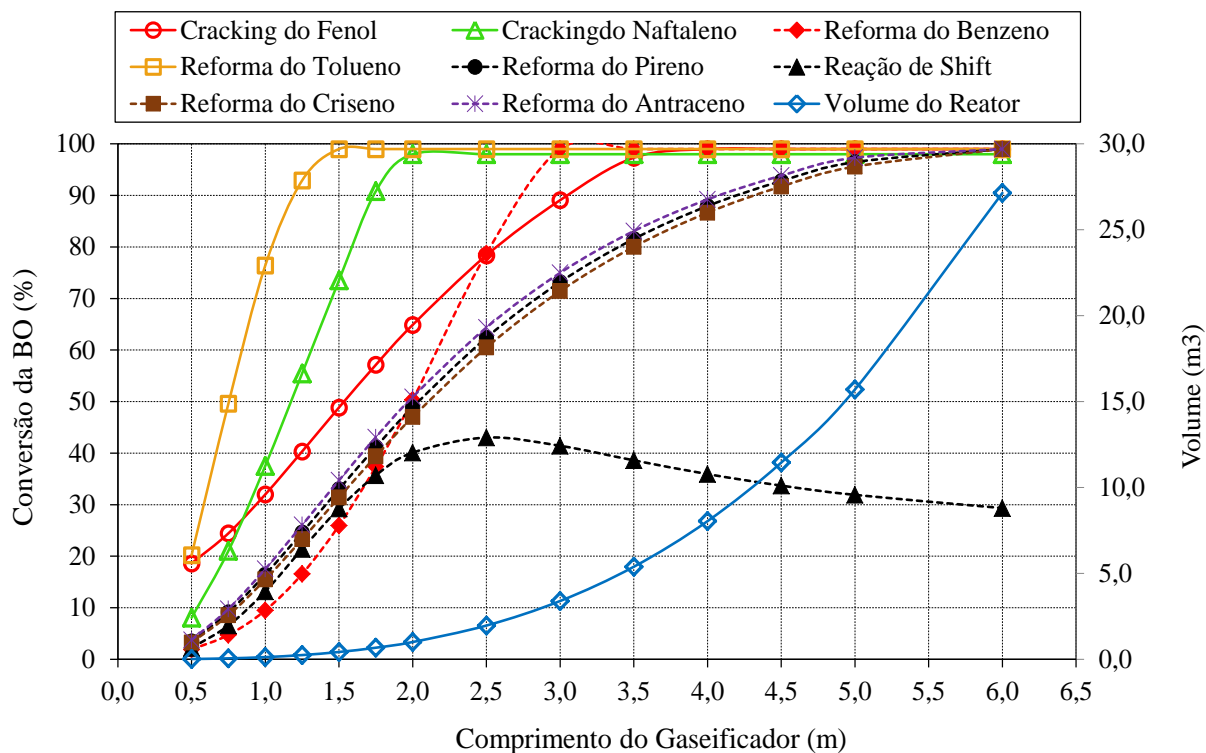


Figura 4.15 - Conversão da BO em função do comprimento do gaseificador.

No capítulo seguinte será abordada a valorização energética dos resíduos de BO de petróleo, considerando a produção de um gás de síntese através da gaseificação em baixa pressão (2,0 bar) e seu potencial uso na obtenção de produtos de maior valor agregado.

CAPITULO V

5 Valorização Energética da Borra de Petróleo

Neste capítulo serão analisados cinco casos de estudo para o tratamento e valorização energética dos resíduos de BO de petróleo. As alternativas propostas neste trabalho diferenciam-se dos esquemas frequentemente usados para o tratamento destes resíduos, sendo que a incineração, disposição direta em aterros e a disposição para uso industrial (fornos de clinquerização e/ou indústria de cerâmicas) correspondem às tecnologias mais utilizadas, conforme mostrado na Figura 5.1. Os esquemas atuais para a gestão dos resíduos de BO de petróleo não contemplam a recuperação de calor e/ou eletricidade, o que se traduz numa potencial oportunidade para a gestão ambiental adequada e valorização energética dos resíduos oleosos derivados do refino de petróleo antes de sua disposição final.

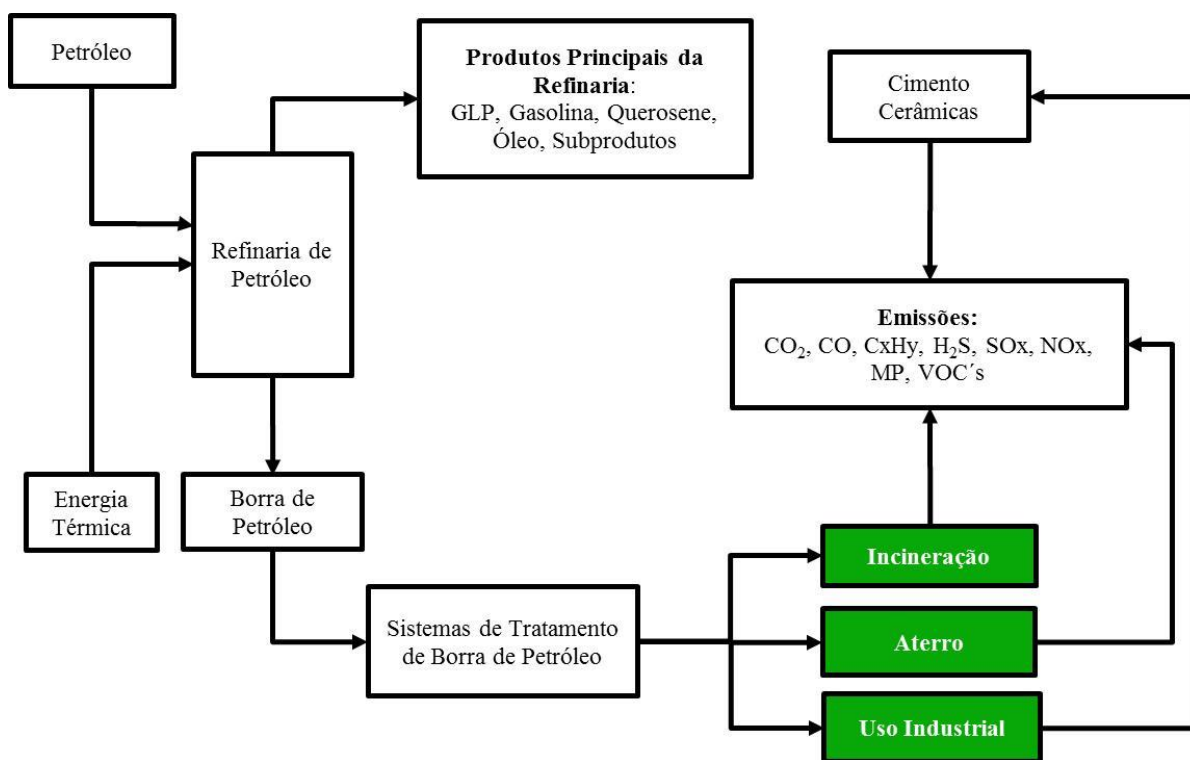


Figura 5.1 - Tratamento dos resíduos de BO na indústria de refino de petróleo.

A Figura 5.2 mostra os cinco casos de estudo (possíveis rotas termoquímicas) considerados neste trabalho para a o tratamento e valorização energética dos resíduos de BO de petróleo. Todos os casos de estudo, baseiam-se na produção de gás de síntese a partir da

gaseificação de resíduos de BO de petróleo com misturas de ar/vapor como agentes de gaseificação, tal como foi estudado no capítulo 4. Posteriormente, o gás de síntese rico em H_2 , CO e CH_4 , principalmente, passa por um sistema de tratamento, o qual inclui a limpeza e acondicionamento do mesmo. Desta forma, é obtido um gás tratado com potencial para ser usado na produção de derivados energéticos e/ou insumos químicos, mediante sua conversão termoquímica. Assim, os produtos finalmente obtidos apresentam um maior valor agregado em termos econômicos e energéticos, os quais poderiam retornar à refinaria de petróleo ou ser destinados para a indústria química de interesse. Os casos de estudo definidos se listam a seguir:

- Produção de Hidrogênio (Caso 1).
- Produção de Combustíveis Líquidos Sintéticos (Caso 2).
- Geração de Energia Elétrica (Caso 3).
- Produção de Amônia Sintética (Caso 4).
- Produção de Metanol (Caso 5).

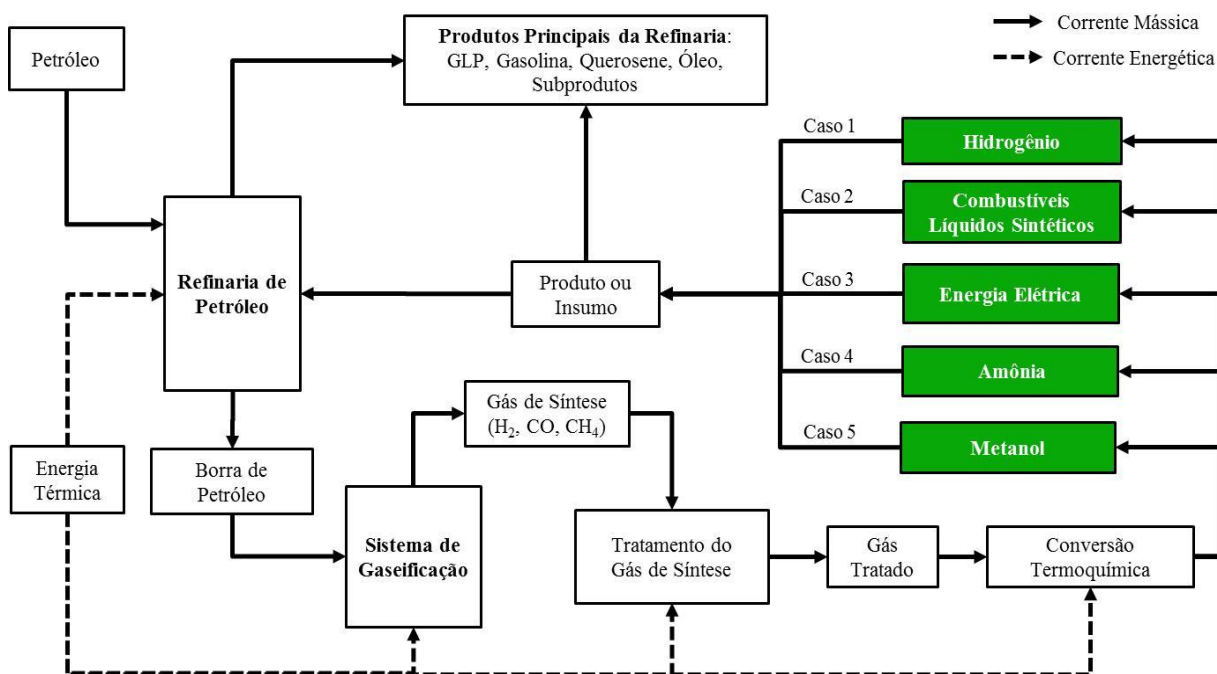


Figura 5.2 - Casos de estudo propostos para o tratamento dos resíduos de BO.

5.1 Produção de Hidrogênio: Caso 1.

A Figura 5.3 mostra o esquema da conversão termoquímica dos resíduos oleosos e sua integração com os processos de hidrotratamento da refinaria de petróleo. Neste caso de estudo será simulada a produção de hidrogênio a partir da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo e seu potencial uso em processos de hidrotratamento próprios da refinaria de petróleo, como a hidrodessulfurização de óleo diesel com alto teor de enxofre. Adicionalmente, será avaliada a substituição parcial do hidrogênio convencional (derivado da reforma com vapor do gás natural) por hidrogênio da gaseificação de BO utilizado num processo típico de hidrodessulfurização de óleo diesel de alto teor de enxofre (5.000 ppm S). Para a simulação deste caso de estudo, foram adicionados três processos químicos ao processo de gaseificação de BO de petróleo (previamente abordado nos capítulos 3 e 4), os quais correspondem aos seguintes blocos: (i) Reforma do gás de síntese, (ii) Reforma do gás natural e (iii) Hidrotratamento, conforme mostrado na Figura 5.3. Maiores detalhes com relação a estes blocos serão apresentados nos itens a seguir.

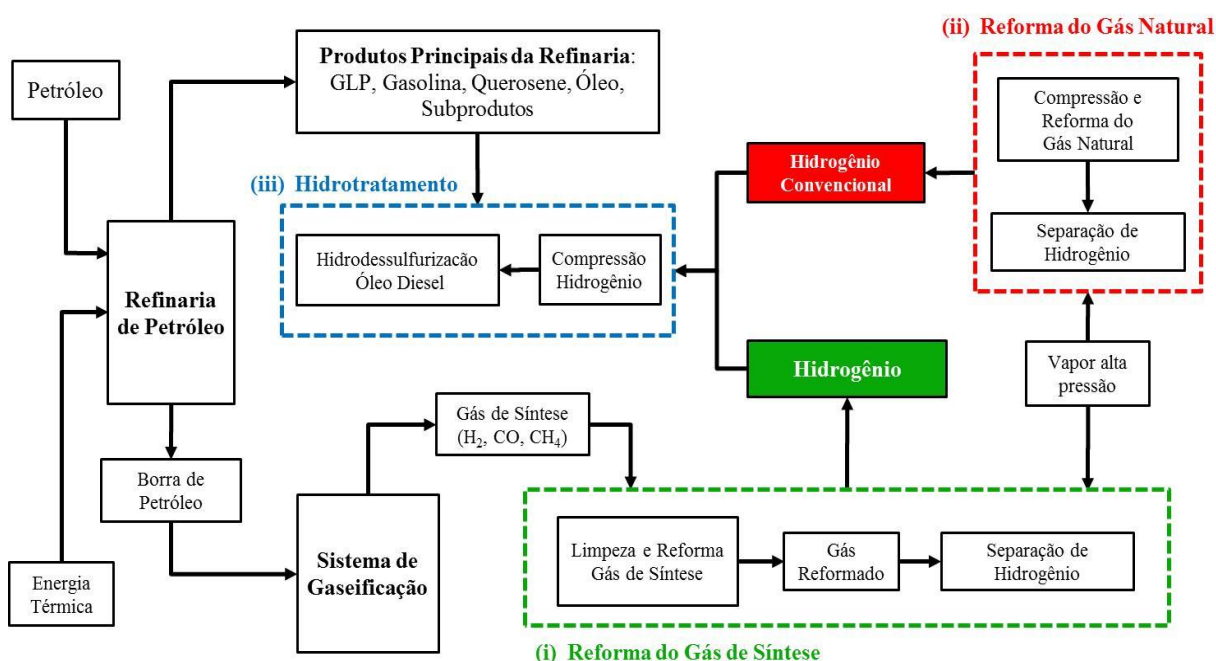


Figura 5.3 - Esquema de produção e uso de H₂ a partir da gaseificação de BO – Caso 1.

5.1.1 Estratégia de simulação - Reforma do gás de síntese

A estratégia de simulação deste bloco começa pela separação de partículas sólidas presentes no gás de síntese através de um separador tipo ciclone. Seguidamente o gás é resfriado até uma temperatura de 50°C e enviado a um sistema de limpeza, a fim de separar os sólidos residuais, hidrocarbonetos pesados e umidade, principalmente, como recomendado em trabalhos similares [106], [107], [108]. Uma vez o gás limpo e resfriado, este é pressurizado até 1.500 kPa antes de entrar no reator de reforma de CH₄ com vapor superaquecido de alta pressão (1.500 kPa e 250°C) [82],[109], tal como se observa na Figura 5.4. No que se refere à quantidade de vapor superaquecido fornecida ao reator de reforma, esta dependerá da razão de vapor/gás de síntese (SG) pré-estabelecida. Portanto, o valor do SG torna-se um parâmetro de entrada no processo de reforma do gás de síntese, sendo que o valor adequado será determinado a partir dos resultados obtidos da simulação, conforme a produção específica de hidrogênio seja máxima.

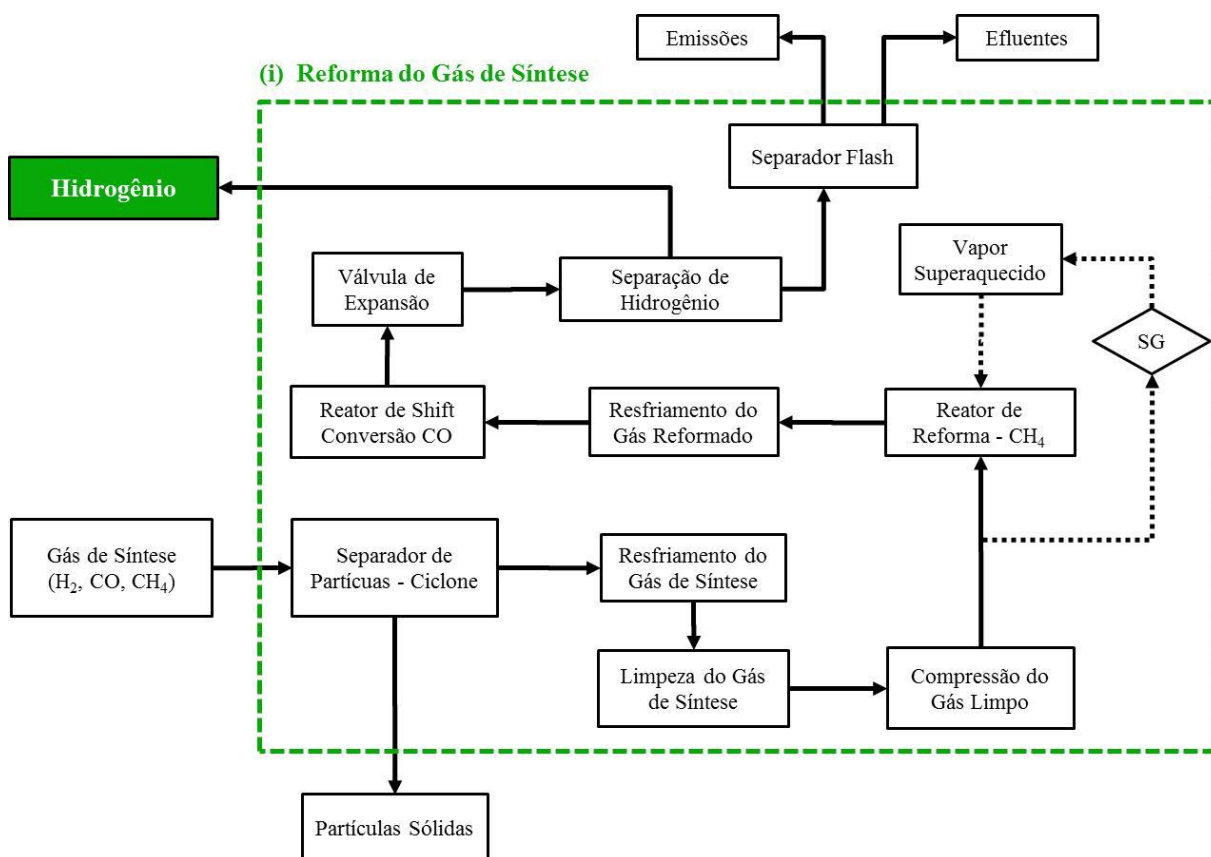
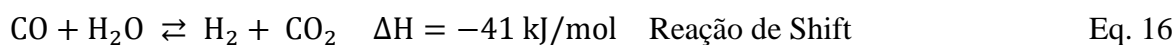
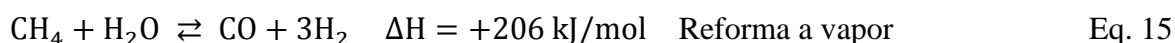


Figura 5.4 - Simulação do processo de reforma do gás de síntese.

Após a reforma do gás de síntese, o gás produto é resfriado num trocador de calor até 350°C a fim de favorecer a conversão do CO na presença de vapor [81],[110]. Este resfriamento é justificado devido à natureza exotérmica da reação Shift, onde o equilíbrio químico desta reação é deslocado para a formação de H₂ conforme a temperatura diminui. Desta forma, a simulação das etapas de reforma do gás de síntese e da reação de Shift, implica a incorporação de dois reatores de fluxo pistonado. Um deles corresponde ao processo de reforma com vapor do metano contido no gás de síntese, onde o reator opera isotermicamente a uma temperatura de 600°C, utilizando uma fonte de energia externa, a qual garante o atendimento da energia térmica requerida na reação de reforma (reação endotérmica) [82], [110].

De maneira semelhante, a etapa da reação Shift (reação exotérmica) foi abordada mediante a seleção de um reator de fluxo pistonado isotérmico, como o intuito de manter a temperatura de operação constante em torno de 250°C, garantindo desta forma uma significativa conversão do CO [81], [110]. Considerando a natureza exotérmica da reação de Shift, o calor liberado nesta etapa pode ser aproveitado na reação reforma do gás de síntese previamente descrita, reduzindo a demanda energética deste processo. No entanto, a Eq. 15 até Eq. 19 definem a estequiometria e a cinética química das reações químicas consideradas na simulação das etapas tanto de reforma do metano presente no gás de síntese quanto da reação de Shift.



$$r_{\text{CH}_4} = A_{\text{CH}_4} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{CH}_4}}{R \cdot T}\right) \cdot [\text{CH}_4] \cdot [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{Eq. 17}$$

$$r_{\text{CO}} = A_{\text{CO}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{CO}}}{R \cdot T}\right) \cdot \left\{ [\text{CO}] \cdot [\text{H}_2\text{O}] - \frac{[\text{CO}] \cdot [\text{H}_2]}{K_{\text{eq}}} \right\} \quad \text{Eq. 18}$$

$$\ln(K_{\text{eq}}) = -3,540 + \frac{4094}{T} \quad \text{Eq. 19}$$

Onde:

r_{CH_4} : Velocidade da reação de reforma do metano (kmol/m³-s)

r_{CO} : Velocidade da reação de Shift (kmol/m³-s)

E_{CH_4} : Energia de ativação da reação de reforma do metano (1,25x10⁵ kJ/kmol)

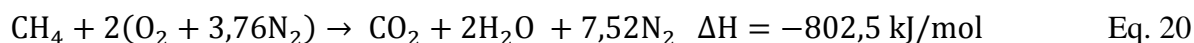
E_{CO} :	Energia de ativação da reação de Shift (12600 kJ/kmol)
A_{CH_4} :	Fator pre-exponencial (Eq. Arrhenius) na reação de reforma ($3,0 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$)
A_{CO} :	Fator pre-exponencial (Eq. Arrhenius) na reação de Shift ($2,78 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$)
$[CH_4]$:	Concentração molar do metano (mol/m^3)
$[H_2]$:	Concentração molar do hidrogênio (mol/m^3)
$[H_2O]$:	Concentração molar do vapor de água (mol/m^3)
$[CO]$:	Concentração molar do monóxido de carbono (mol/m^3)
K_{eq} :	Constante de equilíbrio da reação de Shift (-)
T :	Temperatura absoluta de reação (K)
R :	Constante dos gases ideais (8.3145 kJ/kmol-K)

Após o processo de conversão de monóxido de carbono no reator de Shift, obtém-se um gás rico em hidrogênio, o qual é expandido numa válvula até 125 kPa, seguidamente passa por um sistema de membranas seletivas, as quais são construídas em materiais de tipo metálico ou cerâmico, a fim de garantir a separação do H_2 a alta temperatura [111],[112], [113]. Com relação à mistura de gases e vapores residuais (CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , C_xH_y , vapor de água, entre outros) após separação do hidrogênio, esta é conduzida para numa coluna de separação *flash* atmosférica, onde são obtidas duas correntes, que correspondem às emissões de gases não condensáveis, enquanto a outra refere-se aos efluentes ou condensados do processo, como se observa na Figura 5.4 [88]. No Apêndice D se mostra o esquema da simulação do processo de reforma do gás de síntese no software Aspen HYSYS®. Da mesma forma são apresentados os principais parâmetros de entrada e o balanço de massa/energia para este bloco em particular.

5.1.2 Estratégia de simulação – Reforma do gás natural

Este bloco consiste na produção convencional de hidrogênio a partir da reforma catalítica com vapor do gás natural, conforme se observa na Figura 5.5. Para a simulação deste esquema em particular, foi considerada inicialmente uma corrente de gás natural (sendo o metano o principal componente desta corrente) com pressão atmosférica (1,0 bar) e temperatura ambiente de 25°C, como sugerido por Simpson e Lutz [112]. O gás natural é pressurizado até 1.500 kPa, sendo que o 25% da vazão mássica desta corrente é destinado ao processo de combustão, com o objetivo de gerar a energia térmica requerida no processo de reforma catalítica [109], [112]. Na simulação da etapa de combustão do gás natural, foi considerada a

reação química de oxidação completa do metano (reação de natureza exotérmica), utilizado ar estequiométrico como agente oxidante, com uma razão mássica de ar/gás natural (AGN) de 17,2 kg ar/kg gás natural, como indicado na Eq. 20. Por outro lado, os 75% restantes da vazão mássica de gás natural são destinados para o processo de reforma catalítica, acompanhado de vapor superaquecido (1.500 kPa e 250°C), sendo utilizada uma razão mássica de vapor/carbono (SC) de 3,33 kg vapor/kg carbono (equivalente a 2,5 kg vapor/kg gás natural - SGN), como preconizado em [109], [112]. Isto com a finalidade de evitar a coqueificação ou acúmulo de carbono no catalisador, o que se traduz numa limitação da reação de reforma do gás natural.



(ii) Reforma do Gás Natural

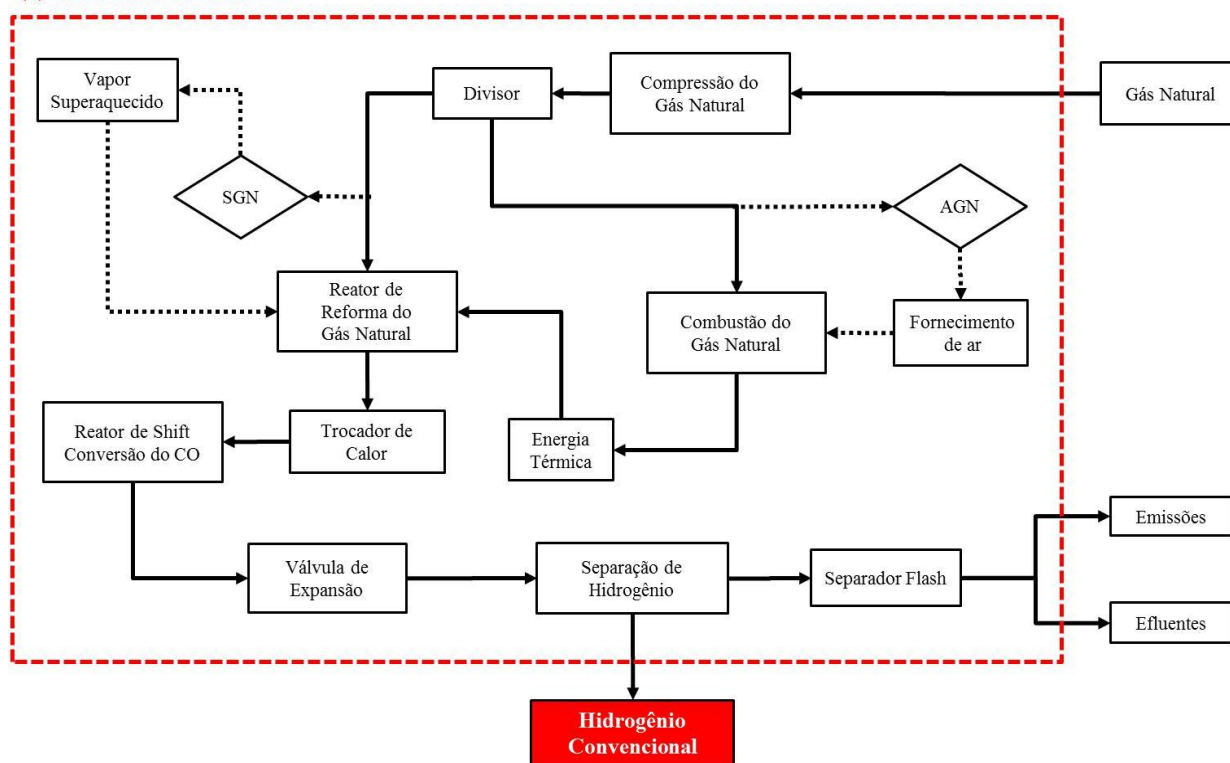


Figura 5.5 - Simulação do processo de reforma do gás natural.

Para a simulação do processo de reforma do gás natural, foi incorporado um reator de fluxo pistonado adiabático, com alimentação externa de energia térmica procedente do reator de combustão previamente descrito, o qual permitirá atingir uma temperatura de reforma em

torno de 800°C, como indicado por Barelli et al. [114]. A operação adiabática deste reator se deve principalmente à natureza endotérmica da reação de reforma do gás natural, onde foram assumidas perdas nulas de energia térmica para o meio ambiente (reator completamente isolado), visando garantir o desenvolvimento da reação química em particular.

Após a reforma do gás natural, os gases são resfriados até 350°C num trocador de calor, com a finalidade de favorecer a reação de Shift (reforma com vapor do CO remanescente) [112],[114]. No entanto, a queda de temperatura reduz a velocidade de reação, o que se faz necessário a incorporação de um catalizador nesta etapa (baseado em Ni, Pd ou Pt, principalmente), especialmente quando o reator opera a baixas temperaturas [56], [115]. Para a simulação do processo de conversão de CO com vapor foi considerado um reator de fluxo pistonado isotérmico com troca de calor com o meio ambiente, visando manter o reator na temperatura 250°C, conforme utilizado em estudos similares [109], [114]. A operação isotérmica deste reator deve-se principalmente à natureza exotérmica da reação de Shift, a qual tenderá a aumentar a temperatura do reator, desfavorecendo a conversão do monóxido de carbono. O equilíbrio químico da reação de Shift é deslocado para a formação de reagentes conforme a temperatura se incrementa. Com relação às reações químicas envolvidas na etapa de reforma do gás natural e monóxido de carbono (reação de Shift), foram consideradas as descritas no item anterior pela Eq. 15 até Eq. 19, onde são apresentadas a estequiometria e suas respectivas cinéticas químicas.

Finalizada a etapa de conversão do CO no reator de Shift, o gás rico em hidrogênio passa por uma válvula de expansão para reduzir sua pressão até 200 kPa antes de ser enviado ao processo de purificação/separação de hidrogênio, através de membranas seletivas de alta temperatura (fabricadas em material tipo metálico/cerâmico), como recomendado por Adhikari e Sandun [113]. Desta forma obtêm-se duas correntes: uma delas corresponde à corrente de hidrogênio, enquanto a outra obedece a uma mistura de vapor de água, CO e CO₂, principalmente. Esta última corrente é levada para uma coluna de separação *flash*, onde são separados os gases não condensáveis do vapor de água a pressão atmosférica (1,0 bar) e temperatura ambiente de 25°C [88]. No Apêndice E se mostra o esquema da simulação deste bloco no software Aspen HYSYS®. Da mesma forma são apresentados os principais parâmetros de entrada e o balanço de massa/energia para este bloco em particular.

5.1.3 Estratégia de simulação - Hidrotratamento

A Figura 5.6 apresenta a estratégia de simulação utilizada na abordagem do processo de hidrodesulfurização do óleo diesel de alto conteúdo de enxofre (5.000 ppm S), visando a produção de óleo diesel com baixo teor de enxofre (50 ppm S). No diz respeito ao hidrogênio requerido para o processo de hidrotratamento, foram consideradas duas alternativas de produção deste insumo: (i) Hidrogênio derivado da reforma do gás natural, produzido mediante tecnologias convencionais como foi mostrado na Figura 5.5 e (ii) Hidrogênio procedente da gaseificação da BO de petróleo, conforme se apresentou na Figura 5.4. A simulação do processo de hidrotratamento do óleo diesel começa pela mistura das correntes de hidrogênio provenientes das alternativas anteriormente estabelecidas. Esta mistura é pressurizada até 3.000 kPa e posteriormente resfriada a pressão constante até atingir uma temperatura de 350°C, conforme sugerido por Schmitz, Datsevitch e Jess [89]. Nestas condições a corrente de óleo diesel de alto teor de enxofre procedente do refino de petróleo é saturada com a mistura de hidrogênio no reator de hidrodesulfurização. A quantidade de hidrogênio necessária para o processo de hidrodesulfurização de óleo diesel dependerá da qualidade final do diesel tratado. Para este caso em particular assumiu-se a produção de óleo diesel de baixo enxofre, com uma concentração final de enxofre de 50 ppm, aproximadamente.

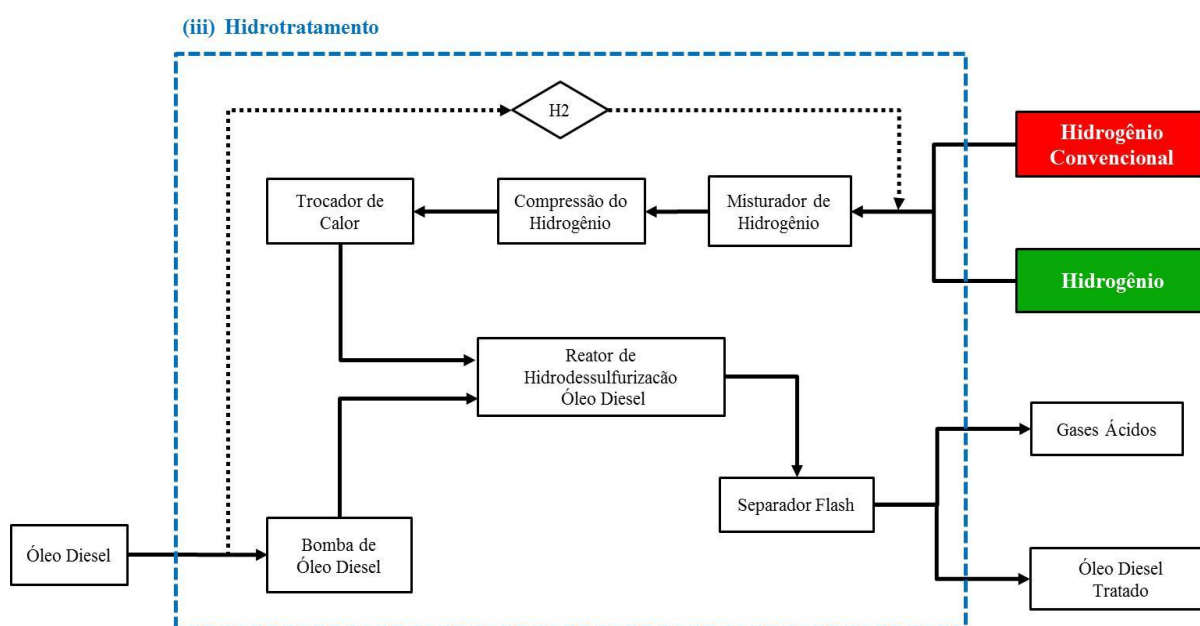


Figura 5.6 - Simulação do processo de hidrotratamento de óleo diesel.

Após o processo de hidrodessulfurização, a mistura de óleo diesel hidrotratado e gases residuais do processo são enviados a uma coluna de separação *flash* a pressão atmosférica (1,0 bar) e uma temperatura de 25°C [88]. Esta coluna de separação permite a obtenção de duas correntes, as quais correspondem ao óleo diesel de baixo teor de enxofre produzido (50 ppm) na fase líquida, enquanto a outra refere-se aos gases ricos em H₂, CO₂ e H₂S, principalmente. A corrente de gases residuais após separação *flash*, eventualmente deverá ser tratada para a recuperação do hidrogênio e disposição final dos gases ácidos. Esta última etapa não foi contemplada no bloco de simulação do processo de hidrodessulfurização de óleo diesel. Para a simulação do processo de hidrodessulfurização, foi adotado um reator de fluxo pistonado isotérmico, considerando a troca de calor com o meio ambiente. Desta forma, o reator de hidrotratamento de óleo diesel pode operar a uma temperatura constante de reação em torno de 350°C, tal como recomendado em trabalhos análogos [89], [116]. A operação isotérmica do reator de hidrotratamento garante uma maior conversão dos compostos de enxofre contidos no óleo diesel, toda vez que a natureza exotérmica da reação de hidrodessulfurização tende a incrementar a temperatura do reator, desfavorecendo o desenvolvimento da reação química referida. Por outro lado, os compostos de enxofre presentes no óleo diesel foram representados mediante o dibenzotiofeno (C₁₂H₈S), como componente modelo tomado da base de dados do Aspen HYSYS®, conforme se mostra na reação química descrita na Eq. 21. O modelo cinético adotado para a descrição da reação química de hidrodessulfurização apresenta-se na Eq. 22 [89]. Finalmente, no Apêndice F se mostra o esquema da simulação da etapa de hidrotratamento de óleo diesel no software Aspen HYSYS®, bem como os principais parâmetros de entrada e o balanço de massa/energia para este bloco em particular.



$$r_{\text{ds}} = A_{\text{ds}} \cdot \exp\left(\frac{-E_{\text{ds}}}{R \cdot T}\right) \cdot [\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}] \quad \text{Eq. 22}$$

Onde:

r_{ds} : Velocidade da reação química de hidrodessulfurização (mol/m³-s)

A_{ds} : Fator pre-exponencial da equação de Arrhenius (2,9x10⁸ s⁻¹)

E_{ds} : Energia de ativação da reação química de hidrodessulfurização (8,7x10⁴ kJ/kmol)

R : Constante dos gases ideais (8,3145 kJ/kmol-K)

T : Temperatura absoluta de reação (K)

$[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}]$: Concentração molar do dibenzotiofeno (mol/m³)

5.1.4 Resultados da simulação – Produção de hidrogênio

Com o objetivo de obter uma maior eficiência de conversão no processo de reforma do gás de síntese produzido a partir da gaseificação de BO de petróleo, foi necessário simular a influência da razão vapor/gás de síntese (SG) na conversão do monóxido de carbono, considerando uma faixa de razões de SG entre 0,0 e 0,5 kg vapor/kg gás de síntese. Assim a Figura 5.7 mostra o comportamento da conversão do CO no reator de reforma de Shift em função da razão SG usada no reformador, onde aproximadamente um fornecimento de 0,35 kg vapor/kg gás de síntese garante uma alta conversão (92%) do CO presente, permitindo um eventual incremento na produção de hidrogênio.

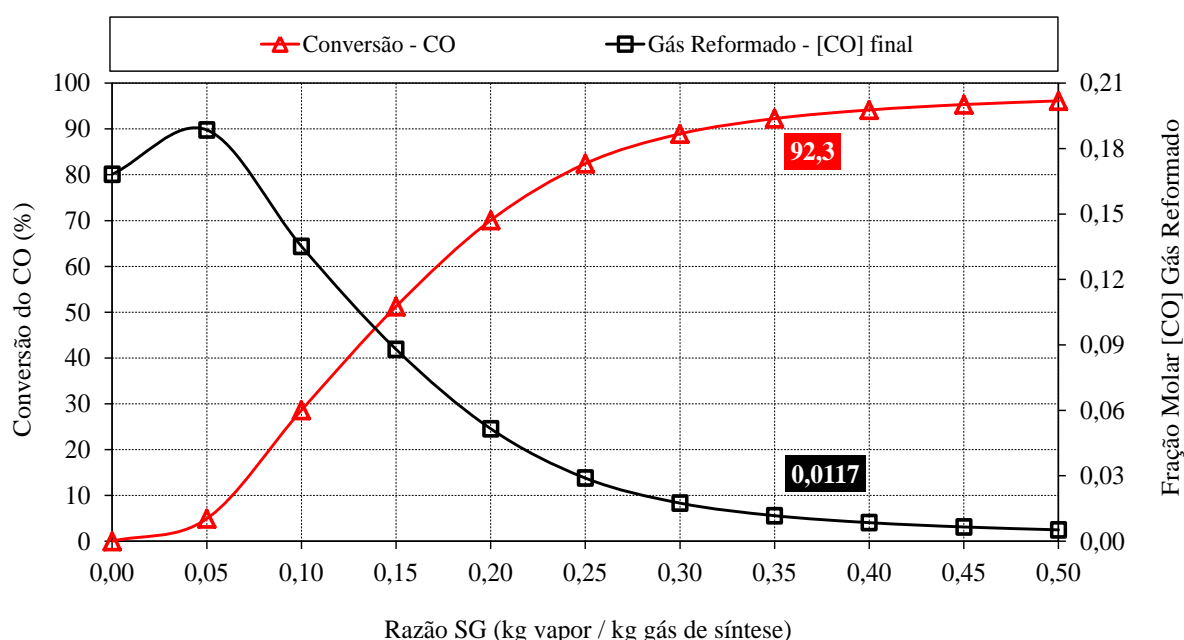


Figura 5.7 - Reforma do CO no reator de Shift e [CO] final para diferentes razões SG.

Do mesmo modo, observa-se que para razões $SG > 0,35$, os acréscimos na conversão do CO não foram significativos, sendo que um aumento de quase 50% no consumo específico de vapor (0,5 kg vapor/kg gás de síntese) conduz a um incremento leve na conversão do CO de 4,1%, enquanto a concentração molar final do CO no gás reformado se reduz de 1,17 % para 0,52%. Portanto, pode-se inferir que razões de vapor $SG > 0,35$ no processo de reforma do gás de síntese não seriam recomendáveis. Com relação à produção potencial de hidrogênio a partir da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo e posterior reforma do gás de síntese, a Figura 5.8 mostra os resultados da simulação do comportamento tanto da concentração quanto

do índice de H_2 conforme a razão SG é acrescentada no processo de reforma. Assim, pode-se evidenciar que a máxima concentração molar de H_2 obtida no gás reformado foi de 45,4 % mediante uma razão SG de 0,20, porém, uma quantidade considerável de CO permanece no gás depois do processo de reforma (aproximadamente 5,0% percentagem molar). Adicionalmente, após a separação do hidrogênio presente no gás reformado, espera-se um incremento do índice de produção de H_2 de 0,84 (produção de hidrogênio a partir do gás de síntese sem reforma) para 1,87 Nm^3/kg BO conforme o processo de reforma ocorre e uma razão SG de 0,35 kg vapor/kg gás de síntese é utilizada no reformador. Adicionalmente, estimou-se uma produção potencial de 32,7 milhões de $Nm^3 H_2/ano$, considerando uma vazão mássica de 2.000 kg/h BO no processo de gaseificação.

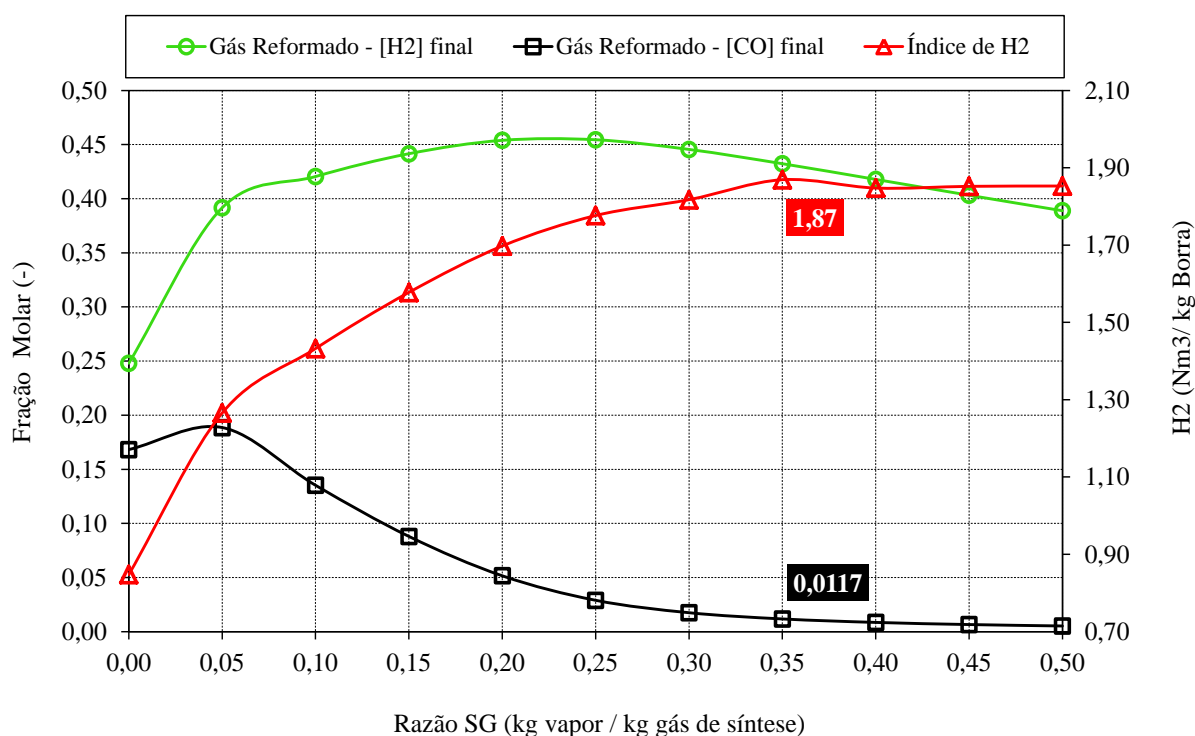


Figura 5.8 - Composição molar do H_2 e CO no gás reformado para diferentes razões SG.

Na Figura 5.9, é apresentado o diagrama de Sankey para o caso de estudo 1, onde são mostrados os fluxos de energia específica (em termos de kWh/t BO) associados a todos os processos e correntes mássicas consideradas na produção de hidrogênio a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo e reforma do gás de síntese produzido, incluindo a separação final do hidrogênio. Desta forma, o hidrogênio obtido em termos energéticos representa um valor de 5.412 kWh/t BO gaseificada.

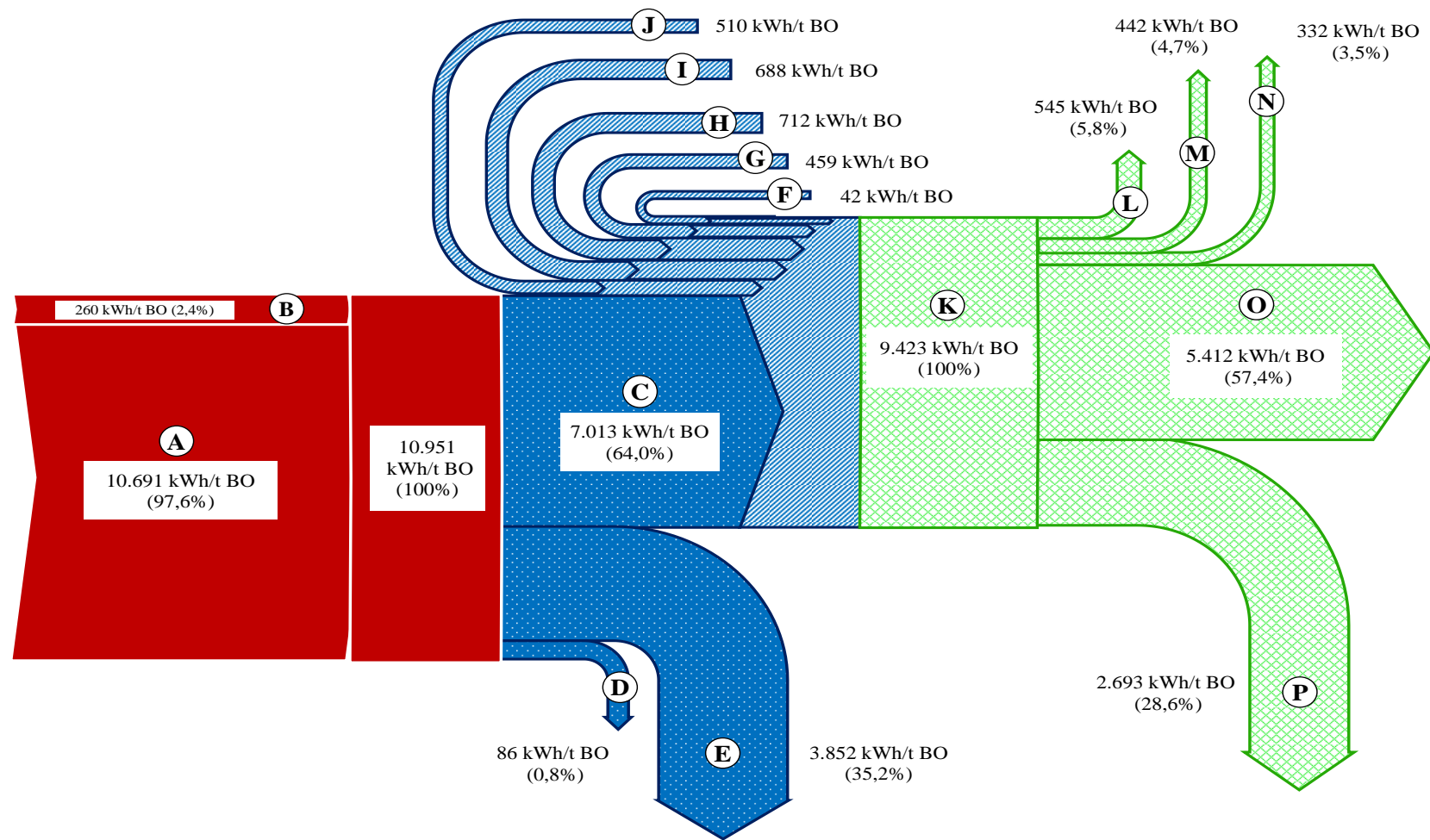


Figura 5.9 - Diagrama de *Sankey* na produção de hidrogênio a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo.

A	Borra de Petróleo	E	Perdas de Energia no Gaseificador	I	Energia do Reformador CH ₄	M	Resfriamento do Gás Reformado
B	Agentes de Gaseificação	F	Limpeza do Gás de Síntese	J	Separação do H ₂	N	Energia no Reator de Shift
C	Gás de Síntese Produzido	G	Compressão do Gás Tratado	K	Total Energia no Reformador	O	Hidrogênio Obtido
D	Cinzas	H	Vapor Superaquecido de Reforma	L	Resfriamento do Gás de Síntese	P	Perdas de Energia no Reformador

5.1.5 Influência da razão vapor/gás (SG) na substituição de hidrogênio

A fim de estabelecer a quantidade de hidrogênio que potencialmente poderia ser substituída no processo de hidrodessulfurização a partir do hidrogênio derivado da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo, foi necessário simular a qualidade do óleo diesel após hidrotratamento (em termos de concentração final de enxofre) e a demanda específica de hidrogênio convencional para o processo de hidrotratamento. Deste modo, a Figura 5.10 apresenta os resultados da simulação do processo de hidrodessulfurização do óleo diesel, onde a partir de um fornecimento de hidrogênio acima de $11,5 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{m}^3$ óleo diesel, observa-se uma conversão dos compostos de enxofre próxima a 90% e, por conseguinte, o óleo diesel tratado apresenta uma qualidade aceitável, atingindo uma concentração final de compostos de enxofre próxima a 500 ppm S, em concordância com a ficha de informação de segurança e qualidade do óleo diesel produzido no Brasil [117].

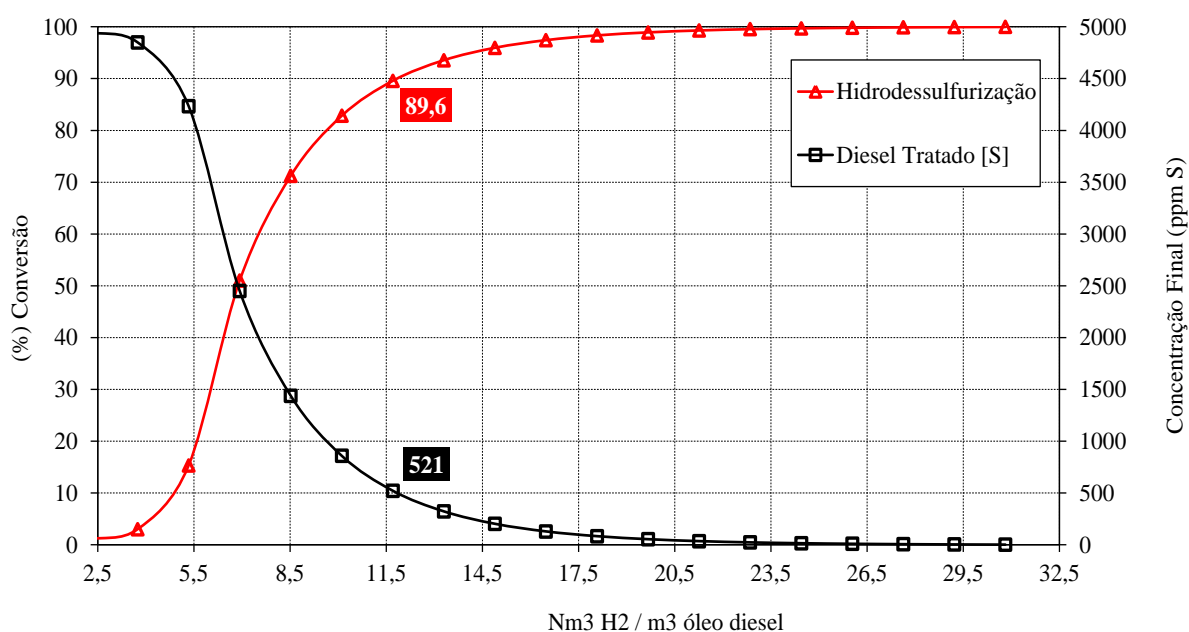


Figura 5.10 - Consumo de H_2 na hidrodessulfurização e [S] final no diesel tratado.

Por outro lado, algumas premissas foram consideradas com o intuito de estimar a quantidade de hidrogênio (derivado da reforma do gás natural) que potencialmente poderia ser substituída por hidrogênio obtido a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo:

- (i) Selecionou-se uma razão SG de 0,35 kg vapor/kg gás no reator de reforma de gás de síntese, visando a maior produção específica de hidrogênio a partir da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo.
- (ii) Considerou-se uma produção potencial de hidrogênio a partir da conversão termoquímica da BO de petróleo em torno de $1,87 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{kg BO}$ (SG de 0,35), tal como apresentado na Figura 5.8.
- (iii) Foi estabelecida uma demanda específica de hidrogênio para o processo de hidrodessulfurização equivalente a $19,67 \text{ Nm}^3/\text{m}^3$ de óleo diesel, o qual garante uma redução considerável da concentração inicial de enxofre de 5.000 ppm para 55 ppm após o hidrotreatamento, conforme mostrado na Figura 5.10.
- (iv) Finalmente, considerou-se um índice específico de produção de óleo diesel em torno de $0,3415 \text{ m}^3/\text{kg BO}$. O qual foi estimado levando em consideração os rendimentos dos derivados energéticos, subprodutos e resíduos produzidos a partir do refino de petróleo no Brasil, tal como foram apresentados no capítulo 3 (Tabela 3.1) [15].

Tendo em vista as premissas listadas anteriormente, a Figura 5.11 apresenta a distribuição porcentual tanto do hidrogênio convencional (obtido a partir da reforma com vapor do gás natural) quanto do hidrogênio de gaseificação (obtido a partir da conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo) requerido para o processo de hidrodessulfurização do óleo diesel produzido na refinaria, considerando uma faixa de razões de vapor/gás SG (0,0 - 0,4) no processo de reforma com vapor do gás de síntese produzido. Deste modo, pode-se evidenciar que o hidrogênio obtido mediante a gaseificação da BO poderia contribuir com o 28% do H_2 total requerido para o hidrotreatamento do óleo diesel, observa-se também que para valores de $\text{SG} > 0,35$, o incremento na fração do hidrogênio convencional substituída pelo hidrogênio procedente da gaseificação não foi significativo. Esta contribuição do hidrogênio produzido através da gaseificação da BO no total do H_2 requerido na hidrodessulfurização do óleo diesel, poderia ser incrementada até 68%, principalmente quando é considerada a possibilidade da co-gaseificação dos resíduos de BO e petróleo e biomassa residual (bagaço de cana-de-açúcar), como apresentado no Anexo A. Finalmente, a Figura 5.12 mostra a influência do comprimento do reator de hidrotreatamento no desenvolvimento da reação de

hidrodessulfurização de óleo diesel (conversão do enxofre em H_2S). Assim, observa-se que para um comprimento do reator em torno de 3,5 m (equivalente a um volume de reação de 5,4 m^3 , aproximadamente) se obtém uma conversão próxima a 97%. Adicionalmente, comprimentos maiores do que 3,5 m representam um aumento considerável no volume do reator, enquanto que, os incrementos da conversão do processo de hidrodessulfurização não são significativos, conforme mostrado na Figura 5.12.

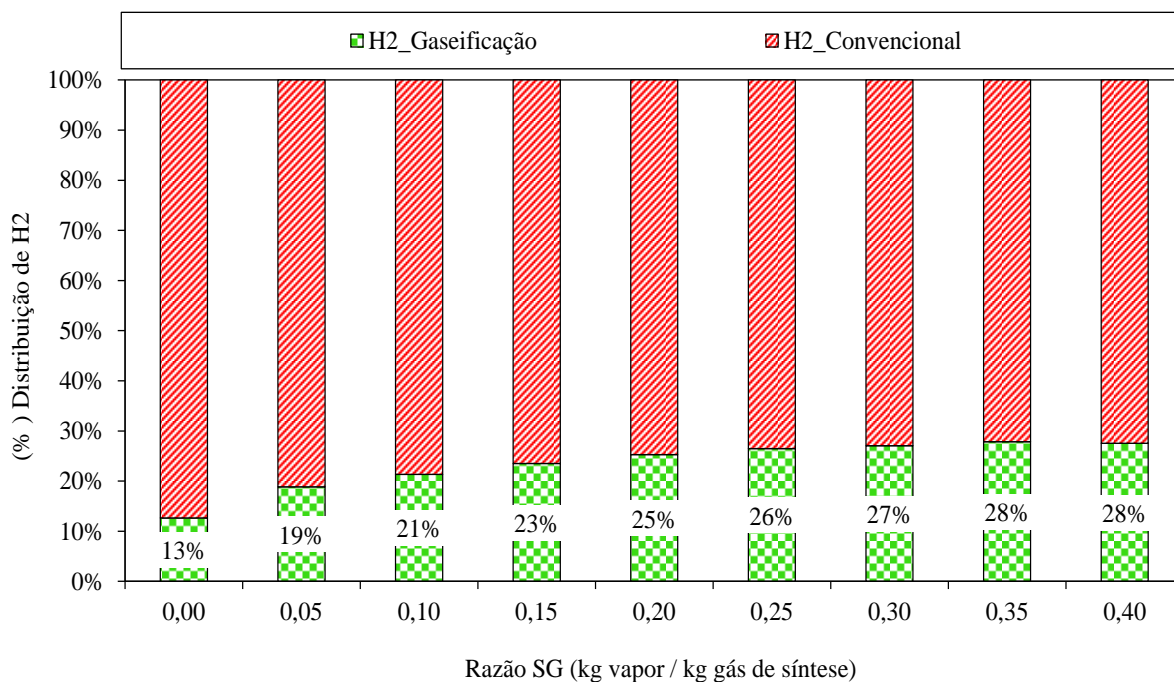


Figura 5.11 - Distribuição das fontes de hidrogênio no hidrotratamento do óleo diesel.

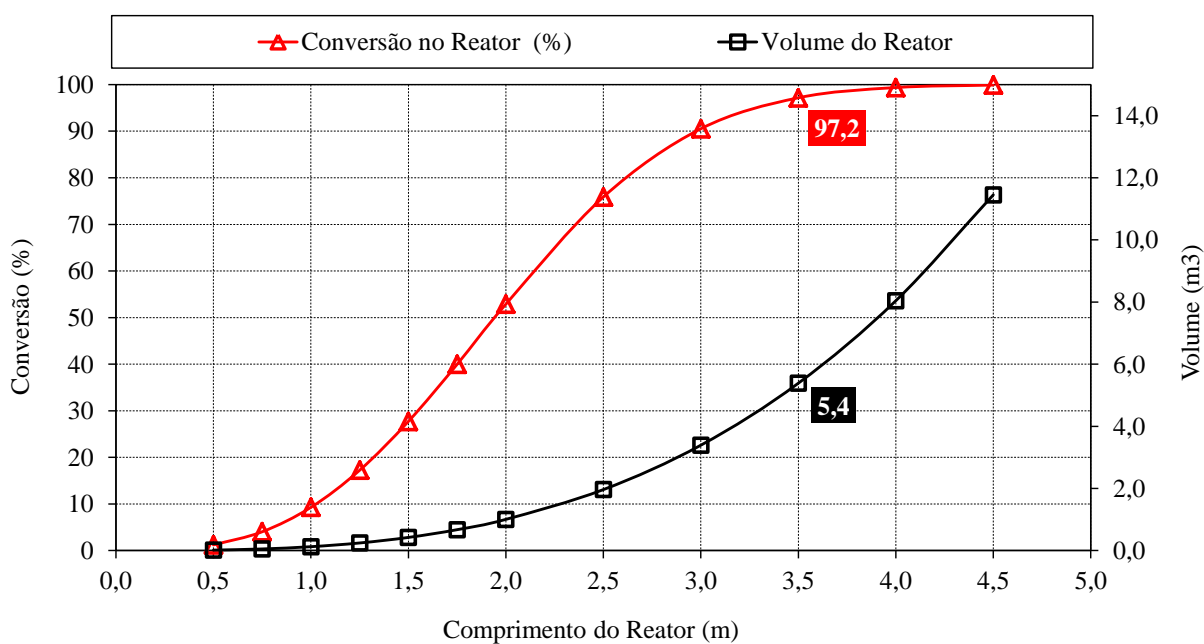


Figura 5.12 - Conversão da reação de hidrodessulfurização a longo do reator.

5.2 Produção de Combustíveis Líquidos Sintéticos: Caso 2.

A análise do Caso de estudo 2, baseia-se no esquema de produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo apresentado na Figura 5.13, onde o gás de síntese derivado da conversão termoquímica dos resíduos oleosos é condicionado para a obtenção de um gás com potencial para a produção de combustíveis sintéticos (nafta, óleo ou gasolinas, entre outros) mediante o processo de síntese de Fischer-Tropsch.

Uma quantidade de hidrogênio adicional poderia ser requerida, a fim de garantir uma razão molar de H_2/CO acima de 2,0, a qual garante uma proporção mínima estequiométrica dos reagentes para a reação de síntese [56],[118]. O combustível líquido sintético produzido poderia se incorporar como uma corrente intermediária no processo de refino de petróleo ou considerada como um produto final da refinaria petróleo. No seguinte item será abordada a estratégia adotada na simulação do processo de produção de combustíveis líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch.

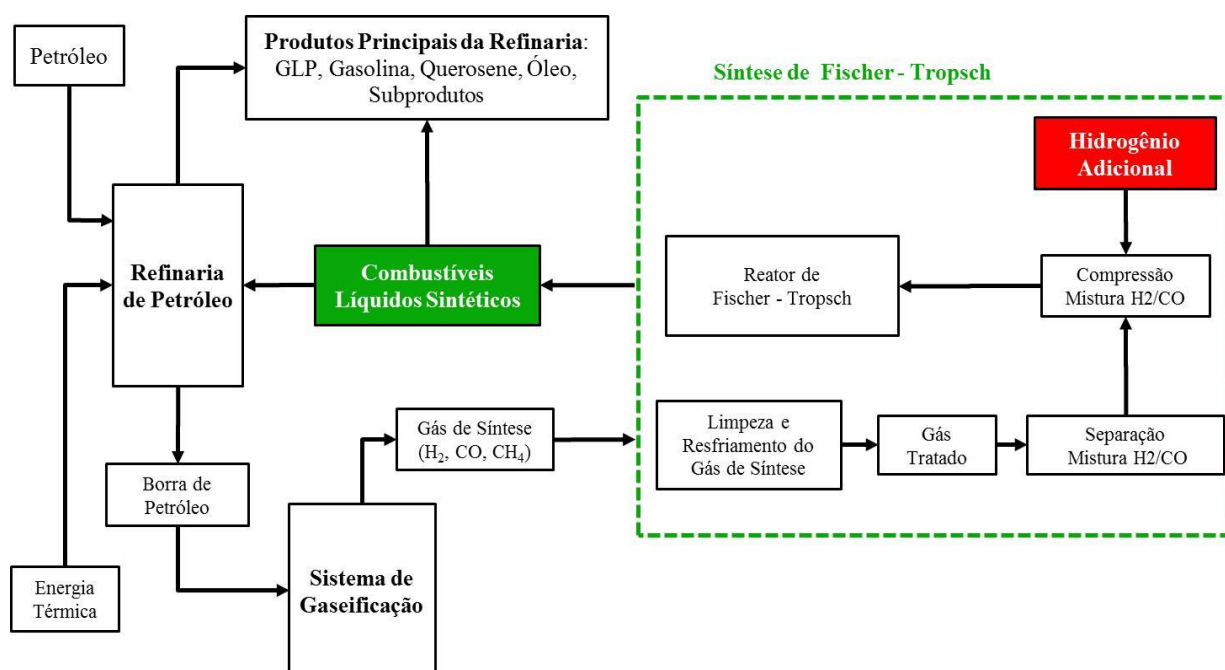


Figura 5.13 - Esquema de produção de combustíveis líquidos sintéticos – Caso 2.

5.2.1 Estratégia de simulação - Combustíveis líquidos sintéticos

Para a simulação do Caso 2 de estudo, foi levado em consideração o processo de gaseificação de resíduos de BO de petróleo abordado no capítulo 4, o qual permite a obtenção de um gás de síntese com alto potencial para produção de derivados energéticos tais como combustíveis líquidos sintéticos para o transporte o/ou geração de energia elétrica.

A Figura 5.14 mostra a estrutura usada na simulação do processo de produção de combustíveis líquidos mediante a síntese de Fischer-Tropsch, onde o gás de síntese produzido a partir da conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo passa por um sistema de limpeza e resfriamento. Este processo foi simulado mediante um separador tipo ciclone, a fim de retirar as partículas sólidas presentes, enquanto o resfriamento é simulado considerando um trocador de calor operando com um fluido externo, que permite reduzir a temperatura do gás de síntese até 50°C, como recomendado em trabalhos análogos [106], [107], [108].

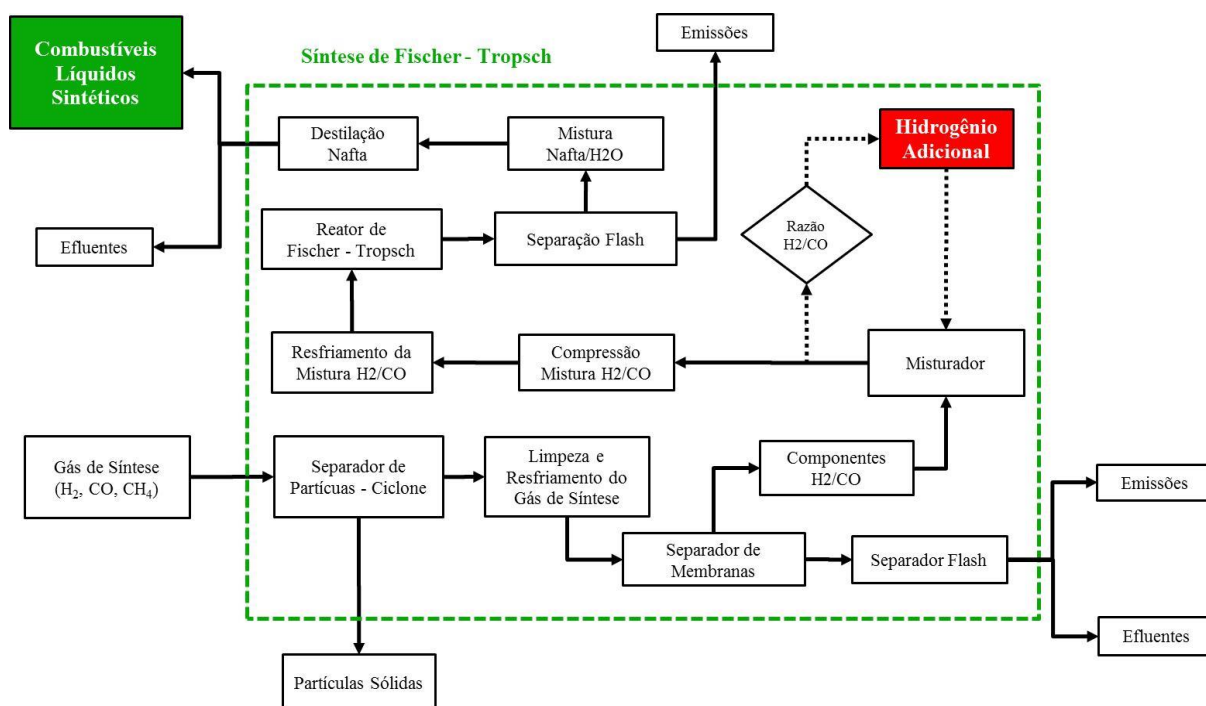


Figura 5.14 - Simulação do processo de produção de combustíveis líquidos sintéticos.

Posteriormente o gás de síntese previamente condicionado passa por um processo de separação da mistura de H_2/CO . Esta etapa foi simulada tendo em vista um separador de

membranas poliméricas seletivas de baixa temperatura (20-80°C). Assim, uma mistura rica em hidrogênio e monóxido de carbono pode ser obtida [119], [120].

Com a finalidade de atingir uma razão molar $H_2/CO > 2,0$, que garanta um adequado desempenho da reação de síntese de Fischer-Tropsch para a produção de nafta sintética, foi considerada uma quantidade adicional de hidrogênio, a qual é calculada com base na disponibilidade de monóxido de carbono após separação da mistura H_2/CO . Deste modo, as correntes tanto de gás rico em H_2/CO quanto do hidrogênio adicional são misturadas e subsequentemente comprimidas até uma pressão na faixa de 15-30 bar, conforme sugerido por alguns trabalhos neste campo [56],[121], [122]. No entanto, a pressão adequada da reação de síntese de Fischer-Tropsch será selecionada no seguinte item, tendo em conta o efeito desta no desempenho da reação de síntese em termos da conversão do H_2/CO em nafta sintética.

Uma vez pressurizada, a mistura de reagentes H_2/CO passa por um processo de resfriamento, o qual foi simulado mediante a seleção de um trocador de calor. Assim, a mistura H_2/CO previamente pressurizada é resfriada até 200°C antes de entrar no reator Fischer-Tropsch, favorecendo o equilíbrio químico da reação de síntese (reação exotérmica) conforme a temperatura diminui [118], [122],[123], [124]. Para a simulação do sistema de reação química foi selecionado um reator tubular de fluxo pistonado isotérmico, o qual troca calor com o meio externo a fim de manter a temperatura de reação em torno de 200°C, garantindo uma alta conversão do CO e H_2 em nafta sintética (98 % de conversão usando catalisadores de Co suportados em TiO_2) [118], [123], [124].

Após o reator de síntese, uma corrente em fase de vapor é gerada, constituída principalmente de hidrogênio, monóxido de carbono, n-Octano (composto modelo selecionado para simular a nafta) e vapor de água. Esta mistura é destinada a um separador *flash*, onde os gases mais leves (CO e H_2) são separados à pressão atmosférica (1,0 bar) e temperatura ambiente de 25°C, com alguns traços de vapor de água e n-Octano [122]. Posteriormente, a mistura líquida água/n-Octano passa por um processo de destilação atmosférica (1,0 bar) a fim de separar a nafta [122],[88] dos componentes mais densos, particularmente o conteúdo de água. No diz respeito às equações Eq. 23 e Eq. 24, se pode observar a reação química de síntese e a velocidade de reação (segundo o modelo de Langmuir-Hinshelwood), respectivamente [123],[125],[126]. Observa-se que a cinética

química de conversão do monóxido de carbono apresenta uma maior dependência da pressão parcial dos reagentes do que temperatura de reação.



$$-r_{\text{CO}} = \frac{a \cdot (P_{\text{H}_2})^{0.74} \cdot (P_{\text{CO}})}{[1 + b \cdot (P_{\text{CO}})]^2} \quad \text{Eq. 24}$$

Onde:

$-r_{\text{CO}}$: Velocidade da reação de síntese de Fischer-Tropsch (kmol/m³-s)

a: Parâmetro experimental cinético ($1,1 \times 10^{-3}$)

b: Parâmetro experimental cinético ($4,0 \times 10^{-2}$)

P_{H_2} : Pressão parcial hidrogênio (bar)

P_{CO} : Pressão parcial do monóxido de carbono (bar)

No Apêndice G se mostra o esquema da simulação do processo de produção de combustíveis líquidos sintéticos no software Aspen HYSYS®, bem como os principais parâmetros de entrada e o balanço de massa/energia para este bloco em particular. Os principais resultados da simulação deste caso de estudo se apresentam a seguir.

5.2.2 Resultados da simulação – Combustíveis líquidos sintéticos

A fim de obter uma conversão significativa de CO e H₂ em nafta, foi feita uma análise do efeito da pressão do reator na conversão do CO através da reação de síntese de Fischer-Tropsch, conforme se mostra na Figura 5.15. Observa-se que para pressões de operação do reator de Fischer-Tropsch acima de 15 bar, não foram evidenciados incrementos significativos na conversão da reação de síntese, enquanto a vazão molar de monóxido de carbono na saída do reator (CO sem reagir) tende ao mínimo valor de equilíbrio [56],[121], [122].

Sob outra perspectiva, a Figura 5.16 apresenta os resultados da simulação da produção específica de nafta em função da pressão de operação no reator de síntese. Assim, espera-se um índice de produção de combustíveis líquidos sintéticos em torno de 0,48 L de nafta/kg de BO de petróleo, particularmente para pressões acima de 15 bar no reator de síntese de

Fischer-Tropsch, o que seria equivalente a uma produção potencial de 8.410 m^3 nafta/ano, considerando uma vazão mássica de 2.000 kg/h BO no processo de gaseificação.

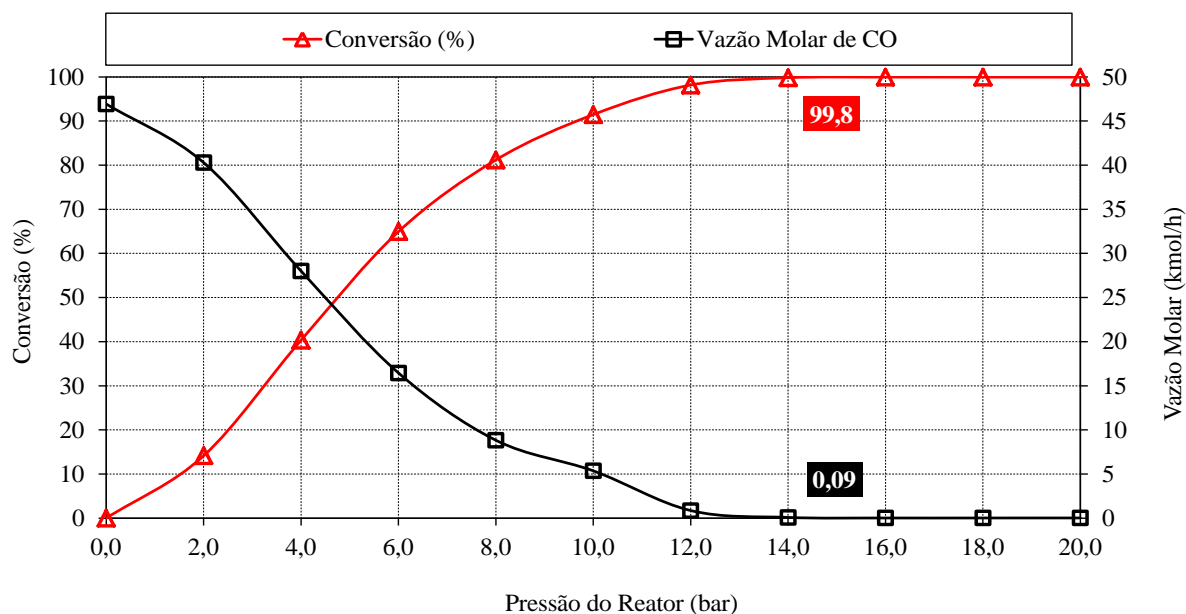


Figura 5.15 - Reação de conversão da síntese de Fischer-Tropsch em função da pressão.

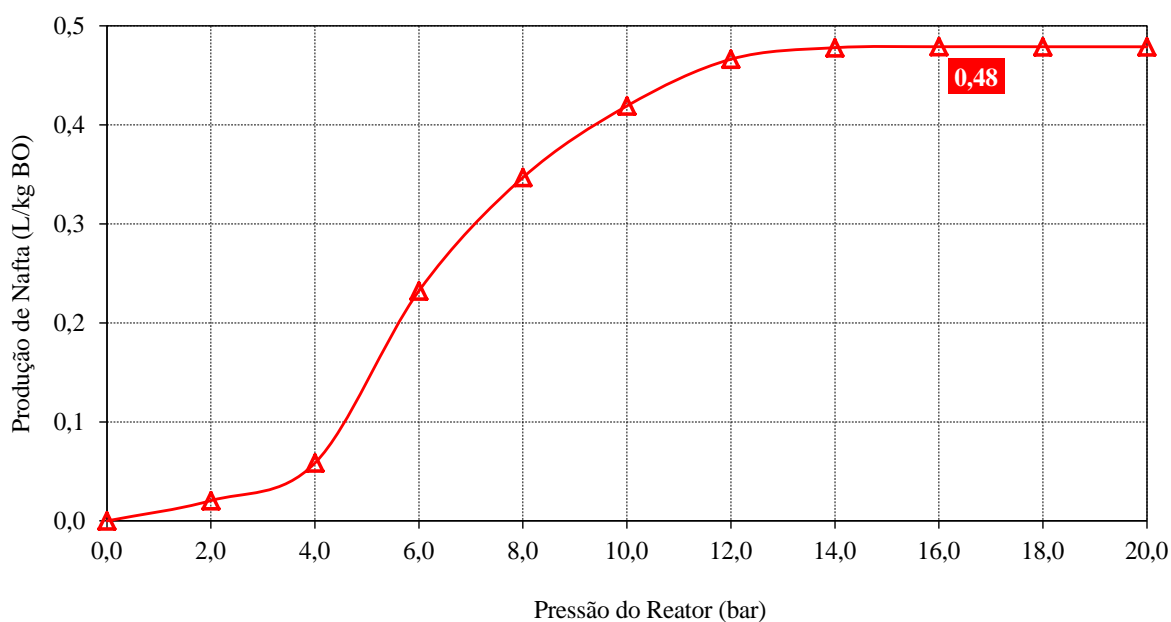


Figura 5.16 - Produção específica de nafta em função da pressão do reator.

Com relação à Figura 5.17, é mostrada a influência do comprimento do reator de síntese Fischer-Tropsch na conversão química do monóxido de carbono. Deste modo, observa-se que para comprimentos do reator acima de $2,0 \text{ m}$ (equivalente a um volume de reação de $1,0 \text{ m}^3$,

aproximadamente) se obtém uma conversão próxima a 90%. No entanto, um incremento de 10% na conversão da mistura CO/H₂ em nafta (equivalente a 99% do desenvolvimento da reação de síntese) conduz a um aumento de 300% o volume de reação (4,0 m³ de reator, aproximadamente).

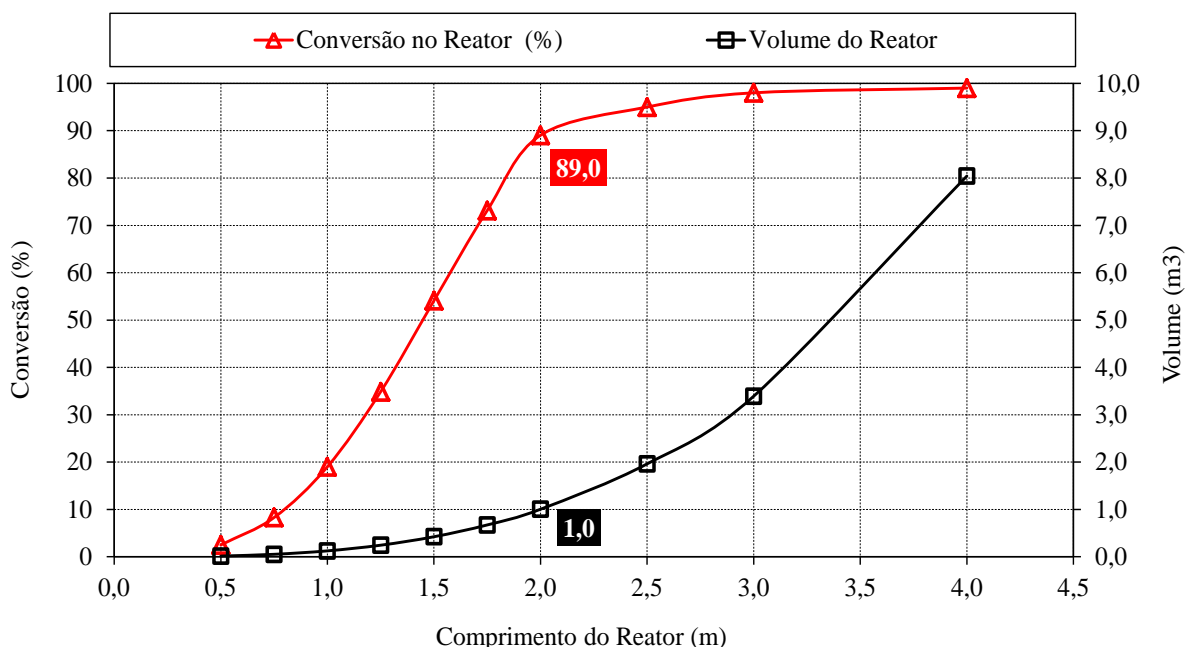


Figura 5.17 - Conversão da reação de síntese Fischer-Tropsch ao longo do reator.

Finalmente, a Figura 5.18 apresenta o diagrama de Sankey para o Caso de estudo 2, onde são mostrados os fluxos de energia específica (em termos de kWh/t BO) associados a todos os processos e correntes mássicas consideradas na produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo e síntese de Fischer-Tropsch, incluindo a separação final do combustível produzido. Desta forma, a nafta sintética obtida corresponde a um índice energético equivalente de 4.025 kWh/t BO gaseificada.

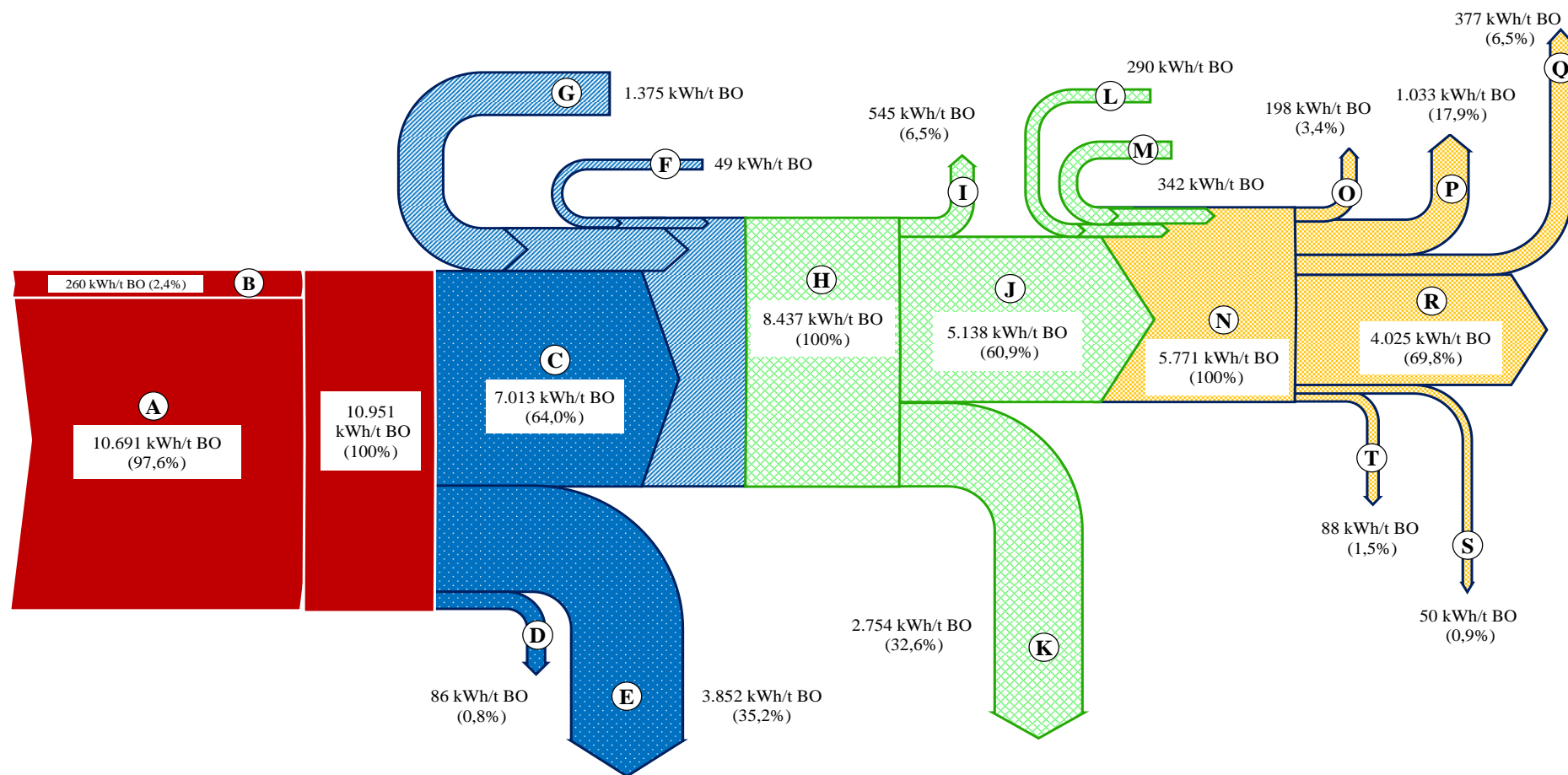


Figura 5.18 - Diagrama de *Sankey* da produção de combustíveis líquidos sintéticos a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo.

A	Borra de Petróleo	F	Limpeza do Gás de Síntese	K	Perdas de Energia no Tratamento	P	Reator Fischer-Tropsch (FT)
B	Agentes de Gaseificação	G	Hidrogênio Adicional	L	Compressão Mistura H ₂ /CO	Q	Separação <i>Flash</i>
C	Gás de Síntese Produzido	H	Total Tratamento do Gás de Síntese	M	Destilação Nafta	R	Nafta Sintética
D	Cinzas	I	Resfriamento do Gás de Síntese	N	Total Reator Fischer-Tropsch	S	Resfriamento Nafta
E	Perdas de Energia no Gaseificador	J	Mistura H ₂ /CO	O	Resfriamento Mistura H ₂ /CO	T	Perdas de Energia Síntese FT

5.3 Geração de Energia Elétrica: Caso 3.

A Figura 5.19 mostra o esquema de produção potencial de energia elétrica, considerando um sistema integrado de gaseificação de resíduos de BO petróleo e um ciclo termodinâmico Otto baseado num motor de combustão interna (MCI) alimentado com gás de síntese (acoplado a um gerador elétrico). Após a conversão termoquímica dos resíduos oleosos, o gás de síntese obtido é limpo e resfriado (sem reforma do CO e CH₄), posteriormente é misturado com ar atmosférico e aspirado pelo MCI a gás, seguidamente a mistura ar/combustível é comprimida e imediatamente inflamada na câmara de combustão do motor através de uma centelha.

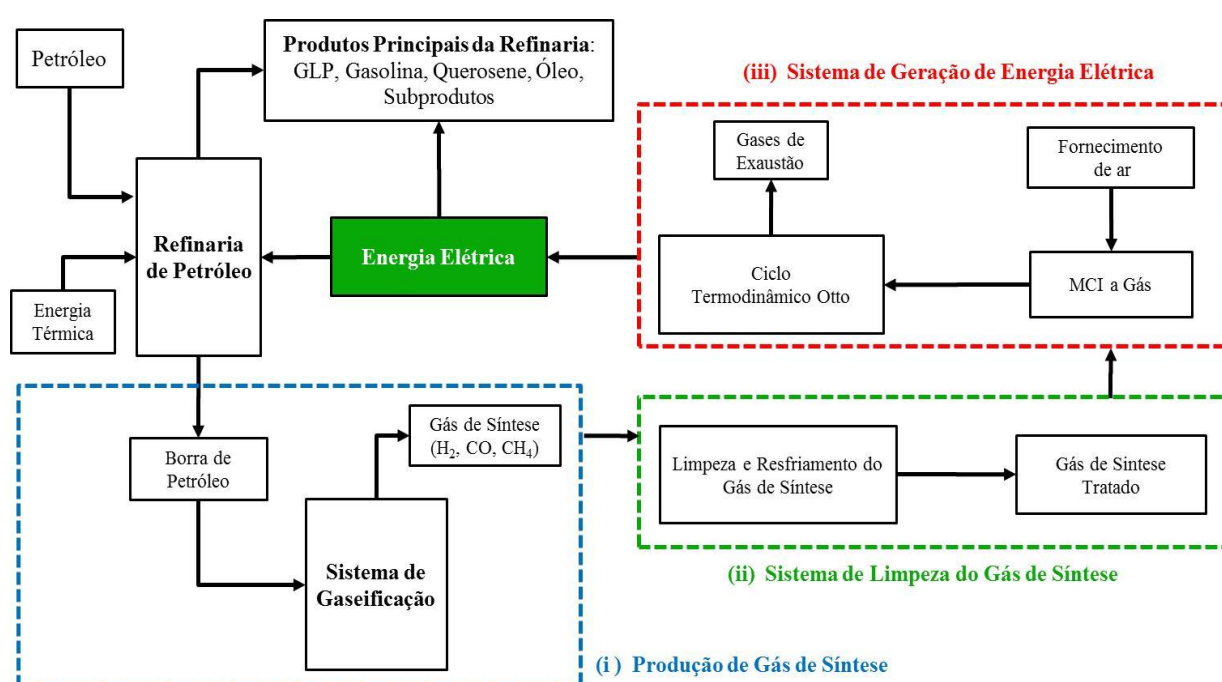


Figura 5.19 - Esquema de produção de energia elétrica – Caso 3.

Assim, os gases da combustão são expandidos ao longo do conjunto pistão-cilindro, o que permite a geração de trabalho mecânico útil, que por sua vez pode ser transformado em energia elétrica por meio de um gerador de alta eficiência acoplado ao MCI. Finalmente, os gases de exaustão são liberados à atmosfera com uma considerável taxa de rejeição de calor, que eventualmente poderia ser parcialmente recuperada e utilizada na produção de água quente e/ou produção de frio mediante um *chiller* de absorção, enquanto a energia elétrica torna-se num produto principal e/ou insumo da própria refinaria de petróleo.

Para definir a estratégia de simulação abordada no sistema integrado de produção de gás de síntese e seu potencial uso na geração de energia elétrica (Caso 3) mediante o software Aspen HYSYS®, foram estabelecidos três grandes blocos, que correspondem aos processos de: (i) Gaseificação da BO de petróleo (previamente estudado no capítulo 4) e produção de gás de síntese, (ii) Tratamento e adequação do gás de síntese e (iii) Sistema de geração de eletricidade, conforme mostrado na Figura 5.19, os quais serão apresentados com maior detalhamento nos itens seguintes.

5.3.1 Estratégia de simulação – Sistema de limpeza do gás de síntese

Com relação ao sistema de tratamento do gás de síntese, este inicialmente contempla uma etapa de separação de partículas sólidas, a qual será simulada mediante a incorporação de um separador tipo ciclone, como sugerido por alguns trabalhos [106], [127], [128], tal como se indica na Figura 5.20.

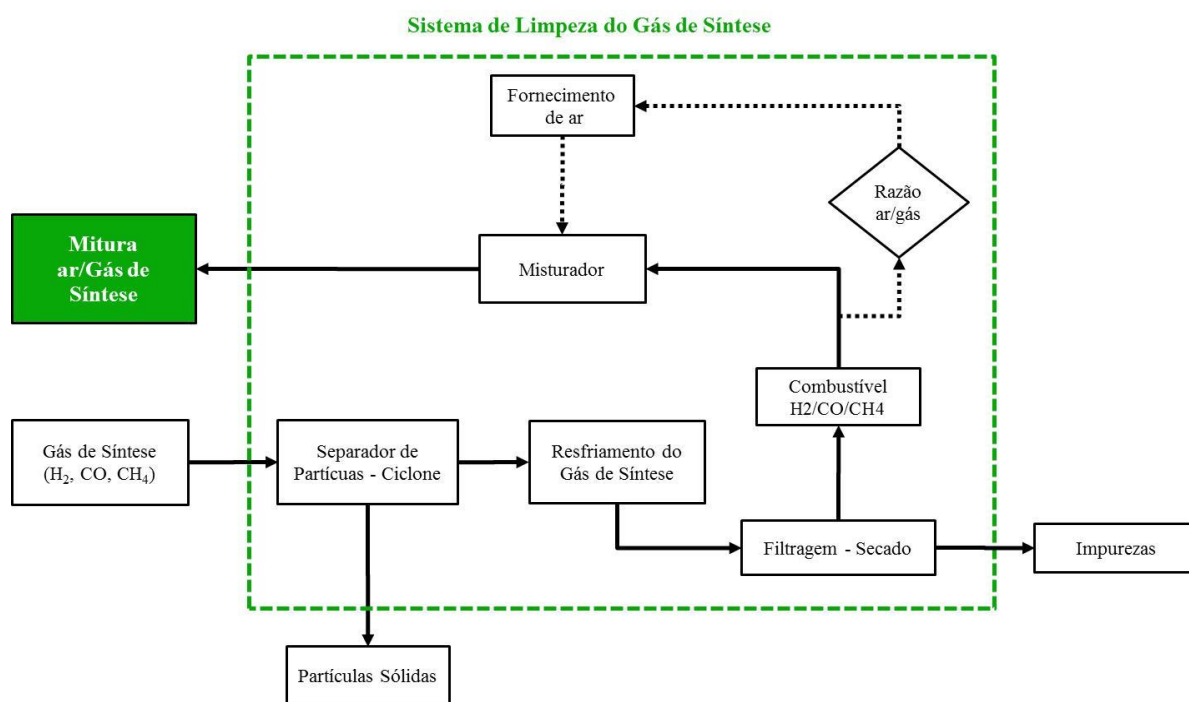


Figura 5.20 - Simulação do processo de limpeza do gás de síntese.

Posteriormente o gás de síntese entra num sistema de resfriamento, o qual será simulado mediante um trocador de calor operando com um fluido externo, permitindo reduzir a temperatura do gás de síntese até 50°C, como preconizado por alguns autores referentes

[107], [108], [127]. O gás de síntese resfriado passa por um sistema de filtro e secagem, a fim de remover compostos de alcatrão, hidrocarbonetos pesados, partículas finas e umidade, principalmente, conforme sugerido por alguns trabalhos focados no uso do gás de síntese em MCI (ciclo Diesel) [127],[128], [129].

Uma vez o gás de síntese tratado, este é misturado com ar numa proporção estequiométrica, que garante a combustão completa dos componentes do gás de síntese, principalmente CO, H₂ e CH₄. Para a estimativa da razão molar estequiométrica requerida ar/gás de síntese (AGS), foi considerada a composição química da corrente de gás combustível após o tratamento de limpeza e filtragem, como se observa na Tabela 5.1. Deste modo, foi avaliada uma razão AGS em torno de 1,82 kmol ar/kmol gás de síntese, a partir da qual se pode calcular a vazão mássica de ar fornecida ao misturador. Finalmente, a mistura ar/combustível é injetada no MCI a gás para a respectiva geração de energia elétrica.

Tabela 5.1 - Composição química do gás de síntese após tratamento.

Composição Molar do Gás de Síntese Tratado	Valor	Unidades
H ₂	24,75	% molar
CO ₂	10,15	% molar
CH ₄	7,90	% molar
CO	19,90	% molar
N ₂	37,30	% molar
Total	100,00	% molar

5.3.2 Estratégia de simulação – Geração de energia elétrica

Para a simulação do processo de geração de energia elétrica a partir do uso do gás de síntese obtido no processo de gaseificação de BO de petróleo, inicialmente foi considerado um MCI a gás tendo em vista sua crescente aplicabilidade na geração distribuída de energia elétrica, a operação robusta, baixo custo de operação/manutenção, bem como a disponibilidade desta tecnologia para baixas capacidades de geração (0,5 e 3,0 MW) [127], [130]. No que diz respeito à operação dos MCI com gás de síntese, tem sido observado que a presença de monóxido de carbono e metano, bem como alguns diluentes como o dióxido de carbono e nitrogênio no gás de síntese tende a incrementar o poder antidetonante do combustível (baixa velocidade de chama) [130], [131]. Portanto, recomenda-se preferivelmente o uso de motores de ignição por centelha (ciclo Otto) do que por compressão

(ciclo Diesel). Assim, na análise do presente caso estudo foi selecionado um de MCI a gás de ignição por centelha, o qual tem a possibilidade do incremento da relação de pressão e, consequentemente um potencial aumento da eficiência térmica no MCI poderia ser esperado, particularmente para combustíveis de baixo poder calorífico como o gás de síntese [130], [131].

Um dos aspectos relevantes na análise de sistemas de conversão de energia consiste na avaliação do ciclo termodinâmico. No caso específico dos motores de combustão, a Figura 5.21 mostra o ciclo termodinâmico Otto, o qual permite descrever as principais etapas do funcionamento de um MCI a gás de ignição com centelha, onde se podem identificar as seguintes etapas: (i) Admissão isobárica 0-1, (ii) Compressão adiabática 1-2, (iii) Combustão isocórica 2-3, (iv) Expansão adiabática 3-4, (v) Abertura de válvula 4-5 e finalmente (vi) Exaustão isobárica 5-0. Com relação à etapa 0-1, uma quantidade de mistura ar/combustível entra no conjunto pistão-cilindro a pressão constante (1,0 bar), isto considerando condições atmosféricas na admissão de reagentes. Seguidamente, o processo 1-2 indica a compressão adiabática (isentrópica) desta mistura. Posteriormente, a etapa 2-3 refere-se a uma transferência de calor a volume constante para o fluido de trabalho, como consequência da combustão da mistura ar/combustível, o que se traduz num incremento súbito da pressão na câmara de combustão.

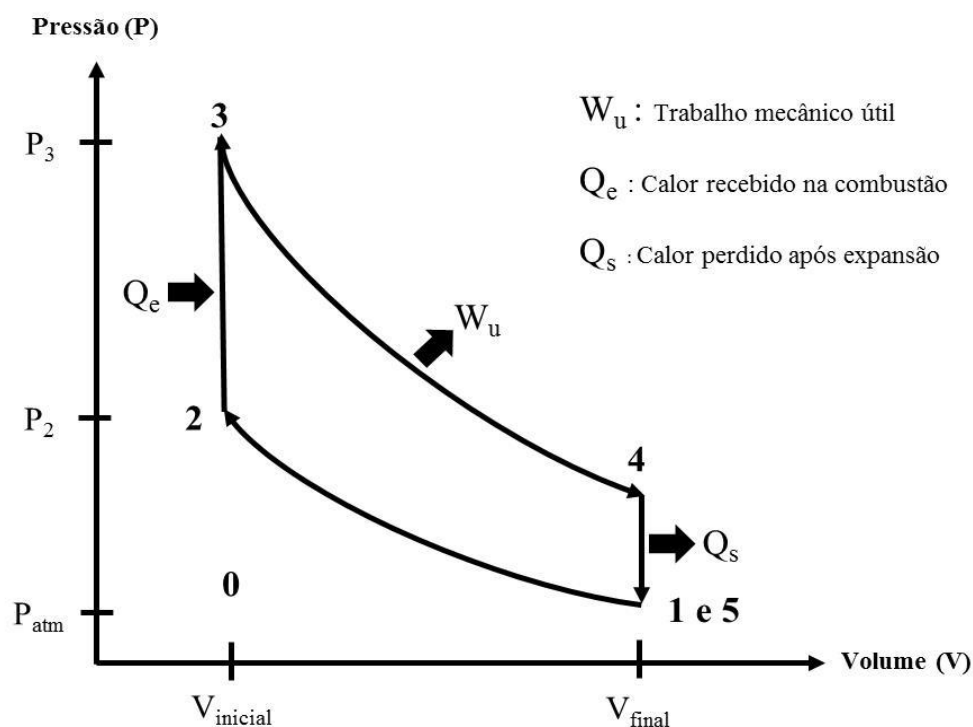


Figura 5.21 - Diagrama de pressão e volume no MCI a gás.

Subsequentemente, o processo de expansão adiabática (isentrópica) é representado pela etapa 3-4, como consequência da explosão dos gases após o processo de combustão. Uma vez finalizada a expansão dos gases, a etapa 4-1 indica uma redução da pressão dos gases a volume constante, principalmente pela redução da temperatura associada à rejeição de calor dos gases para o entorno. Finalmente, a etapa 1-0, representa a eliminação dos gases de escape para a atmosfera à pressão constante.

Considerando alguns aspectos do ciclo termodinâmico Otto anteriormente descrito, foi estabelecida a estratégia de simulação do processo de geração de energia elétrica para o caso de estudo em particular, conforme se mostra na Figura 5.22, onde a mistura estequiométrica ar/gás de síntese é admitida à pressão constante (1,0 bar) e subsequentemente comprimida até 3,0 bar em concordância com as características típicas de um MCI a gás descritas em [132], [133]. Para a simulação desta etapa foi selecionado um compressor alternativo (recíproco) no software Aspen HYSYS®, isto a fim de garantir altas relações de pressão e baixas vazões volumétricas em contraste com os compressores do tipo centrífugo. Da mesma forma, considerou-se que a energia consumida nesta etapa de compressão será fornecida pelo trabalho mecânico útil produzido no MCI a gás.

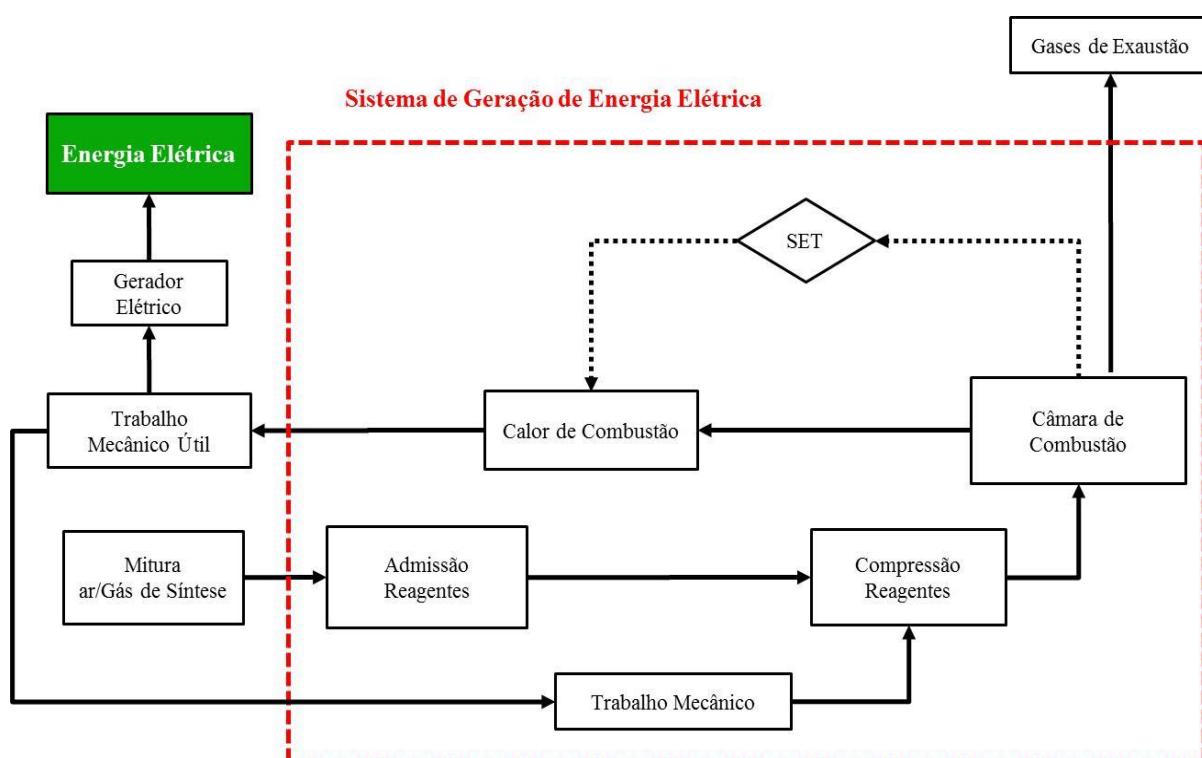
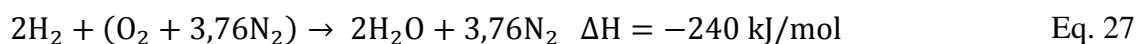
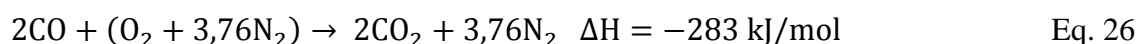
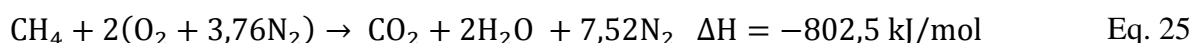


Figura 5.22 - Simulação do sistema de geração de elétrica.

Posteriormente, a mistura ar/gás de síntese comprimida é queimada na câmara de combustão do motor, onde a pressão dos gases se incrementa instantaneamente conforme as reações químicas de oxidação ocorrem [130], [132], [134], [135], [136]. Para a simulação desta etapa foi considerado um reator de conversão completa no simulador Aspen HYSYS®, o qual permite simular o processo de combustão dos componentes do gás de síntese. Desta maneira as Eq. 25 - Eq. 27 indicam as reações químicas de oxidação completa consideradas para todos os compostos combustíveis presentes no gás, sendo utilizado ar atmosférico como o principal agente oxidante.



Durante a etapa combustão é produzido o trabalho mecânico útil, como consequência da expansão dos gases, o qual será convertido em energia elétrica mediante um gerador elétrico. Assim, para a simulação da geração de energia elétrica foi estabelecido um operador lógico tipo *set* do simulador Aspen HYSYS®, o qual permite estimar uma corrente energética em função da energia liberada no MCI após a combustão e o consumo de energia na compressão.

No Apêndice H é apresentado a estrutura da simulação no software Aspen HYSYS® para o processo de geração de energia elétrica a partir do gás de síntese obtido na gaseificação de resíduos de BO de petróleo, bem como os principais parâmetros de entrada e o balanço de massa/energia para este caso de estudo em particular. Um estudo mais abrangente desde o ponto de vista da segunda lei da termodinâmica é mostrado no Anexo B, onde foi desenvolvida uma análise exergética para o sistema integrado de gaseificação de BO de petróleo e geração de energia elétrica. Finalmente, alguns dos principais resultados obtidos na simulação do processo de geração de energia elétrica mediante o uso do gás de síntese em de MCI são apresentados no seguinte item.

5.3.3 Resultados da simulação – Geração de energia elétrica

A Figura 5.23 mostra os resultados da simulação do sistema de geração de energia elétrica, principalmente a influência da eficiência do MCI a gás sobre alguns parâmetros de desempenho do mesmo, entre eles o consumo específico de gás síntese (em termos de kg gás/kWh gerado) e a potência gerada pelo MCI.

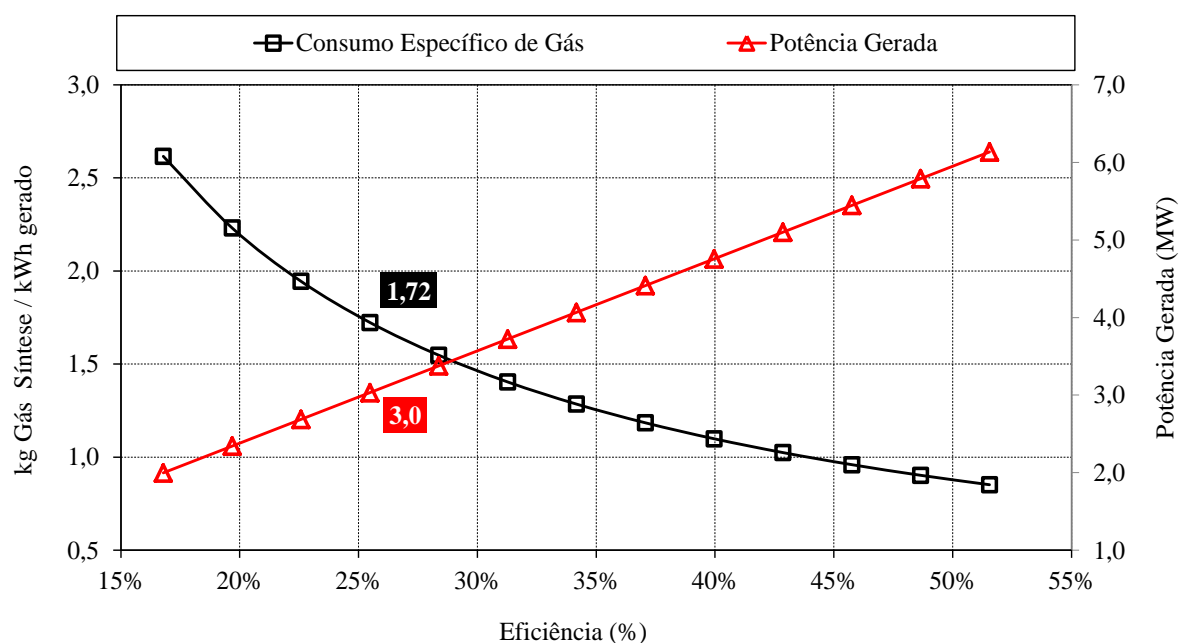


Figura 5.23 - Influência da eficiência elétrica do MCI na potência gerada e consumo de gás.

Observou-se uma tendência crescente da potência gerada e uma redução do consumo específico do gás de síntese, conforme aumenta a eficiência elétrica do MCI, em concordância com trabalhos experimentais realizados por Indrawan et al. [137] e Mendiburu et al. [133]. Assim, para uma potência elétrica gerada de aproximadamente 3,0 MW, foi estimado um consumo específico de gás de síntese em torno de 1,72 kg/kWh e uma eficiência elétrica de 25,5% em relação ao PCI do gás de síntese, em concordância com valores de eficiência elétrica estimados por Mendiburu et al. [133] e Villetta et al. [138] na faixa de 20,0% – 28,0% para um MCI a gás convencional.

Enquanto à Figura 5.24, observa-se o consumo específico de ar atmosférico em função da eficiência elétrica do MCI. Desta forma se espera uma redução do consumo de ar atmosférico de 6,5 para 2,0 kg ar/kWh gerado, conforme a eficiência elétrica do MCI aumenta de 15% para 52%, respectivamente.

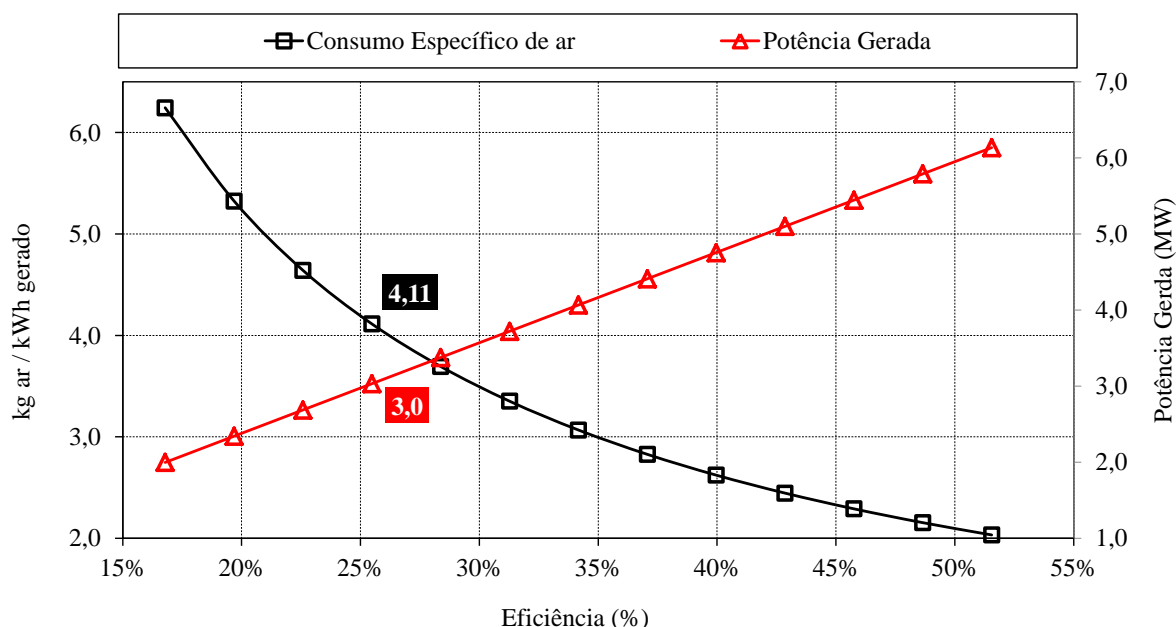


Figura 5.24 - Influência da eficiência elétrica do MCI na potência gerada e consumo de ar.

Por outro lado, observou-se que o índice de geração de eletricidade em relação ao resíduo de BO de petróleo gaseificado, apresentou uma tendência crescente, conforme a eficiência elétrica do MCI foi incrementada, como mostrado na Figura 5.25. De acordo com os resultados obtidos a partir da simulação foi estimado um índice de geração elétrico na faixa de 1,0-3,0 kWh/kg BO, logo que a eficiência elétrica no MCI a gás foi acrescentada de 15% para 52%, respectivamente.

Similarmente, foi obtida uma redução no consumo específico de mistura de ar/*fuel* índice de 9,0 para 3,0 kg/kWh gerado, isto considerando o mesmo incremento de eficiências no MCI a gás (de 15% para 52%). Em termos gerais para uma eficiência elétrica média no MCI a gás de 25,5% espera-se um consumo específico de mistura de ar/*fuel* em torno de 5,84 kg/kWh gerado, bem como um índice de geração elétrico de aproximadamente 1,54 kWh/kg BO, o que seria equivalente a um potência de 3,0 MW (considerando a vazão mássica de 2.000 kg/h BO) e um potencial de geração elétrica de aproximadamente 26 GWh/ano.

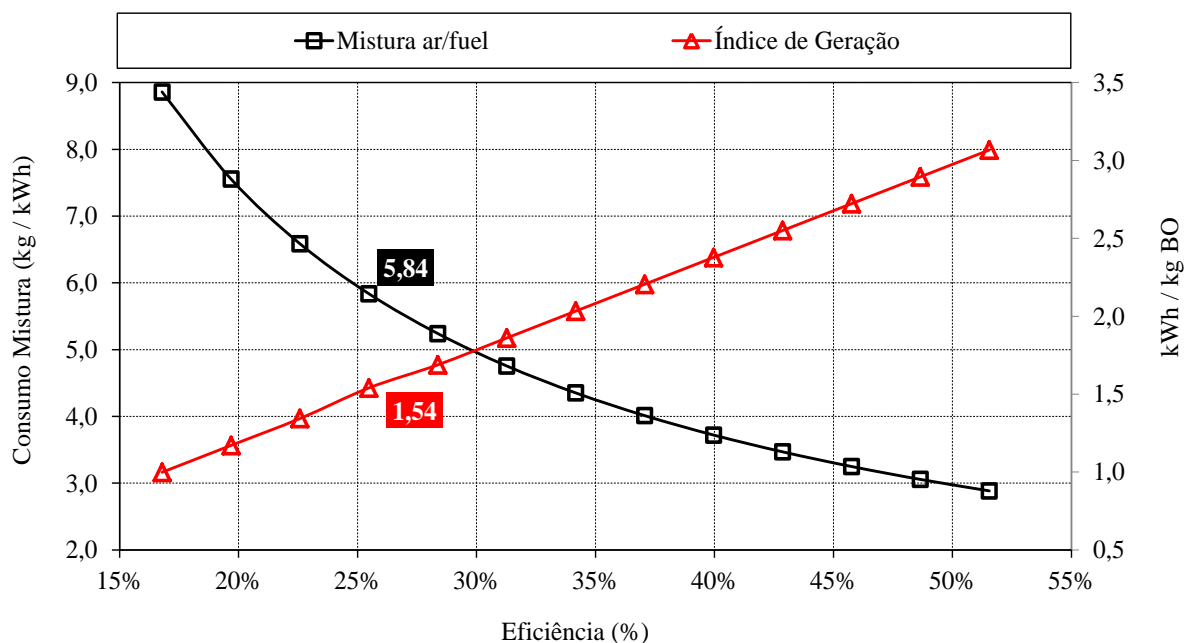


Figura 5.25 - Influência da eficiência do MCI no índice de geração elétrico.

Finalmente, no que se refere à Figura 5.26, observa-se o diagrama de Sankey para o Caso de estudo 3, onde são ilustrados os fluxos de energia específica (em termos de kWh/t BO) associados a todos os processos e correntes mássicas consideradas na geração de energia elétrica a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo e subsequente uso do gás de síntese previamente tratado num MCI a gás. Assim, estima-se um índice específico de geração de eletricidade em torno de 1.573 kWh/t BO gaseificada.

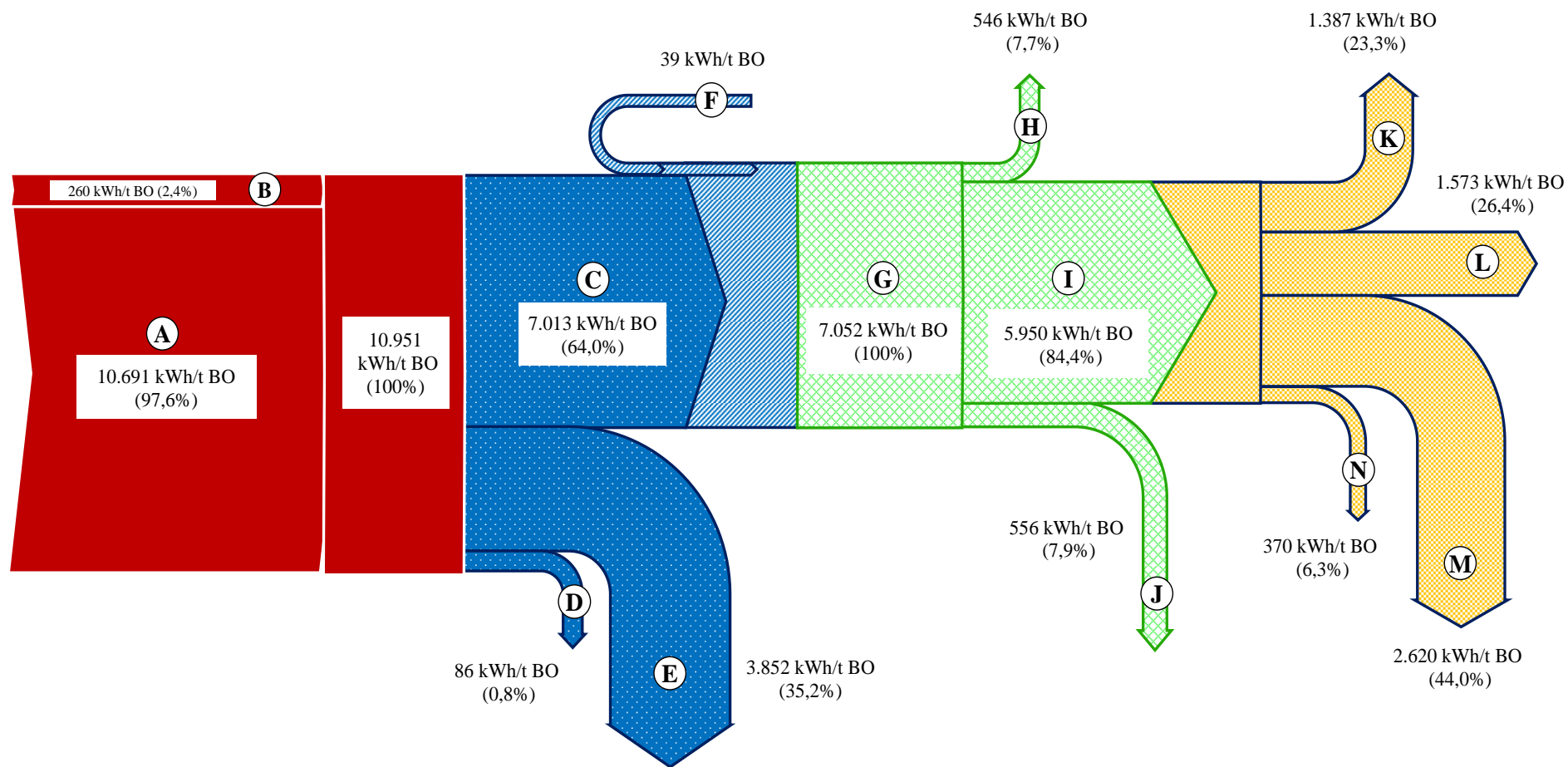


Figura 5.26 - Diagrama de *Sankey* da geração de energia elétrica a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo.

A	Borra de Petróleo	E	Perdas de Energia no Gaseificador	I	Gás Combustível Tratado	M	Água de Resfriamento
B	Agentes de Gaseificação	F	Limpeza do Gás de Síntese	J	Perdas de energia no Tratamento	N	Perdas de Energia no MCI
C	Gás de Síntese Produzido	G	Total Tratamento do Gás de Síntese	K	Gases de Exaustão		
D	Cinzas	H	Resfriamento do Gás de Síntese	L	Energia Elétrica		

5.4 Produção de Amônia Sintética: Caso 4.

A Figura 5.27 mostra o esquema de produção de amônia a partir da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo, o qual corresponde ao Caso de estudo 4. Inicialmente, os resíduos de BO de petróleo derivados da refinaria são tratados termicamente para a obtenção de um gás de síntese rico em hidrogênio, metano e monóxido de carbono. Posteriormente, o gás é limpo e enviado ao processo de reforma, visando à geração de um gás com alto teor de hidrogênio, principalmente. Logo após, o hidrogênio é separado do gás de síntese e misturado com o nitrogênio atmosférico (obtido a partir da separação do oxigênio no ar), a fim de ser utilizados na síntese de amônia. Esta alternativa torna-se relevante considerando que a amônia sintética corresponde à principal matéria prima para a produção de fertilizantes, caso particular da ureia $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$ e do nitrato de amônio NH_4NO_3 [139]. Deste modo, a amônia sintética poderia se tornar um dos produtos principais da refinaria de petróleo com potencial para a substituição de insumos ou matérias primas na indústria química. Para a simulação deste caso de estudo, foram considerados dois processos químicos adicionais ao processo de gaseificação de BO de petróleo (previamente abordado nos capítulos 3 e 4), os quais obedecem aos seguintes blocos: (i) Reforma do gás de síntese e (ii) Síntese de amônia, conforme mostrado na Figura 5.27. Estes dois blocos serão aprofundados nos itens a seguir.

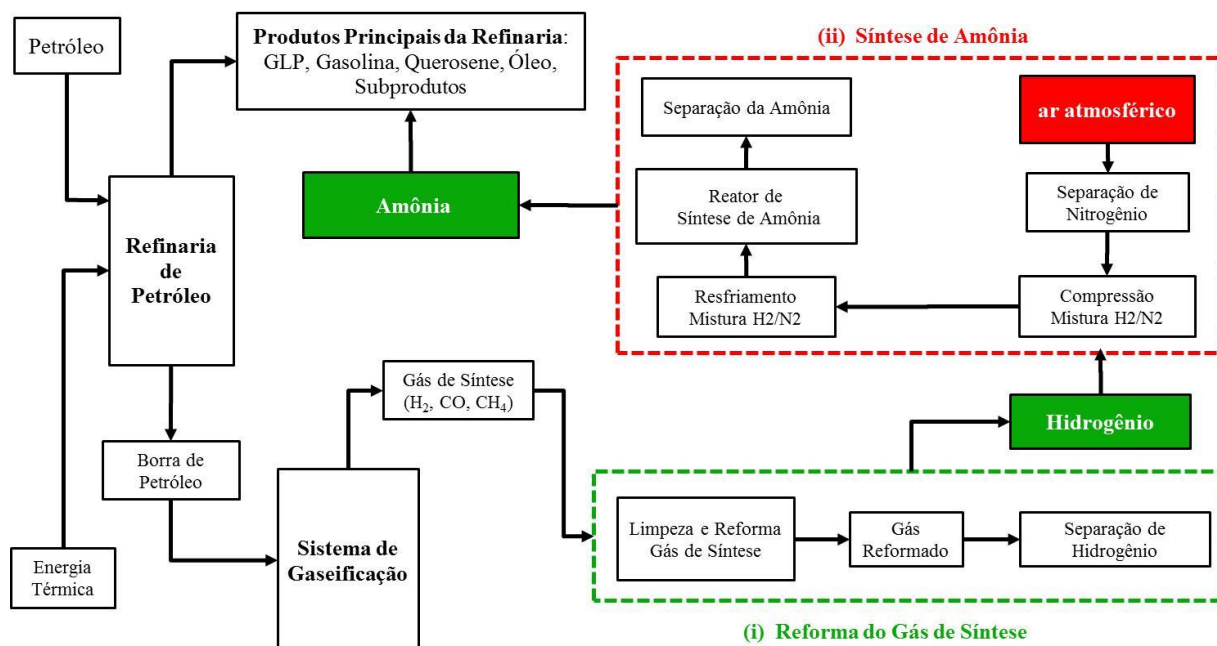


Figura 5.27 - Esquema de produção de amônia a partir da gaseificação da BO – Caso 4.

5.4.1 Estratégia de simulação – Reforma do gás de síntese

A estratégia de simulação deste bloco leva em consideração o processo de separação de partículas sólidas presentes no gás de síntese, mediante um separador tipo ciclone, logo após, o gás é resfriado até uma temperatura de 50°C e passa por um sistema de limpeza, com o intuito de retirar os sólidos residuais, hidrocarbonetos pesados e umidade, principalmente, como indicado em trabalhos análogos [106], [107], [108]. Uma vez o gás limpo e condicionado é pressurizado até 1.500 kPa na entrada do reator de reforma de metano com vapor superaquecido de alta pressão (1.500 kPa e 250°C) [82],[109], tal como se mostra na Figura 5.28. No que se refere à quantidade de vapor superaquecido fornecida ao reator de reforma, esta dependerá da razão de vapor/gás de síntese (SG), a qual foi estabelecida em 0,35 kg vapor/kg gás de síntese, conforme foi estudado previamente no item 5.1.4 (Produção de hidrogênio – Caso 1).

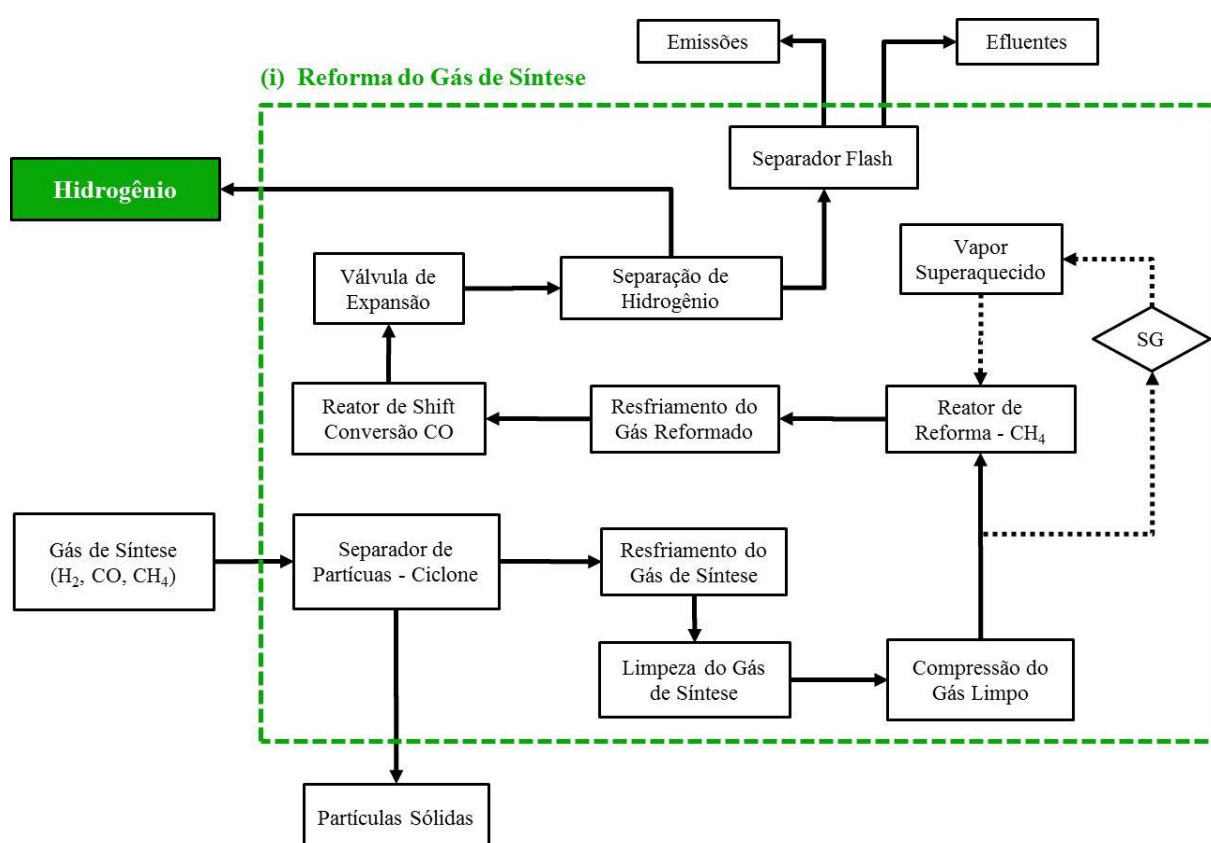


Figura 5.28 - Simulação do processo de reforma do gás de síntese.

Uma vez obtido o gás reformado, este passa por um processo de resfriamento até atingir uma temperatura de 350°C com a finalidade de favorecer a conversão do monóxido de carbono [81],[110]. Isto como consequência da natureza exotérmica da reação Shift, onde o equilíbrio químico favorece a formação de hidrogênio conforme a temperatura se reduz. Desta forma, a simulação das etapas de reforma do gás de síntese e da reação de Shift, foram abordadas mediante a inclusão de dois reatores de fluxo pistonado. Um deles corresponde ao processo de reforma com vapor do metano, onde o reator opera isotermicamente a uma temperatura de 600°C, satisfazendo as necessidades térmicas requeridas da reação endotérmica de reforma [82], [110].

Da mesma forma, o processo de reforma de Shift (reação exotérmica) foi abordado mediante um reator de fluxo pistonado isotérmico, como o intuito de manter a temperatura de operação em torno de 250°C, garantindo a conversão do monóxido de carbono [81], [110]. Finalmente, a estequiometria e cinética química das principais reações químicas consideradas neste bloco de simulação correspondem às indicadas previamente no item 5.1.4 (Produção de hidrogênio – Caso 1).

5.4.2 Estratégia de simulação - Produção de amônia sintética

Para a simulação deste bloco foram consideradas duas matérias primas relevantes, o hidrogênio derivado da reforma do gás de síntese (apresentado no item anterior) e o nitrogênio obtido a partir do ar atmosférico após a separação do oxigênio. A produção de nitrogênio foi simulada através de um sistema de membranas tipo peneira molecular de carbono, sendo o ar comprimido (até 10 bar) o principal insumo. Com a tecnologia de membranas moleculares, espera-se uma alta separação do nitrogênio presente no ar (em torno de 99%), conforme avaliado por Campo, Magalhães e Mendes [140]. Em termos gerais, este sistema de separação produz duas correntes gasosas a pressão atmosférica: uma delas com alto teor de oxigênio (que pode ser destinada como insumo e/ou matéria prima para outros processos), enquanto a outra corresponde a uma corrente rica em nitrogênio, a qual é misturada com hidrogênio procedente do sistema de reforma do gás de síntese, como mostrado na Figura 5.29, onde se indicam as principais etapas consideradas na estratégia de simulação no software Aspen HYSYS® para o processo de síntese referido.

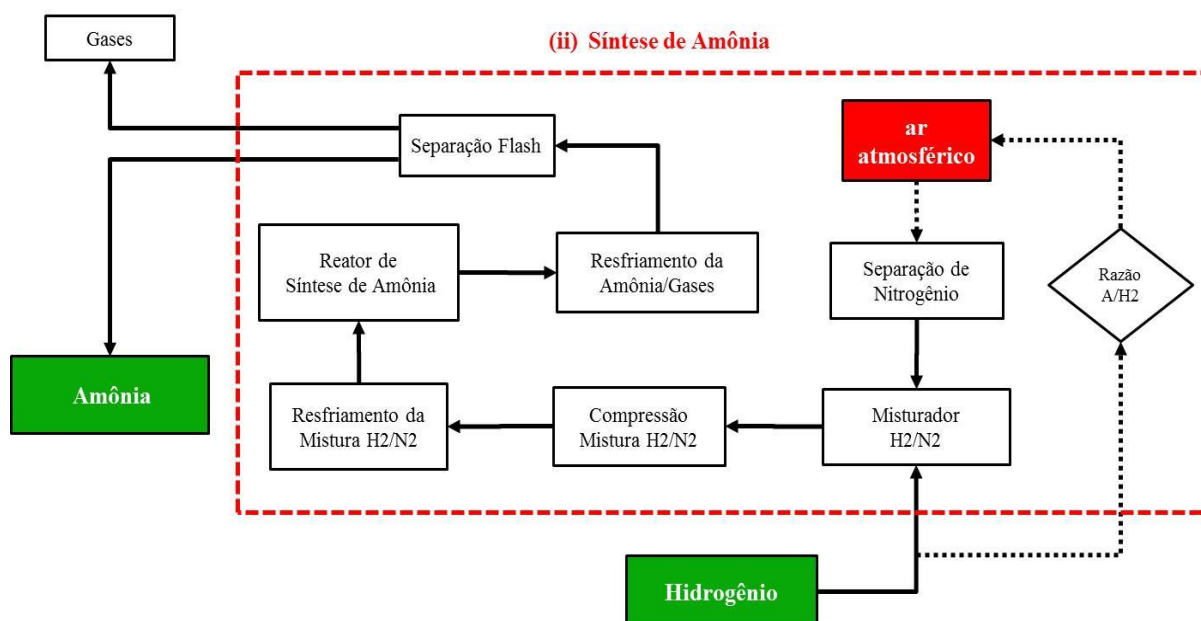


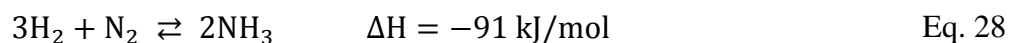
Figura 5.29 - Simulação do sistema de produção de amônia sintética.

Sob outra perspectiva, observa-se que o consumo de ar atmosférico para o processo de produção de nitrogênio foi avaliado tendo em vista a razão molar estequiométrica de hidrogênio/nitrogênio (H/N) requerida na reação de síntese de amônia, a qual corresponde a 3,0 conforme descrito pela Eq. 28. Considerando uma fração molar média de 0,79 de N_2 no ar atmosférico e razão H/N definida anteriormente, foi calculada uma razão molar de ar/hidrogênio (A/ H_2) equivalente a 0,4219 kmol ar/kmol H_2 .

Uma vez definidos os reagentes da síntese de amônia, a mistura H_2/N_2 é pressurizada, tipicamente até uma pressão na faixa de 50-150 bar como sugerido por Norris et al. [141]. No entanto, os resultados da simulação permitirão estabelecer a pressão e temperatura de operação adequadas, a fim de garantir uma alta conversão da mistura H_2/N_2 em amônia. Para a simulação da etapa de compressão foi selecionado um sistema de três compressores alternativos (recíprocos) em série, os quais permitem atingir uma alta relação de pressão e baixas vazões volumétricas em contraste com os compressores tipo centrífugo. Adicionalmente, para todas as etapas de compressão foi incluído um sistema de resfriamento intermediário, visando reduzir o consumo de potência elétrica durante a compressão [141], [142].

Com o objetivo de fornecer um mecanismo de reação com menor energia de ativação e aumentar a eficiência de conversão na reação de síntese de amônia, foi considerada a presença de um catalisador de ferro (denominado de agente ativo) com a adição simultânea de um agente promotor baseado em hidróxido de potássio, o qual aumenta a atividade, seletividade e resistência à desativação do próprio catalisador [139], [141]. Assim, a mistura gasosa de reagentes (hidrogênio e nitrogênio) pressurizada é alimentada ao reator de síntese de amônia junto com o catalisador/promotor. Para a simulação desta etapa foi selecionado um reator tubular de fluxo pistonado adiabático. Assumiu-se uma operação adiabática do reator de síntese, levando em consideração que o aumento da temperatura favorece o incremento da velocidade de reação de síntese de amônia [139], [141]. Com relação à temperatura de operação do reator de síntese de amônia, os resultados da simulação permitirão estabelecer a faixa de valores adequados, visando garantir uma alta conversão da mistura H_2/N_2 em amônia.

Após a reação de síntese, os produtos são resfriados e expandidos numa coluna *flash* de separação a temperatura ambiente e pressão de 30 bar, onde são separados tanto os gases residuais quanto a amônia [143]. As equações Eq. 28 e Eq. 29 indicam a reação química e a velocidade de reação de síntese de amônia, respectivamente, bem como os principais parâmetros cinéticos utilizados na simulação do reator adiabático considerado [141].



$$r_{NH_3} = A_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_a}{R \cdot T}\right) \cdot (P_{N_2}) \cdot \left(\frac{P_{H_2}^3}{P_{NH_3}^2}\right)^\alpha \quad \text{Eq. 29}$$

Onde:

r_{NH_3} : Velocidade da reação de síntese de amônia ($\text{kmol/m}^3\text{-s}$)

A_0 : Fator pre-exponencial da equação de Arrhenius ($0,29 \text{ atm}^{-0,7}\text{-s}^{-1}\text{-g Fe}^{-1}$)

E_a : Energia de ativação da reação de síntese de amônia (99,63 kJ/mol)

T : Temperatura da reação química (K)

R : Constante dos gases ideais (8,3145 kJ/kmol-K)

P_{H_2} : Pressão parcial do hidrogênio (atm)

P_{N_2} : Pressão parcial do nitrogênio (atm)

P_{NH_3} : Pressão parcial da amônia (atm)

α : Coeficiente experimental cinético (0,7)

O Apêndice I mostra o esquema da simulação no software Aspen HYSYS® para o processo de produção de amônia sintética a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo. Da mesma forma, são indicados os principais parâmetros de entrada e o balanço de massa/energia para este caso de estudo em particular.

5.4.3 Resultados da Simulação – Produção de amônia sintética

Com relação aos resultados da simulação do Caso 4, é importante salientar que a reação de síntese de amônia não ocorre à temperatura ambiente, devido a que o nitrogênio requer uma quantidade considerável de energia térmica para se dissociar, a qual ocorre a temperaturas acima de 2.000°C aproximadamente, [128], [144], [142]. Desta forma, um incremento na temperatura dos reagentes seria necessário, porém, a reação inversa da síntese de amônia torna-se predominante devido a sua natureza exotérmica, onde o equilíbrio químico é deslocado para a formação de H_2/N_2 em vez de amônia, em concordância com o princípio de Le Châtelier. Portanto, a presença de um catalizador (principalmente de ferro conforme foi descrito no item anterior) torna-se indispensável a fim de reduzir a temperatura de reação e favorecer o equilíbrio químico sem comprometer a velocidade de reação [142], [141].

A Figura 5.30 mostra a simulação do efeito da temperatura do reator na conversão da mistura H_2/N_2 em amônia, onde uma temperatura de reação na faixa de 360-500°C permitiria atingir uma conversão entre 87,4% e 97%, respectivamente. Considerando o princípio de Le Châtelier, a pressão do reator mostrou determinada influência no equilíbrio químico da reação de síntese de amônia. Isto se deve principalmente à presença de um maior número de moles nos reagentes do que nos produtos, sendo que uma redução na pressão do reator se traduz num deslocamento do equilíbrio químico da reação para os reagentes (maior pressão). Assim, a Figura 5.31 apresenta o efeito da pressão do reator sobre a conversão da reação de síntese de amônia, onde acima de 30 bar observa-se que a reação atinge uma conversão superior a 90%. Deste modo e com o objetivo de atingir uma alta conversão da reação em particular e maior quantidade de amônia produzida, foi selecionada uma pressão de 100 bar e temperaturas de 450°C, como condições apropriadas para a reação de síntese de amônia, em concordância com as condições estabelecidas por Norris et al. [141] e Baddour et al. [145].

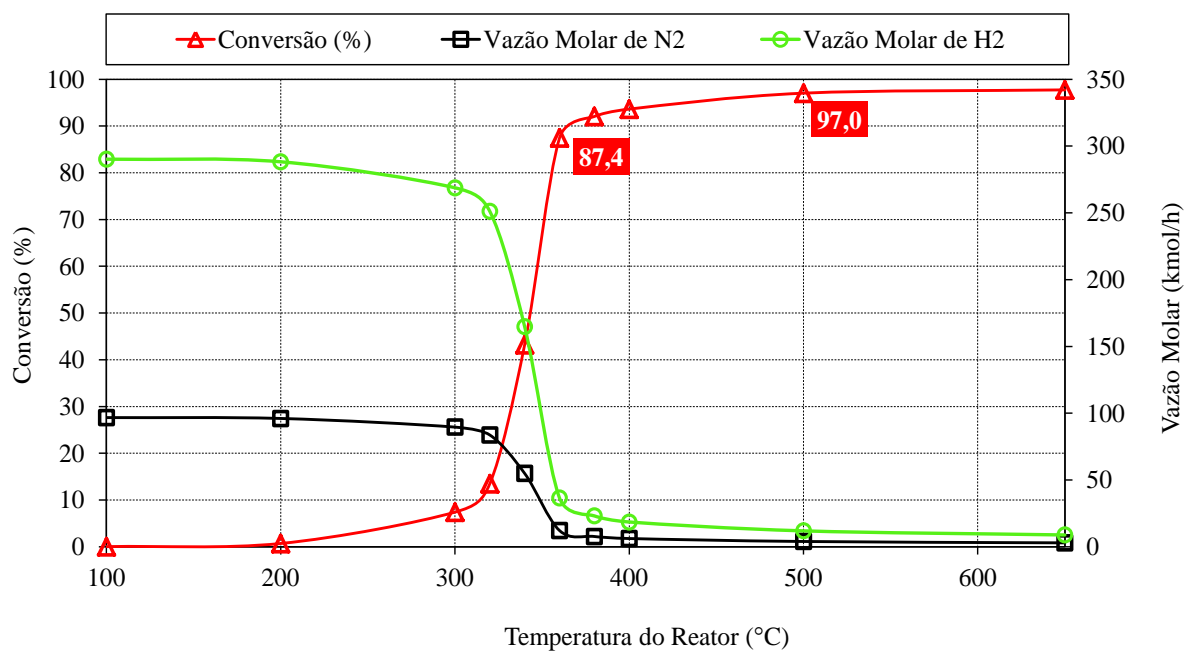


Figura 5.30 - Conversão da reação de síntese de amônia em função da temperatura.

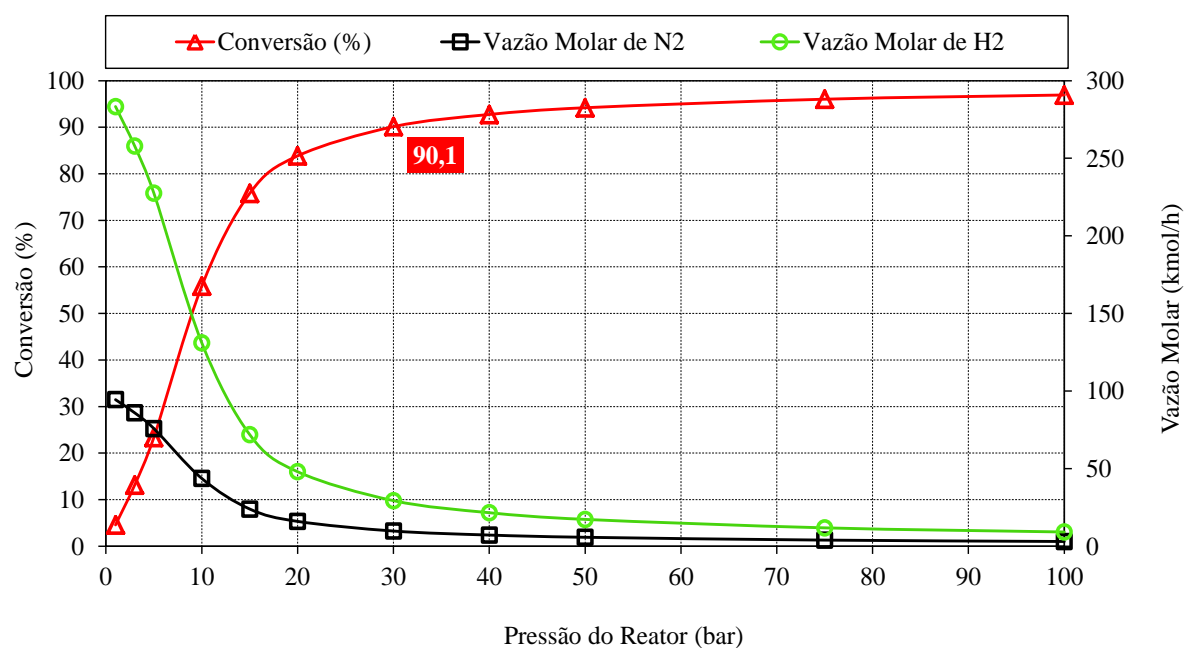


Figura 5.31 - Conversão da reação de síntese de amônia em função da pressão.

Por outro lado, a Figura 5.32 apresenta os resultados da simulação da produção específica de amônia em função da pressão de operação do separador *flash* após a reação de síntese. Deste modo, espera-se um índice de produção de amônia em torno de 1,41 L /kg de BO de petróleo, particularmente para pressões acima de 30 bar no separador *flash*, onde a temperatura de condensação da amônia é de 21°C aproximadamente. Considerando uma

vazão mássica de 2.000 kg/h BO no processo de gaseificação, estima-se uma produção potencial de amônia de 24.703 m³/ano.

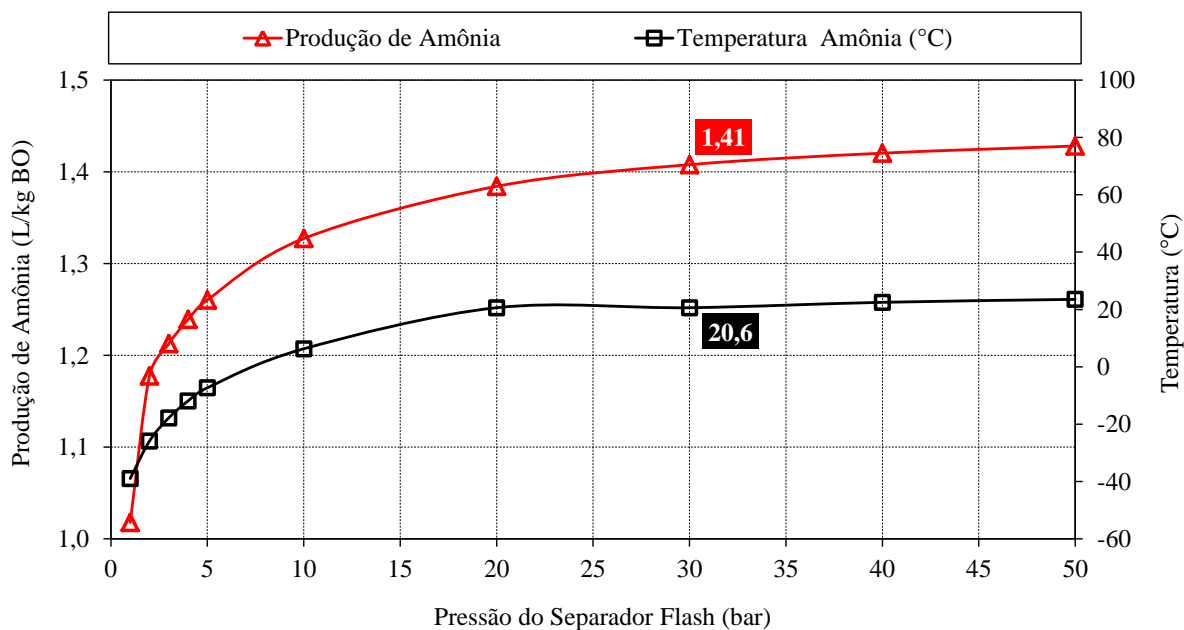


Figura 5.32 - Produção específica de amônia em função da pressão do separador *flash*.

A Figura 5.33 mostra o comportamento da conversão no reator de síntese de amônia com relação ao comprimento do mesmo. Assim, observa-se que para comprimentos na faixa de 4,0 - 9,0 m se obtêm uma conversão no reator entre 92,3% e 98,2%, o que corresponde a um incremento de 6,4% na conversão, enquanto o volume do reator a se incrementa 11 vezes o volume inicial.

Finalmente, a Figura 5.34 apresenta o diagrama de Sankey para o Caso de estudo 4, onde são mostrados os fluxos de energia específica (em termos de kWh/t BO) associados a todos os processos e correntes mássicas consideradas na produção de amônia sintética a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo, incluindo a reação de síntese e separação final da amônia sintética produzida. Desta forma, observa-se que a amônia produzida apresentou um índice energético equivalente de 4.477 kWh/t BO gaseificada.

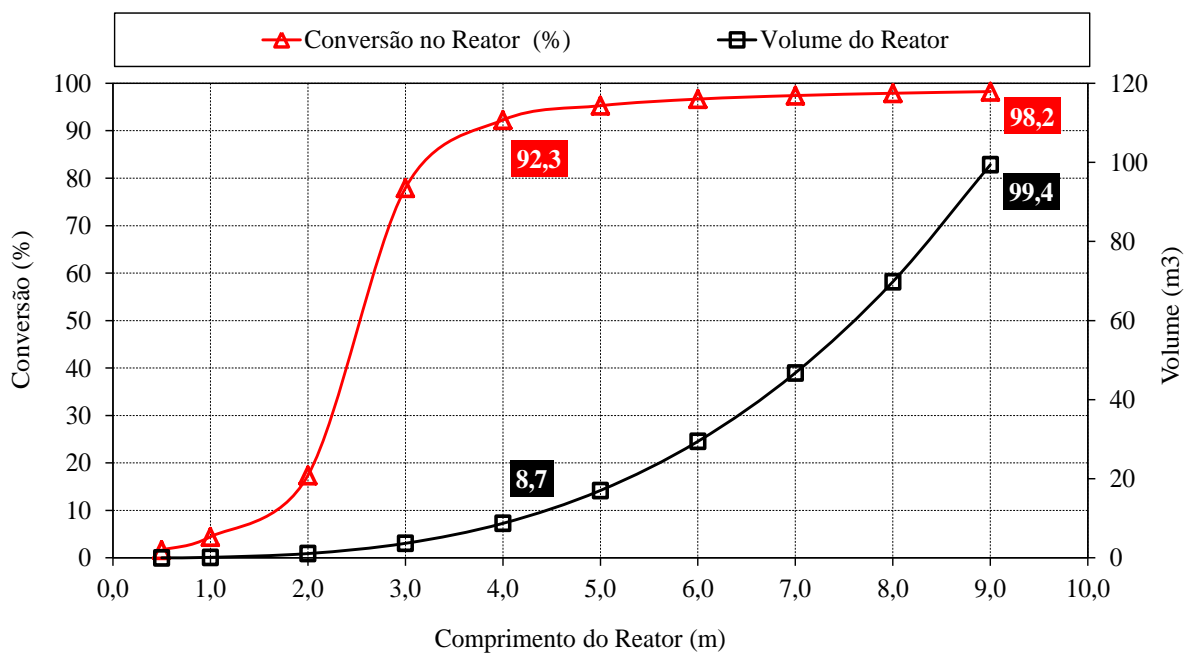


Figura 5.33 - Conversão no reator de síntese de amônia em função de seu comprimento.

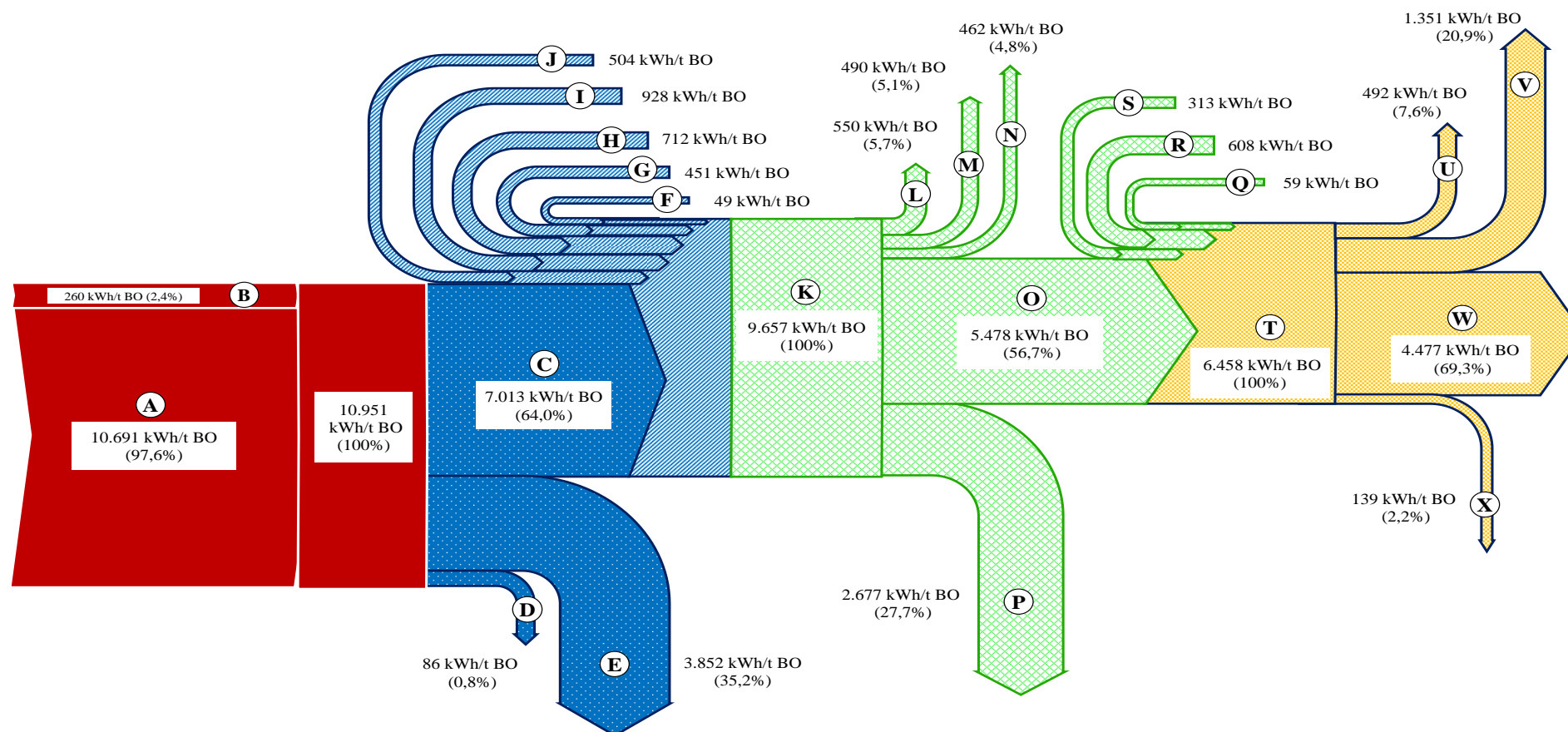


Figura 5.34 - Diagrama de Sankey da produção de amônia sintética a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo.

A	Borra de Petróleo	G	Compressão do Gás Tratado	M	Resfriamento do Gás Reformado	S	Aquecimento Mistura H ₂ /N ₂
B	Agentes de Gaseificação	H	Vapor Superaquecido de Reforma	N	Energia no Reator de Shift	T	Total Síntese de Amônia
C	Gás de Síntese Produzido	I	Energia do Reformador CH ₄	O	Hidrogênio Obtido	U	Resfriamento Mistura H ₂ /N ₂
D	Cinzas	J	Separação do H ₂	P	Perdas de Energia no Reformador	V	Resfriamento Mistura Amônia
E	Perdas de Energia no Gaseificador	K	Total Energia no Reformador	Q	Separação do N ₂	W	Amônia Sintética
F	Limpeza do Gás de Síntese	L	Resfriamento do Gás de Síntese	R	Compressão Mistura H ₂ /N ₂	X	Perdas de Energia Síntese

5.5 Produção de Metanol: Caso 5.

A Figura 5.35 mostra o esquema de produção de metanol a partir da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo, o qual corresponde ao Caso de estudo 5. Neste caso, considerou-se o tratamento térmico dos resíduos de BO de petróleo procedentes da refinaria, a fim de obter um gás de síntese rico em H_2 , CO , CH_4 . Seguidamente, o gás é transformado num gás rico em hidrogênio e dióxido de carbono, principalmente.

Posteriormente, a mistura H_2/CO_2 é separada e utilizada no processo de síntese de metanol, o qual corresponde a um dos principais insumos usados na indústria de biocombustíveis, tratamento de águas residuais, produção de formaldeído, fabricação de dissolventes e anticongelantes (líquidos de arrefecimento em veículos), entre outros usos. Para a simulação deste caso de estudo, foram adicionados dois processos, um deles corresponde à reforma com vapor do gás de síntese, o qual leva em consideração as mesmas características da reforma do gás descrita no item 5.4.1 (Produção de amônia sintética – Caso 4), enquanto outro processo refere-se à síntese de metanol, o qual será apresentado com maior detalhamento no item seguinte.

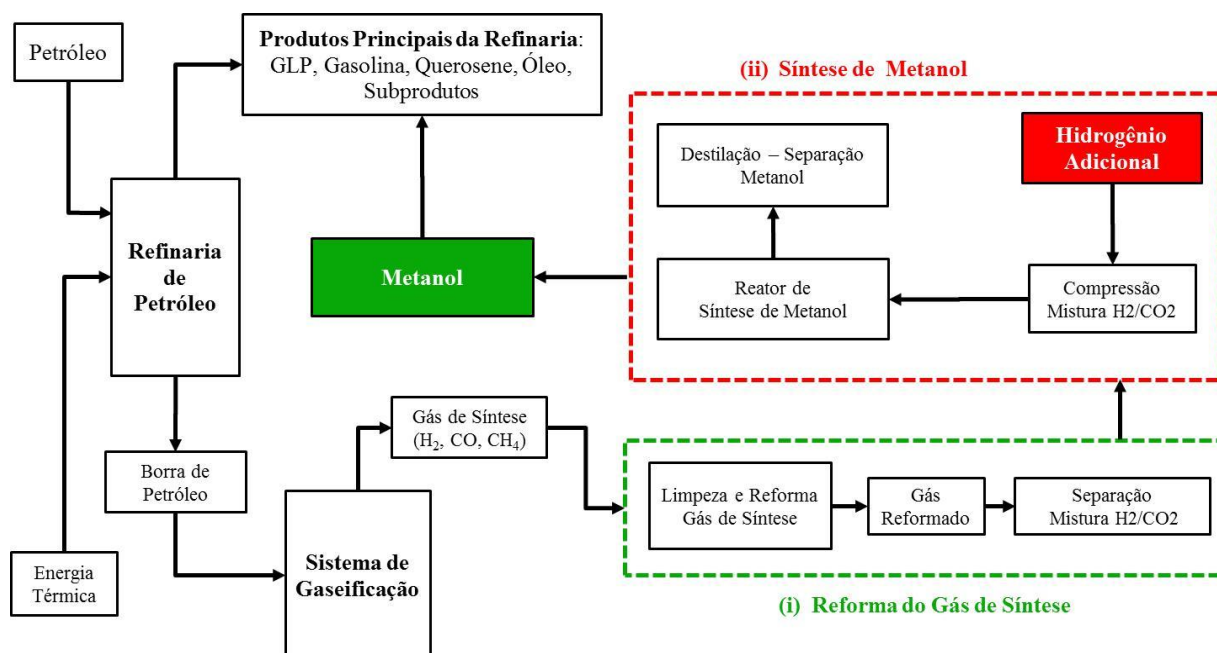
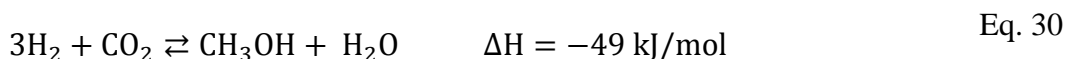


Figura 5.35 - Esquema de produção de metanol a partir da gaseificação da BO – Caso 5.

reator tubular de fluxo pistonado. Adicionalmente, considerou-se uma operação isotérmica do reator de síntese, tendo em vista que, o aumento da temperatura desfavorece o equilíbrio químico da reação de síntese de metanol, tornando-a reversível devido a sua natureza exotérmica [139], [141].

Após a reação de síntese, os produtos principais (metanol/água) são resfriados até uma temperatura de 40°C a pressão constante [88], [147], [148]. Sob estas condições, os produtos são tratados numa coluna de destilação pressurizada a 10 bar, com a finalidade de separar o metanol da água, conforme sugerido em [148]. No entanto, a corrente rica em metanol arrasta uma fração de gases e vapor de água, os quais são retirados e recirculados no processo de síntese de metanol. Para a simulação do processo de purificação do metanol, foi selecionado inicialmente um trocador de calor a fim de reduzir a temperatura da corrente procedente da destilação (composta de metanol, vapor de água, CO₂ e H₂) até 40°C. Isto tem como intuito garantir a condensação da mistura metanol/água e favorecer a separação dos gases não condensáveis como CO₂ e H₂, os quais são retirados numa coluna de separação *flash* a pressão atmosférica [88], [148]. No que diz respeito à cinética química utilizada na simulação do reator isotérmico de síntese de metanol, as equações Eq. 30, Eq. 31 e Eq. 32 mostram a reação estequiométrica de produção de metanol e as velocidades de reação tanto de síntese de metanol quanto da reação reversível de Shift, respectivamente [147].



$$r_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{K_1 \cdot (P_{\text{CO}_2}) \cdot (P_{\text{H}_2}) - K_6 \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (P_{\text{CH}_3\text{OH}}) \cdot (P_{\text{H}_2}^{-2})}{\left[1 + K_2 \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (P_{\text{H}_2}^{-1}) + K_3 \cdot (P_{\text{H}_2}^{0,5}) + K_4 \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}}) \right]^3} \quad \text{Eq. 31}$$

$$r_{\text{Shift_rev}} = \frac{K_5 \cdot (P_{\text{CO}_2}) - K_7 \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (P_{\text{CO}}) \cdot (P_{\text{H}_2}^{-1})}{1 + K_2 \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}}) \cdot (P_{\text{H}_2}^{-1}) + K_3 \cdot (P_{\text{H}_2}^{0,5}) + K_4 \cdot (P_{\text{H}_2\text{O}})} \quad \text{Eq. 32}$$

Onde:

- $r_{\text{CH}_3\text{OH}}$: Velocidade da reação de síntese de metanol (kmol/ kg_{cat} -s)
 $r_{\text{Shift_rev}}$: Velocidade da reação reversível de Shift (kmol/kg_{cat} -s)
 K_i : Constantes cinéticas do modelo de reação (-)
 P_{H_2} : Pressão parcial do hidrogênio (bar)

P_{CO_2} :	Pressão parcial do dióxido de carbono (bar)
P_{H_2O} :	Pressão parcial do vapor de água (bar)
P_{CO} :	Pressão parcial do monóxido de carbono (bar)
P_{CH_3OH} :	Pressão parcial do metanol (bar)

Com relação às constantes cinéticas usadas no cálculo das velocidades de reação descritas anteriormente, estas se podem obter a partir do modelo de Arrhenius, conforme mostrado na Eq. 33. Adicionalmente, a Tabela 5.2 indica os principais parâmetros cinéticos (A_i , E_i) para as reações de síntese de metanol e a reação reversível de Shift consideradas na simulação.

$$\ln(K_i) = A_i + \left(\frac{E_i}{T}\right) \quad \text{Eq. 33}$$

Onde:

K_i : Constantes cinéticas da síntese de metanol e da reação reversível de Shift (-)

A_i : Fator pré-exponencial da equação de Arrhenius (-)

E_a : Energia de ativação da síntese de metanol e da reação reversível de Shift (kJ/kmol)

T : Temperatura da reação química (K)

Tabela 5.2 - Parâmetros cinéticos da síntese de metanol e Shift reversível [147]

Constante Cinética	Fator Pré-exponencial A_i (-)	Energia de Ativação E_i - (kJ/kmol)
k1	-29,87	4811,2
k2	8,147	0,0
k3	-6,452	2068,4
k4	-34,95	14928,9
k5	4,804	11797,5
k6	17,55	2249,8
k7	0,131	7023,5

Finalmente, o Apêndice J mostra o esquema da simulação no software Aspen HYSYS® para o processo de produção de metanol sintético a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo. Da mesma forma, são indicados os principais parâmetros de entrada e o balanço de massa/energia para este caso de estudo em particular.

5.5.2 Resultados da Simulação – Produção de metanol

Considerando a cinética química adotada para a produção de metanol sintético, foi simulado o efeito da razão molar H_2/CO_2 sobre o desenvolvimento da reação de síntese (conversão da mistura H_2/CO_2 em metanol), como se indica na Figura 5.37, onde um rendimento acima de 90% é esperado, principalmente para razões H_2/CO_2 acima de 2,75. Do mesmo modo, observa-se uma concentração final do metanol sintético nos produtos após a reação em torno de 0,5 (fração molar), enquanto o CO_2 residual atinge uma concentração final abaixo de 0,05 (fração molar).

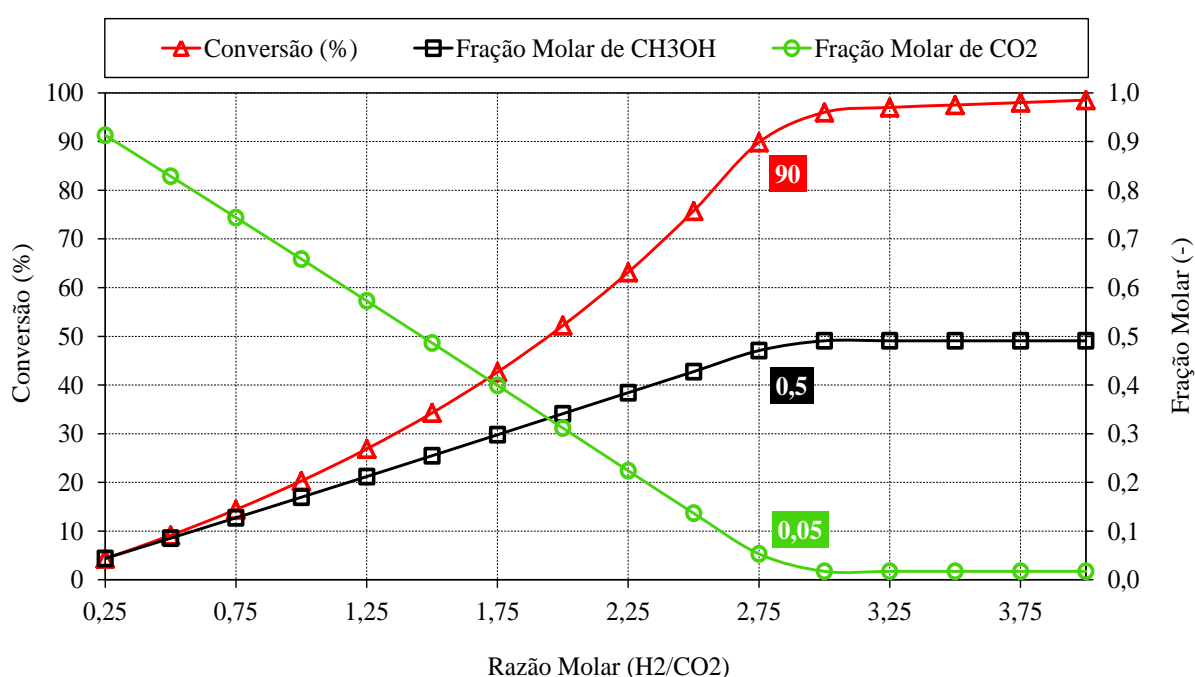


Figura 5.37 - Conversão da reação de síntese de metanol em função da razão molar.

Por outro lado, a Figura 5.38 mostra o comportamento da produção específica de metanol em função da razão molar H_2/CO_2 . Observou-se que um índice de produção em torno de 0,35 L/kg BO e 1,61 L/kg BO poderia ser obtido, isto considerando razões molares de H_2/CO_2 de 1,0 e 3,0, respectivamente. Assim, estima-se uma produção potencial de metanol sintético de 28.207 m^3 /ano, tendo em conta uma capacidade de gaseificação de resíduos de BO de petróleo de 2.000 kg/h.

Da mesma forma, a Figura 5.39 mostra a influência do comprimento do reator de síntese de metanol na conversão química do mesmo. Assim, observa-se que para comprimentos do

reator acima de 2,0 m (equivalente a um volume de $1,1 \text{ m}^3$, aproximadamente) obtêm-se uma conversão próxima a 90%. No entanto, um incremento na conversão até 98% implicaria também um aumento de quase 15 vezes o volume inicial.

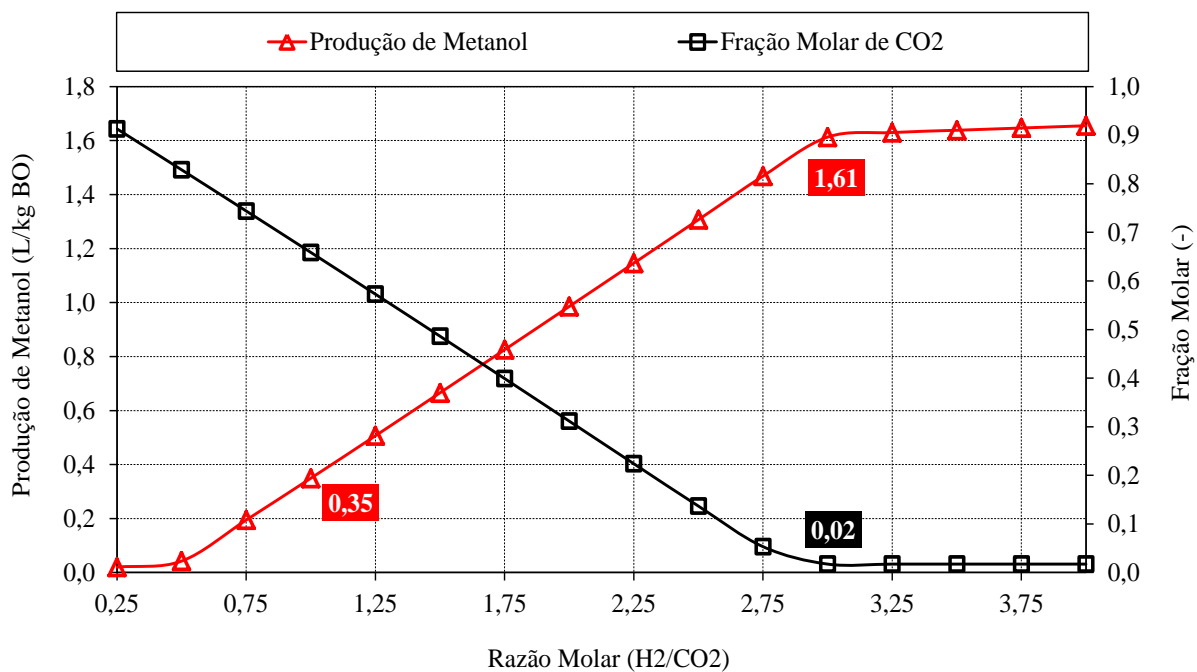


Figura 5.38 - Produção específica de metanol em função da razão molar.

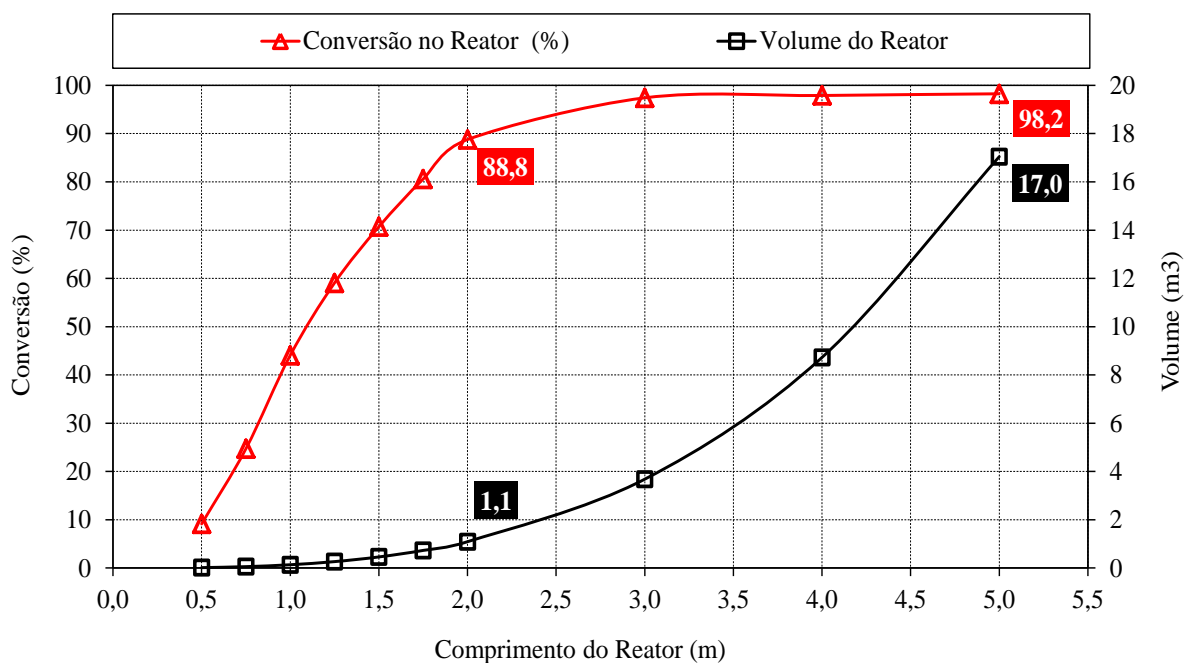


Figura 5.39 - Conversão da reator de síntese de metanol em função do seu comprimento.

Finalmente, a Figura 5.40 apresenta o diagrama de Sankey para o Caso de estudo 5, onde são mostrados os fluxos de energia específica (em termos de kWh/t BO) associados a todos os processos e correntes mássicas consideradas na produção de metanol a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo, incluindo a reação de síntese e separação final do metanol obtido. Desta forma, observa-se que o metanol sintético produzido mostrou um índice energético equivalente a 6.947 kWh/t BO gaseificada.

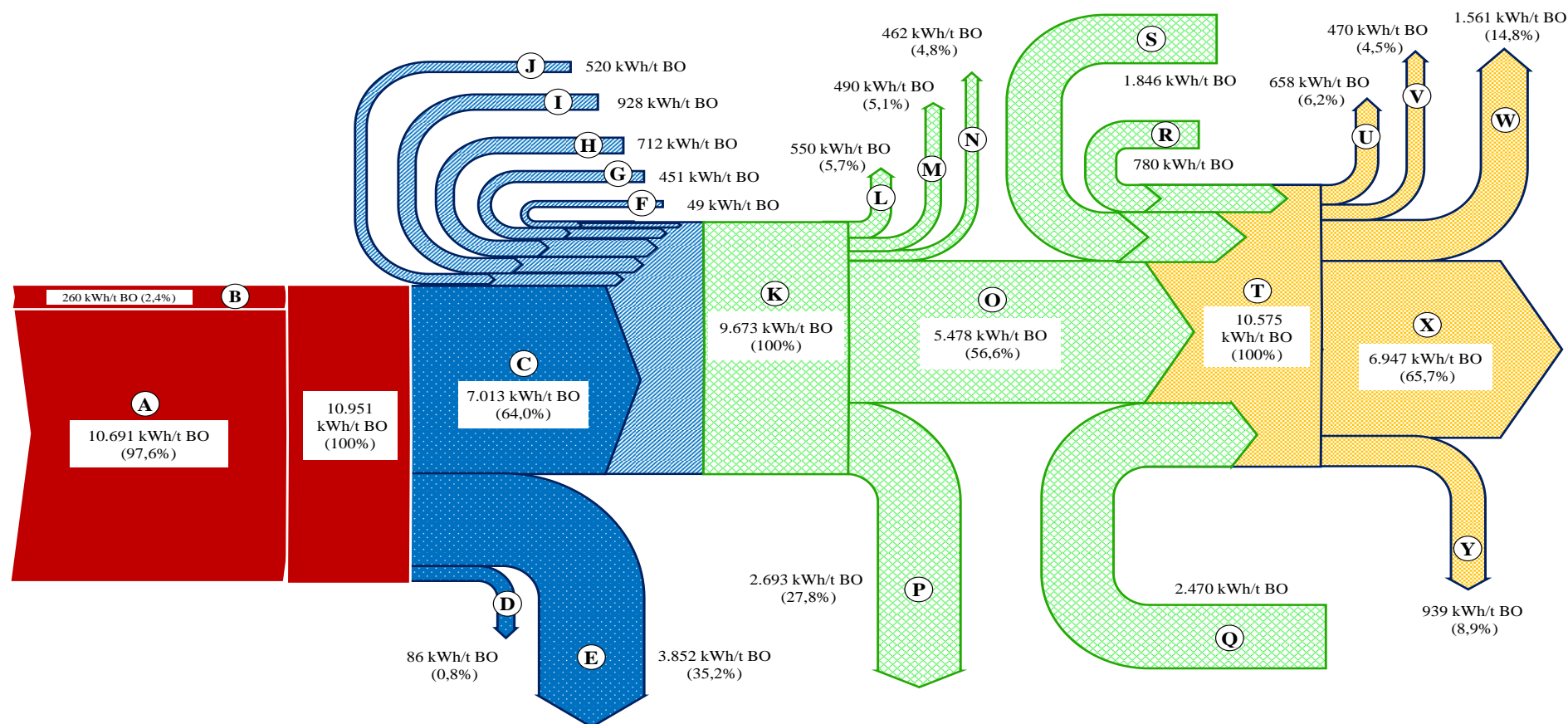


Figura 5.40 - Diagrama de *Sankey* na produção de metanol sintético a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo.

A	Borra de Petróleo	G	Compressão do Gás Tratado	M	Resfriamento do Gás Reformado	S	Destilação Metanol
B	Agentes de Gaseificação	H	Vapor Superaquecido de Reforma	N	Energia no Reator de Shift	T	Total Síntese de Metanol
C	Gás de Síntese Produzido	I	Energia do Reformador CH ₄	O	Mistura H ₂ /CO ₂ obtida	U	Resfriamento Mistura H ₂ /CO ₂
D	Cinzas	J	Separação do H ₂ /CO ₂	P	Perdas de Energia no Reformador	V	Resfriamento Mistura Metanol
E	Perdas de Energia no Gaseificador	K	Total Energia no Reformador	Q	Hidrogênio Adicional	W	Condensação Metanol
F	Limpeza do Gás de Síntese	L	Resfriamento do Gás de Síntese	R	Compressão Mistura H ₂ /CO ₂	X	Metanol Sintético
						Y	Perdas de Energia Síntese

5.6 Comparativo dos Casos de Estudo – Valorização Energética

Baseado nos resultados obtidos a partir da simulação em Aspen HYSYS® do processo de gaseificação dos resíduos de BO de petróleo e nos cinco casos de estudo abordados. Na Figura 5.41 são mostrados os índices de produção específica de todos os produtos obtidos a partir da reforma do gás de síntese e sua conversão termoquímica em produtos combustíveis, energia elétrica e/ou insumos químicos. Assim, o índice de produção específica de gás de síntese avaliado neste trabalho ($2,66 \text{ Nm}^3/\text{kg BO}$, aproximadamente) mostrou ser um valor relativamente concordante com os índices obtidos em trabalhos similares, particularmente focados na gaseificação de petróleo cru ultra pesado, tal como Banisaeed e Rezaee-Manesh [74], Gao et al. [149] e Yang et al. [75], os quais estimaram índices de produção de gás de síntese em torno de $2,37 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ petróleo, $1,72 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ e $1,56 \text{ Nm}^3/\text{kg}$ petróleo, respectivamente.

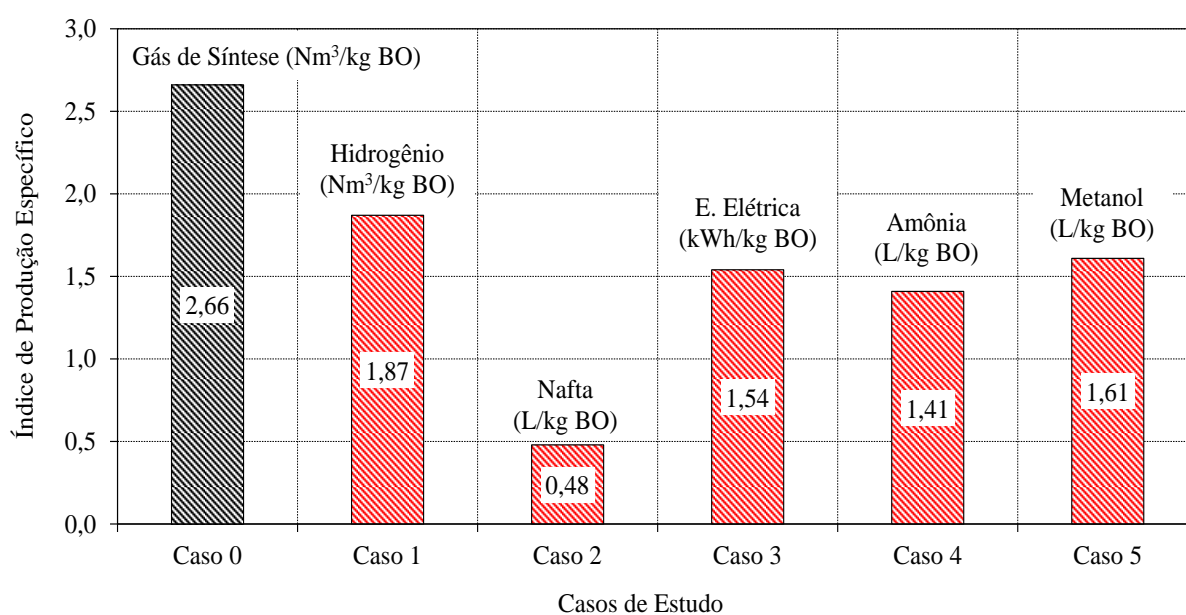


Figura 5.41 - Índice de produção específica para cada caso de estudo analisado.

No entanto a Figura 5.42 mostra o índice de energia equivalente para todos os casos de estudo abordados, expressados em termos de kWh produto/MJ de BO de petróleo gaseificada. Para o cálculo deste indicador são considerados os índices de produção específica de cada produto obtido e seu respectivo conteúdo energético (PCI dos produtos e da BO de petróleo).

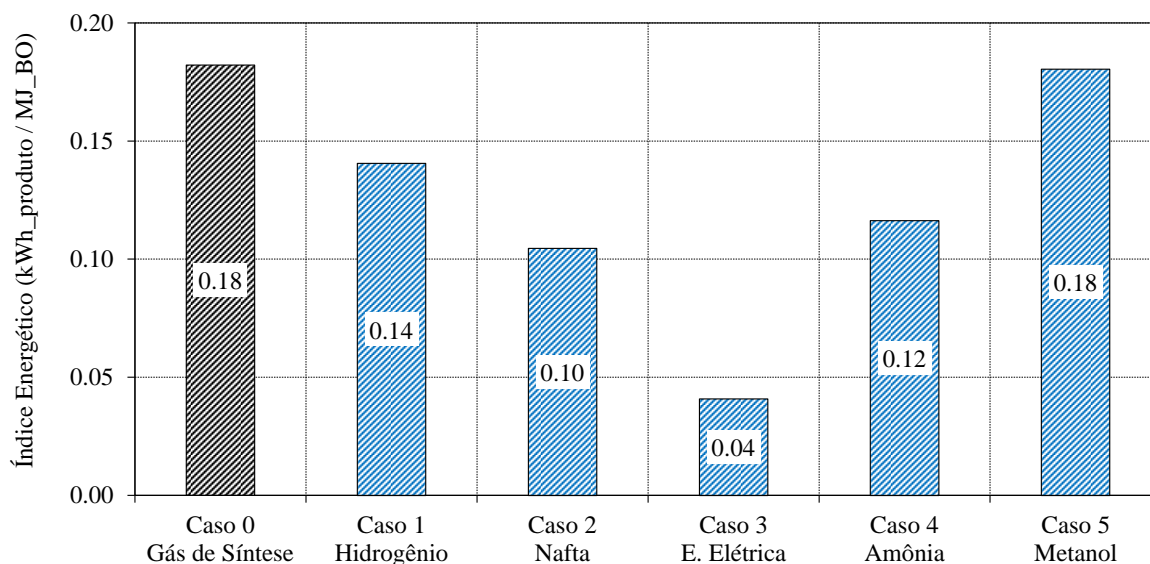


Figura 5.42 - Índice energético para cada caso de estudo analisado.

Com relação ao índice de produção de hidrogênio esperado através da gaseificação de BO de petróleo, a Figura 5.43 apresenta o comparativo entre o valor obtido neste trabalho ($1,87 \text{ Nm}^3/\text{kg BO}$) com os índices de produção de hidrogênio avaliados em outros trabalhos, considerando diferentes matérias primas (petróleo ultra pesado, coque de petróleo, bio-óleo de pirólise, benzeno e biomassa de pino) no processo de gaseificação e subsequente reforma com vapor do gás de síntese produzido.

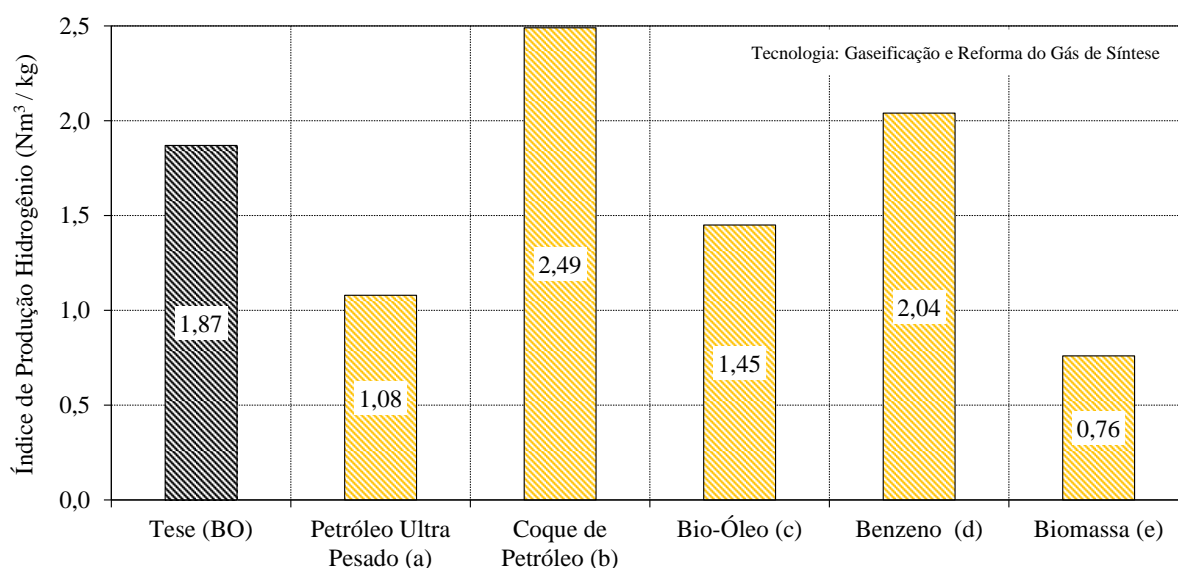


Figura 5.43 - Índice de produção de hidrogênio para diferentes matérias primas.

Referências: (a) [150], (b) [151], (c) [70], (d) [152], (e) [110].

De maneira geral, têm-se produções específicas de hidrogênio que podem variar na faixa de 0,76 até 2,50 Nm³/kg de combustível. Embora cada matéria prima tenha suas próprias características físico-químicas, os estudos referenciados na Figura 5.43 levam em consideração o processo de gaseificação e reforma do gás de síntese para a produção de hidrogênio, o que permite inferir que o índice obtido no presente trabalho encontra-se na faixa de valores potencialmente esperados.

A fim de comparar os índices de produção de combustíveis obtidos neste trabalho, foram considerados estudos baseados na integração do sistema de gaseificação e síntese de Fischer-Tropsch. No entanto, as principais matérias primas consideradas nestes estudos correspondem a resíduos de biomassa e resíduos sólidos municipais, principalmente, porquanto poucos trabalhos têm sido desenvolvidos na produção de combustíveis líquidos através da síntese de Fischer-Tropsch, usando como matéria prima os resíduos oleosos derivados do processo de refino de petróleo. Assim, o índice de produção de combustíveis estimado no presente trabalho (0,48 L nafta/kg BO) poderia ser aceitavelmente concordante com os valores de produção de combustíveis líquidos reportados por algumas plantas em escala comercial e piloto, conforme indicado na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Comparativo de índices de produção de combustíveis líquidos [124].

Empresa	Escala (ano)	Matéria Prima (MP)	Índice (L / kg MP)
<i>Solena Fuels, Green Sky</i> (Inglaterra) GP - Reator <i>Fischer-Tropsch</i>	Comercial (2015)	Resíduos Sólidos Municipais	0,367
<i>Red Rock Biofuels</i> (Oregon, Estados Unidos)	Comercial (2017)	Resíduos de Biomassa	0,380
<i>Sierra Biofuels, Fulcrum Bio-energy</i> (Nevada, USA)	Comercial (2016)	Resíduos Sólidos Municipais	0,261
<i>Syndiese</i> (Nevada, Estados Unidos) GFAP - Reator <i>Fischer-Tropsch</i>	Comercial (2015)	Resíduos da Agricultura	0,410
<i>Sigma Plant</i> (Freiberg, Alemanha)	Comercial (2010)	Resíduos de Biomassa	0,260
Outros Processos			
GLFP - Reator <i>Fischer-Tropsch</i>	Piloto	Capim	0,162
GFAP - Reator <i>Fischer-Tropsch</i>	Piloto	Palha de madeira residual	0,175
GLFP - Reator <i>Fischer-Tropsch</i>	Piloto	Palha de milho	0,187
GLFP - Reator <i>Fischer-Tropsch</i>	Piloto	Biomassa	0,270
GFA - Reator <i>Fischer-Tropsch</i>	Piloto	Biomassa	0,173

GLFP: Gaseificador de leito fluidizado pressurizado; GFAP: Gaseificador de fluxo arrastado pressurizado; GFA: Gaseificador de fluxo arrastado; GP: Gaseificação por plasma; MP: Matéria prima.

No que diz respeito ao índice de geração de energia elétrica obtido a partir da simulação da conversão termoquímica da BO neste trabalho (1,54 kWh/kg BO), observou-se que é um valor próximo aos obtidos pelo Laboratório Nacional de Energia Renovável dos Estados Unidos (NREL, do inglês) [153] e Elsner et al. [154], os quais consideraram uma planta integrada de gaseificação e um MCI a gás para geração elétrica, alimentada com carvão (1,79 kWh/kg carvão) e pellets de madeira (0,95 kWh/kg biomassa), respectivamente. Da mesma forma, Orhan et al. [151] obtiveram um índice de geração elétrica em torno de 2,50 kWh/kg de coque de petróleo, enquanto Domenichini et al. [150] obtiveram um valor de 2,34 kWh/kg de petróleo ultra pesado. Em ambos os estudos foi considerado um sistema integrado de gaseificação e um ciclo combinado com turbina a gás.

Finalmente, a Figura 5.44 mostra a eficiência energética (baseada na primeira lei da termodinâmica) para todos os casos de estudo analisados, tendo em vista o consumo total de energia (térmica e elétrica) envolvida tanto no processo de gasificação de BO quanto da conversão termoquímica do gás de síntese em produtos de maior valor econômico. Da mesma forma, foi considerado o conteúdo energético dos resíduos de BO gaseificados (38,49 MJ/kg) para todos os casos de estudo abordados, bem como a energia equivalente do hidrogênio adicional consumido, principalmente nos Casos 2 e 5, onde as reações de síntese Fischer-Tropsch e síntese de metanol demandam uma quantidade suplementar de hidrogênio convencional (derivado da reforma com vapor de gás natural), a fim de garantir uma razão molar de reagentes próxima da razão molar estequiométrica.

Em termos gerais, este indicador avalia o desempenho energético do processo de gaseificação dos resíduos de BO de petróleo, bem como a conversão termoquímica do gás de síntese produzido, mostrando o potencial de recuperação energética após tratamento dos resíduos oleosos. Assim, se pode observar que o Caso 1 (Produção de hidrogênio) mostrou a maior eficiência energética (40,5%) de todos os casos de estudo avaliados. Isto devido a que a produção de hidrogênio através conversão dos resíduos de BO requer de menos processos termoquímicos (gaseificação e reforma do gás de síntese) em comparação com os demais casos de estudo, o que por sua vez se traduz numa menor demanda de recursos energéticos.

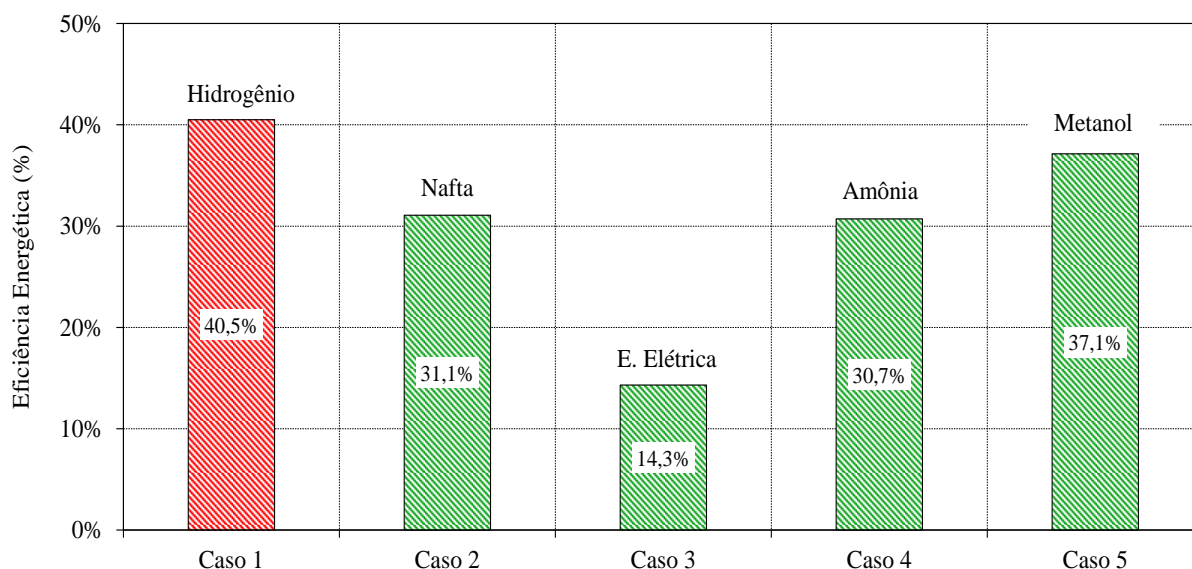


Figura 5.44 - Eficiência energética dos casos de estudo.

De outra forma, o Caso 5 (Produção de metanol), o Caso 2 (Produção de combustíveis líquidos sintéticos em termos de nafta) e o Caso 4 (Produção de amônia) apresentaram uma menor eficiência energética em contraste com o Caso 1, atingindo valores de 37,1%, 31,1% e 30,7%, respectivamente. Isto como consequência dos requerimentos adicionais de hidrogênio, bem como a inclusão de processos auxiliares como a compressão, destilação, resfriamento, entre outros, os quais são necessários para a conversão termoquímica do gás de síntese derivado a gaseificação da BO.

Finalmente, o Caso 3 (energia elétrica) apresentou a menor eficiência energética (14,3%) de todos os casos de estudo abordados. Nesta rota de conversão térmica dos resíduos oleosos, uma quantidade de energia considerável é dissipada durante o processo de combustão do gás de síntese e geração de eletricidade no MCI, o que se traduz numa alternativa de baixa eficiência. No entanto, desde o ponto de vista da qualidade de energia, torna-se o cenário mais favorável para a valorização energética dos resíduos de BO de petróleo.

CAPITULO VI

6 Conclusões e Recomendações

6.1 Conclusões do trabalho

O presente trabalho estudou a possibilidade do uso de resíduos sólidos procedentes da refinaria de petróleo, particularmente o caso da borra de petróleo (BO) e sua conversão termoquímica em produtos ou insumos químicos de maior valor econômico. Para isto foi desenvolvido um modelo cinético de simulação do processo de gaseificação dos resíduos de BO de petróleo mediante o software Aspen HYSYS® v8.6, a fim de avaliar os principais parâmetros de desempenho do processo de gaseificação e produção de gás de síntese, com potencial para ser usado em outros processos de conversão termoquímica.

De acordo como os resultados obtidos no presente trabalho, se pode concluir que a conversão térmica dos resíduos de BO de petróleo requer de elevadas temperaturas de gaseificação (acima de 1.300 °C), a fim de garantir uma adequada porcentagem de conversão (> 90%) das frações orgânicas pesadas contidas na BO em compostos gasosos de menor tamanho molecular (gás de síntese rico em H₂, CO e CH₄, principalmente). Conclui-se também, que para atingir as elevadas temperaturas que demanda o processo de gaseificação da BO de petróleo, é necessário um requerimento térmico que pode estar na faixa de 0,80-1,25 kWh/kg de BO gaseificada.

Com relação aos agentes de gaseificação conclui-se que as misturas de ar e vapor superaquecido conduzem à obtenção de um gás de síntese com elevada qualidade em termos do conteúdo energético, sendo que as razões ER e vapor/BO que conduzem a resultados promissórios encontra-se na faixa de 0,25-0,37 e 0,20-1,50 kg de vapor/kg BO, respectivamente. Nestas condições se pode atingir um índice de gás de síntese na faixa de 2,14 – 3,34 Nm³/kg BO, com uma concentração molar de H₂ em torno de 10-25%, o que por sua vez indica uma produção específica de hidrogênio em torno de 0,21-0,84 Nm³/kg BO e um conteúdo calorífico entre 7,0 - 11,1 MJ/Nm³ (em termos do PCI).

Em termos gerais conclui-se que o incremento da temperatura do processo de gaseificação favorece as reações de *cracking* térmico e reforma com vapor de hidrocarbonetos genéricos (C_xH_y), conduzindo a uma maior concentração molar de H_2 , CO e CH_4 no gás de síntese produzido. No entanto, o incremento da pressão do gaseificador até 23 bar não representou variações significativas na concentração molar final do gás produzido, o que permite concluir que o processo de gaseificação da BO poderia ser desenvolvido em baixas pressões de operação, principalmente na faixa de 1-3 bar, onde foi observada uma leve mudança na cinética química de conversão da BO e consequentemente, um ligeiro incremento na concentração de H_2 , CH_4 e CO no gás de síntese foi atingindo.

Por outro lado, o presente estudo permitiu avaliar alguns aspectos termodinâmicos associados a 5 possíveis rotas termoquímicas (casos de estudo) para a valorização energética dos resíduos de BO de petróleo, as quais poderiam se tornar como potenciais alternativas para o tratamento e disposição final destes resíduos. Assim, no caso particular da produção de hidrogênio (Caso 1) conclui-se que é possível uma produção específica de gás de síntese de $4,33 \text{ Nm}^3/\text{kg BO}$ (após reforma com vapor do gás pobre) e uma concentração molar de H_2 de 43,23%, o qual indica uma geração potencial hidrogênio em torno de $1,87 \text{ Nm}^3/\text{kg BO}$. Adicionalmente, conclui-se que o potencial uso deste hidrogênio (derivado do processo de gaseificação de BO) na hidrodessulfurização de óleo diesel (5.000 ppm S), poderia contribuir com o 28% do total do hidrogênio convencional (derivado do gás natural) requerido no processo de hidrotratamento. Em termos energéticos, o hidrogênio produzido a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo corresponde a um índice de valorização energética em torno de 5.412 kWh/t BO gaseificada e uma eficiência energética do processo de conversão termoquímica dos resíduos de BO de aproximadamente 40,5% (em relação ao consumo total de energia térmica e elétrica do processo global).

No que diz respeito ao Caso 2 se pode concluir que é possível atingir um índice de produção de combustíveis líquidos sintéticos em torno de $0,48 \text{ L/kg BO}$ (3,02 barris de nafta/t BO) a partir do gás de síntese derivado da gasificação de BO de petróleo. Para este caso de estudo conclui-se também que o incremento da pressão de operação (acima de 15,0 bar) no reator de síntese de Fischer-Tropsch, não conduz a incrementos significativos na conversão da reação de síntese, bem como no índice específico de produção de nafta. Em termos energéticos, a nafta produzida a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo

corresponde a um índice de valorização energética em torno de 4.025 kWh/t BO gaseificada e uma eficiência energética de 30,9% com relação ao consumo total de energia térmica e elétrica no processo de conversão dos resíduos oleosos.

No que se refere ao Caso 3, se pode concluir que é possível obter um índice específico de geração de energia elétrica em torno de 1,54 kWh/kg BO considerando uma eficiência elétrica no MCI a gás de 25,5%. De acordo com os resultados obtidos, este caso de estudo apresentou o menor índice de valorização energética (1.573 kWh/t BO gaseificada), atingindo uma eficiência energética do processo de conversão termoquímica dos resíduos de BO em torno de 14,3% (tendo em vista o consumo total de energia térmica e elétrica do processo global). No entanto pode-se inferir que este caso de estudo representa o cenário mais atrativo desde o ponto de vista da qualidade da energia, tendo em vista as irreversibilidades associadas ao processo de combustão do gás de síntese.

Com respeito ao Caso 4, os resultados obtidos a partir da simulação permitem concluir que poderia ser obtido um índice de produção de específica de amônia sintética de aproximadamente 1,41 L NH₃/kg BO. Para este caso de estudo em particular, conclui-se também que o incremento da pressão de operação acima de 30,0 bar no reator de síntese de amônia, não conduz a incrementos representativos na conversão da reação de síntese, bem como no índice de produção de amônia. Em termos energéticos, a amônia sintética produzida a partir da gaseificação de resíduos de BO de petróleo corresponde a um índice de valorização energética em torno de 4.477 kWh/t BO gaseificada e uma eficiência energética do processo de conversão termoquímica dos resíduos de BO de aproximadamente 30,7%.

Similarmente, o Caso 5 de estudo permite concluir que é possível uma produção específica de metanol em torno de 1,61 L CH₃OH/kg BO. Da mesma forma, pode-se concluir que para a obtenção deste índice de produção de metanol é necessária uma razão molar mínima de H₂/CO₂ de 2,75 aproximadamente. Em termos energéticos, pode-se concluir que o aproveitamento dos resíduos de BO de petróleo para a produção de metanol poderia significar um índice de valorização energética em torno de 6.947 kWh/t BO gaseificada e uma eficiência energética do processo de conversão termoquímica de 37,1%. Isto tendo em vista o consumo total de energia térmica e elétrica do processo global de conversão.

Finalmente, o estudo da gaseificação da BO de petróleo, mostrou o potencial de 5 possíveis rotas para a conversão termoquímica e valorização energética dos resíduos oleosos da indústria de refino de petróleo, as que poderiam se tornar com alternativas tecnológicas promissoras para o tratamento e gestão ambiental dos resíduos de BO de petróleo antes da sua disposição final.

6.2 Recomendações para trabalhos futuros

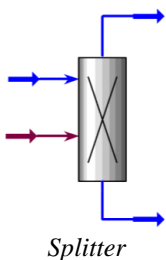

- i. Recomenda-se a avaliação do desempenho do processo de gaseificação de resíduos de BO de petróleo, considerando a co-gaseificação com biomassa residual com alto potencial de disponibilidade, tal como o bagaço de cana-de-açúcar.
- ii. Propõe-se para próximos trabalhos, incorporar o processo de pré-tratamento dos resíduos de BO de petróleo mediante a extração com solvente (ciclohexano) antes do processo de conversão termoquímica dos mesmos. Isto com o intuito de recuperar diversas frações orgânicas com alto conteúdo energético e considerável valor econômico.
- iii. Recomenda-se também a possibilidade de abordar a conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo mediante o processo de pirólise, visando a geração de correntes intermédias com alto potencial para a produção de combustíveis líquidos após o co-processamento na refinaria de petróleo.
- iv. Propõe-se para trabalhos futuros uma abordagem mais abrangente dos cinco casos de estudo analisados, principalmente desde o ponto de vista da segunda lei da termodinâmica, onde uma análise exérgica poderia contribuir na identificação de pontos críticos de destruição de exergia e perda de qualidade da energia como consequências das irreversibilidades associadas aos processos termoquímicos.
- v. Recomenda-se também uma avaliação do desempenho ambiental do processo de conversão termoquímica da BO de petróleo mediante a gaseificação, utilizando a metodologia de avaliação do ciclo de vida (ACV).

- vi. Recomenda-se estender a análise ACV do processo de gaseificação de BO de petróleo até a conversão termoquímica do gás de síntese produzido, utilizando uma abordagem comparativa entre o ACV de todos os cinco casos de estudo analisados neste trabalho e o ACV do processo de incineração dos resíduos de BO. Este último, considerado como uma das alternativas de baixo custo mais usados nas refinarias de petróleo para o tratamento e disposição final destes resíduos oleosos.

APÊNDICE A - Simulação da produção de resíduos de BO

Na abordagem desta seção foi selecionado o objeto *Splitter* da base de dados de Aspen HYSYS® com adição de energia térmica procedente de uma fonte externa (Q1) a fim de simular o processo de refino de petróleo. Da mesma forma foram definidas três correntes mássicas para este processo: (i) petróleo, (ii) produtos refinados e (iii) BO de petróleo, como mostrado na Tabela A1. Adicionalmente são indicados os principais parâmetros de operação adotados para esta simulação.

Tabela A1 – Unidades de operação para a simulação do bloco de produção de resíduos de BO

Unidade de Operação	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Operação	Descrição
Refinaria de Petróleo		Pressão atmosférica: 100 kPa Fração separada em todos os produtos: 1,0	Este equipamento permite a simulação do processo de refino de petróleo utilizando uma fonte externa de calor, sendo que os produtos refinados são obtidos a partir de uma destilação a pressão atmosférica. Nesta unidade também são produzidos os resíduos de BO de petróleo.
Correntes	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Entrada	Descrição
Petróleo	 <i>Material Stream</i>	Temperatura: 25°C Pressão: 150 kPa Vazão mássica: 1000 t/h Composição Mássica: Tabela 3.5	Nesta corrente é simulada a quantidade de petróleo a ser refinado no, levando em consideração a composição química hipotética previamente estabelecida, bem como a capacidade média de refino.
Produtos refinados		Fração de vapor: 0,0 Pressão: 100 kPa	Aqui são gerados os produtos: GLP, gasolina, querosene, óleo e subprodutos.
BO de Petróleo		Fração de vapor: 0,0 Pressão: 100 kPa	Aqui é gerada BO de petróleo a ser gaseificada.

Para a simulação dos principais produtos da destilação do petróleo foram definidas 5 correntes mássicas (nomeadas de 2 até 6). Enquanto a os resíduos de BO de petróleo são simulados mediante a corrente 7, conforme se observa na Figura A1, enquanto a Tabela A2

apresenta o balanço de massa e energia do processo de produção de BO de petróleo simulado, considerando uma capacidade média de refino de petróleo de 1000 t/h.

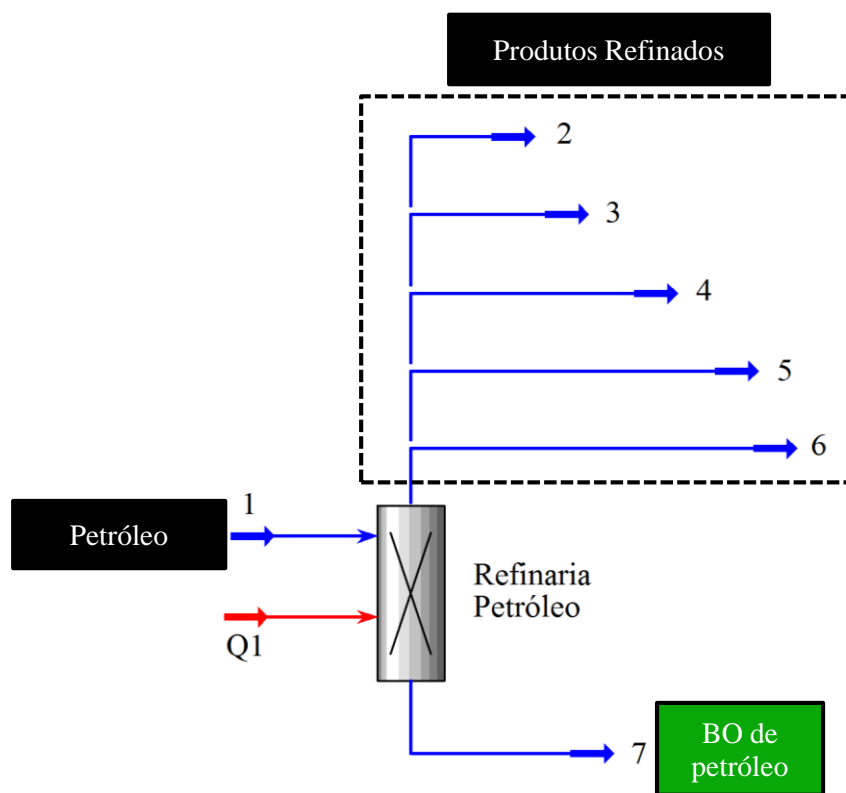


Figura A1 – Esquema da produção de resíduos de BO no Aspen HYSYS®

Tabela A2 – Balanço de massa e energia na produção de resíduos de BO

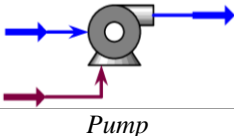
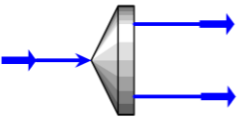
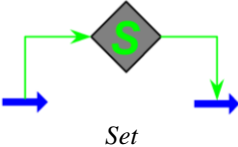
Nº	Nome da Corrente	Fração Vapor	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Taxa de Energia (kJ/h)
1	Petróleo	0,1	25,0	150,0	6.375,5	1.000.000	-2,05E+09
2	GLP	0,0	-42,3	100,0	1.358,4	59.900	-1,73E+08
3	Gasolina	0,0	125,2	100,0	2.004,7	229.000	-4,46E+08
4	Querosene	0,0	173,3	100,0	338,8	48.200	-8,43E+07
5	Óleo	0,0	284,8	100,0	2.305,3	521.400	-6,80E+08
6	Subprodutos	0,0	458,4	100,0	329,9	139.500	-8,29E+07
7	BO de Petróleo	0,0	86,3	100,0	38,4	2000	-7,67E+06
Q1	Consumo de energia Refino	-	-	-	-	-	5,74E+08 ^(a)

(a) Corresponde à taxa de energia térmica consumida para a destilação atmosférica do petróleo.

APÊNDICE B - Simulação do sistema de alimentação

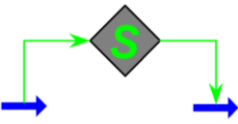

Uma vez que a BO de petróleo tem sido produzida (corrente 7) após refino do petróleo, o sistema de alimentação de BO ao reator de gaseificação é simulado mediante a seleção de uma bomba, considerando um consumo de energia elétrica (W1), posteriormente é selecionado um divisor de correntes, a fim de gerar as correntes da zona de oxidação e da zona de pirólise–gaseificação. A Tabela B1 mostra os principais parâmetros de operação e objetos do simulador Aspen HYSYS® adotados na modelagem da etapa tanto de alimentação de BO quanto dos agentes de gaseificação ao reator.

Tabela B1 – Descrição da simulação do bloco de alimentação de BO e agentes de gaseificação

Unidade de Operação	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Operação	Descrição
Bomba	 <i>Pump</i>	Pressão de descarga: 200 kPa Eficiência Isentrópica: 75%	Este equipamento permite a simulação do sistema de alimentação de resíduos de BO de petróleo e os requerimentos energéticos para o bombeamento de 2.000 kg/h de BO. Assumiu-se um gaseificador de baixa pressão (200 kPa) para a conversão termoquímica dos resíduos oleosos. Considerou-se uma bomba de baixa eficiência a fim de avaliar o cenário mais perto da realidade.
Divisor	 <i>Tee</i>	O multiplicador pode tomar valores entre: 0,0 – 1,0	Este objeto funciona com base razão ER selecionada para cada corrida ou configuração. O valor de ER é equivalente à fração de separação de correntes no divisor, conforme foi demonstrado no capítulo 3. O divisor permite geração de duas correntes mássicas de BO.
Operadores Lógicos	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Entrada	Descrição
Pressão - V	 <i>Set</i>	Valor do multiplicador (1,0)	Este operador lógico permite definir a pressão do vapor superaquecido no reator, tomando como valor de referência a pressão de descarga da bomba de BO.
Pressão - ar		Valor do multiplicador (1,0)	Este operador lógico permite definir a pressão do ar no reator, tomando como valor de referência a pressão de descarga da bomba de BO.

Continuação...

Tabela B1 – Descrição da simulação do bloco de alimentação de BO e agentes de gaseificação

Operadores Lógicos	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Entrada	Descrição
Razão Vapor/Borra (SB)	 Set	O multiplicador pode tomar valores entre: 0,3 – 1,3	Este operador permite estabelecer a vazão mássica de vapor superaquecido que será alimentado à zona de pirólise-gaseificação do reator, tomando como valor de referência a vazão mássica da BO alimentada ao gaseificador. A razão de SB leva em consideração também o conteúdo de umidade inicial da BO
Razão ar estequiométrico/BO (SB)		Valor do multiplicador (5,285) Este valor foi estabelecido a partir do balanço estequiométrico da BO no capítulo 3	Este operador lógico permite definir a quantidade de ar estequiométrico fornecido à zona de oxidação de BO, tomando como valor de referência a vazão mássica de BO a ser oxidada.
Correntes	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Entrada	Descrição
BO de petróleo pressurizada	 Material Stream	Pressão: 200 kPa	Nesta corrente é simulada a quantidade total de BO petróleo pressurizada que será alimentada ao processo de gaseificação.
BO de petróleo da zona de oxidação		Fração de separação: 0,0 – 1,0 Este valor é equivalente à razão ER	Nesta corrente é simulada a quantidade de BO de petróleo destinada ao processo de combustão, a fim de fornecer a energia térmica requerida na etapas subsequentes de gaseificação.
BO de petróleo da zona de pirólise-gaseificação		Fração de separação residual é calculada por diferença	Nesta corrente é simulada a quantidade de BO de petróleo fornecida na zona de pirólise-gaseificação, visando a obtenção do gás de síntese.
Vapor superaquecido		Temperatura: 150°C Composição mássica: 100% água	Esta corrente simula a quantidade de vapor superaquecido fornecido ao reator na zona de pirólise-gaseificação, com o intuito de favorecer as reações de gaseificação e reforma de hidrocarbonetos, principalmente
ar atmosférico		Temperatura: 25°C Composição molar: 21% Oxigênio 79% Nitrogênio	Esta corrente simula a quantidade de ar estequiométrico requerido para a combustão da BO de petróleo na zona de oxidação do gaseificador.

A Figura B1, mostra o esquema de simulação no Aspen HYSYS® para o sistema de alimentação da BO de petróleo e os respectivos agentes de gaseificação, enquanto a Tabela B2 apresenta o balanço de massa e energia associado a este processo.

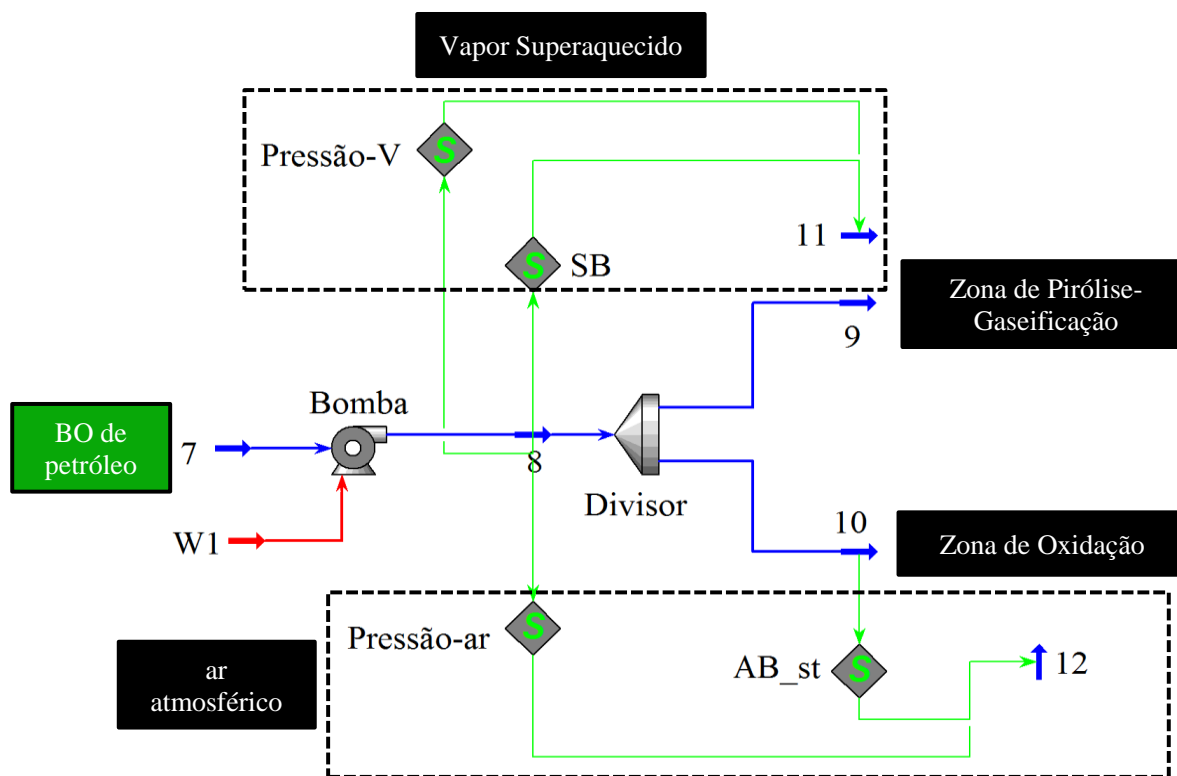


Figura B1 – Esquema da alimentação da BO e agentes de gaseificação no Aspen HYSYS®

Tabela A2 – Balanço de massa e energia no bloco de alimentação de resíduos de BO

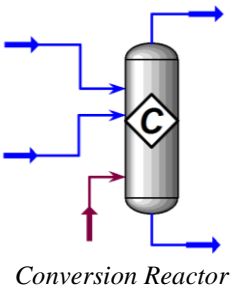
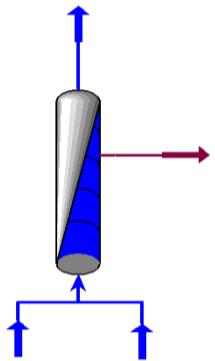
Nº	Nome da Corrente	Fração Vapor	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Taxa de Energia (kJ/h)
7	BO de petróleo	0,0	86,3	100,0	38,4	2000,0	-7,67E+06
8	BO pressurizada	0,0	86,4	200,0	38,4	2000,0	-7,67E+06
9	BO gaseificada	0,0	86,4	200,0	26,9	1400,0	-5,37E+06
10	BO oxidada	0,0	86,4	200,0	11,5	600,0	-2,30E+06
11	Vapor superaquecido	1,0	150,0	200,0	33,3	600,0	-7,92E+06
12	ar atmosférico	1,0	25,0	200,0	109,9	3171,0	-1,78E+03
W1	Consumo de energia na bomba	-	-	-	-	-	272,4 ^(a)

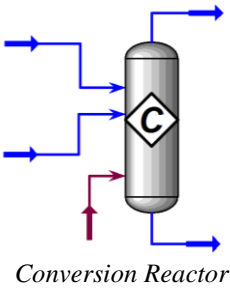
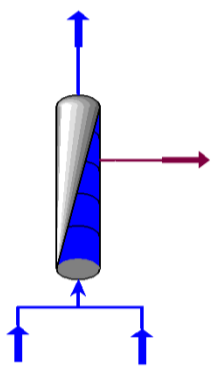
(a) Corresponde à taxa de energia elétrica consumida pela bomba de resíduos de BO de petróleo.

APÊNDICE C - Simulação do gaseificador de BO

Uma vez que a BO de petróleo tem sido alimentada ao reator, o processo de gaseificação toma lugar em quatro etapas ou zonas de gaseificação definidas: oxidação, pirólise-gaseificação, gaseificação do *char* e finalmente a redução. Para simulação deste bloco, a Tabela C1 mostra os principais parâmetros de operação e objetos do simulador Aspen HYSYS® selecionados na abordagem do gaseificador de BO de petróleo.

Tabela C1 – Descrição da simulação do gaseificador de BO de petróleo

Unidade de Operação	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Operação	Descrição
Zona de Oxidação	 Conversion Reactor	<p>Conjunto de Reações Químicas de Oxidação (Oxidação parcial 90%)</p> <p>Fornecimento de ar estequiométrico 5,285 kg ar/kg BO</p> <p>Queda de pressão: 25 kPa (recomendado [88])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação da zona de oxidação de BO, onde o calor de combustão é liberado pela conversão dos resíduos oleosos, sob condições de: 25°C de temperatura e pressão do reator.</p> <p>Este reator tem duas entradas (ar e BO) e duas saídas que corresponde aos gases de combustão (no topo do reator) e resíduos sólidos (no fundo do reator). Esta duas correntes junto com a corrente da zona de pirólise são misturadas e conectadas à zona de gaseificação do <i>Char</i>. O reator apresenta também uma saia de calor (Q2), que representa a taxa de calor de combustão. Com relação ao volume do reator, este foi desconsiderado durante a simulação, porquanto este não interfere no desempenho das reações de conversão explícita.</p>
Zona de Pirólise-Gaseificação	 Plug Flow Reactor	<p>Conjunto de Reações Químicas de <i>cracking</i> térmico e reforma de CxHy (Cinética Química)</p> <p>Queda de pressão: 25 kPa (recomendado [88])</p> <p>Volume reator: 15,0 m³ (adaptado de [155])</p> <p>Comprimento: 6,0 m Diâmetro: 1,8 m</p>	<p>Este equipamento permite a simulação da zona de pirólise-gaseificação, onde é consumido o calor de combustão liberado na zona de oxidação, a fim de garantir o desenvolvimento das reações endotérmicas de <i>cracking</i> térmico e reforma de CxHy.</p> <p>Este reator de fluxo pistonado tem duas entradas (vapor e BO) e uma única saída correspondente ao gás de síntese produzido. O volume do reator foi levado em consideração, a fim de garantir uma conversão adequada dos resíduos de BO em gás.</p>

<p>Zona de Gaseificação do Char</p>	 <p><i>Conversion Reactor</i></p>	<p>Conjunto de Reações Químicas Heterógenas Fase sólido/gás (Conversão total 100%)</p> <p>Queda de pressão: 0,0 kPa</p> <p>(A queda de pressão do gaseificador já foi considerada nas etapas anteriores)</p>	<p>Este equipamento permite a simulação da zona de gaseificação do char. Assumiu-se uma operação adiabática, porquanto não existe transferência de calor nesta região do gaseificador.</p> <p>Este reator tem três entradas (sólidos da combustão, gases de combustão e voláteis/gases da zona de pirólise-gaseificação). Também tem duas saídas que corresponde aos gases após decomposição do char (no topo do reator) e cinzas (no fundo do reator). O volume do reator foi desconsiderado durante a simulação, porquanto este não interfere no desempenho das reações de conversão explícita.</p>
<p>Zona de Redução</p>	 <p><i>Plug Flow Reactor</i></p>	<p>Conjunto de Reações Químicas Homogêneas</p> <p>Reforma de metano com vapor e Shift (Cinética Química)</p> <p>Queda de pressão: 25 kPa (recomendado [88])</p> <p>Volume reator: 15,0 m³ (adaptado de [155])</p> <p>Comprimento: 6,0 m Diâmetro: 1,8 m</p>	<p>Este equipamento permite a simulação da zona de redução (reações na fase gás/gás). Assumiu-se uma operação adiabática, porquanto não existe transferência de calor nesta região do gaseificador, portanto a energia requerida nesta região do gaseificador é fornecida pelas correntes mássicas que reagem.</p> <p>Este reator, denominado de fluxo pistonado, permite levar em consideração a cinética química de reação das espécies presentes na fase gasosa. Apresenta uma única entrada procedente dos gases da conversão do char. Da mesma forma, apresenta uma única saída, que se refere ao gás de síntese produzido. Finalmente, o volume do reator corresponde ao mesmo volume adotado na zona de pirólise-gaseificação.</p>

A Figura C1, mostra o esquema de simulação no Aspen HYSYS® para o reator de gaseificação de resíduos de BO de petróleo, enquanto a Tabela C2 apresenta o balanço de massa e energia associado a este bloco. Um esquema integrado do processo de gaseificação de resíduos de BO de petróleo simulado no Aspen HYSYS®, se pode observar na figura C2.

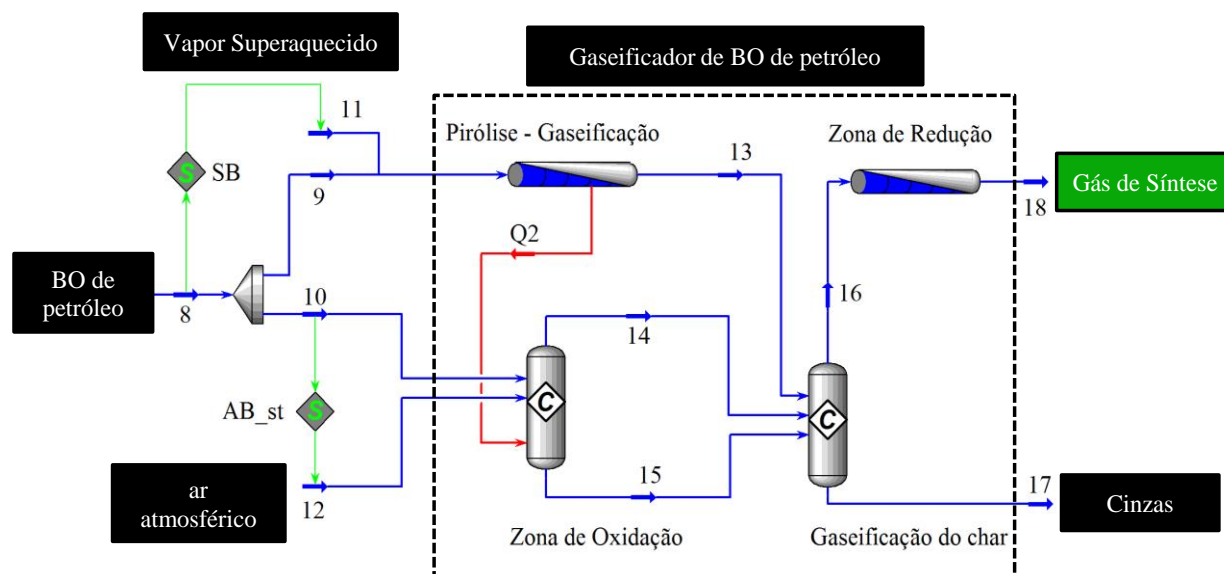


Figura C1 – Esquema do gaseificador de BO de petróleo no Aspen HYSYS®

Tabela C2 – Balanço de massa e energia no gaseificador de BO petróleo

Nº	Nome da Corrente	Fração Vapor	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Taxa de Energia (kJ/h)
8	BO pressurizada	0,0	86,4	200	38,4	2.000	-7,67E+06
9	BO gaseificada	0,0	86,4	200	26,9	1.400	-5,37E+06
10	BO oxidada	0,0	86,4	200	11,5	600	-2,30E+06
11	Vapor superaquecido	1,0	150,0	200	33,3	600	-7,92E+06
12	ar atmosférico	1,0	25,0	200	109,9	3.171	-1,78E+03
13	Decomposição	0,7	1.361	175	117,2	2.000	-5,99E+06
14	Gases de Combustão	1,0	25 ^(b)	175	120,3	3.376	-3,75E+06
15	Sólidos de Combustão	0,0	25 ^(b)	175	18,8	395	-5,65E+06
16	Gases da Gaseificação do Char	1,0	364	175	238	5.426	-1,42E+07
17	Cinzas	0,0	364	175	10	345	5,14E+05
18	Gás de Síntese	1,0	464	150	238	5.426	-1,42E+07
Q2	Taxa de calor de combustão	-	-	-	-	-	-7,1E+06 ^(a)

(a) Corresponde à taxa de calor de combustão liberado nas reações de oxidação, e posteriormente consumido na zona de pirólise-gaseificação pelas reações endotérmicas de *cracking* térmico e reforma de hidrocarbonetos.

(b) Corresponde à temperatura padrão, na qual é avaliado o calor da reação de combustão para todos os compostos de hidrocarbonetos presentes na BO de petróleo.

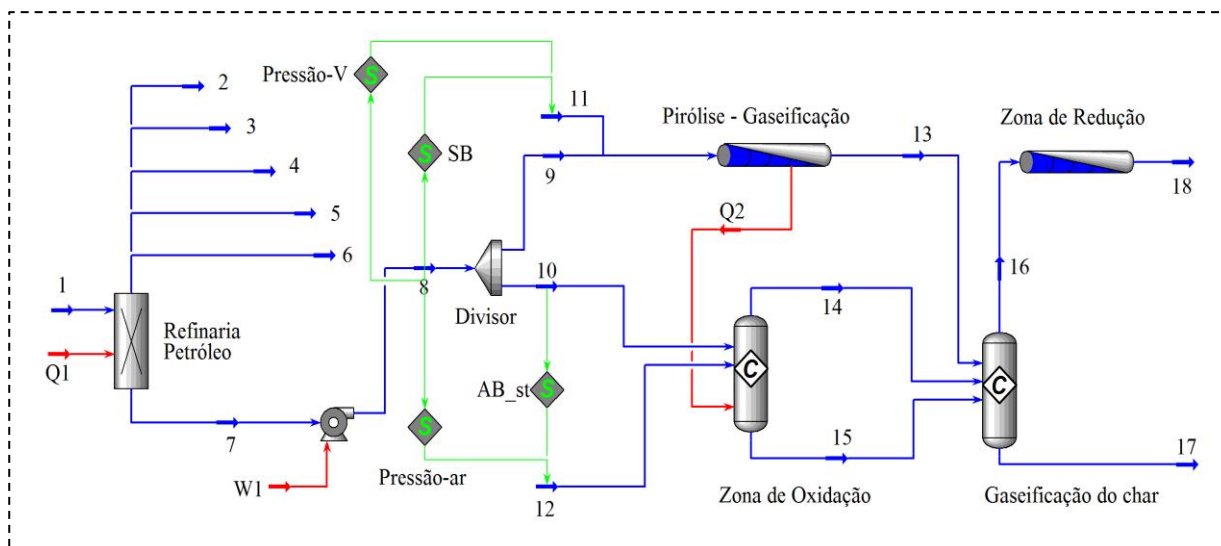
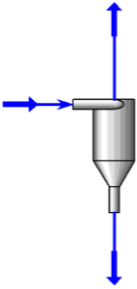
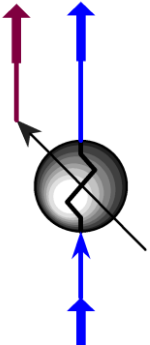


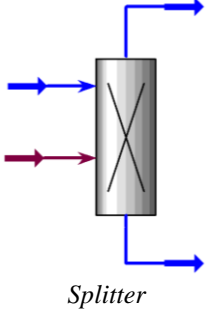
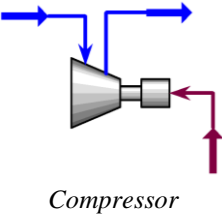
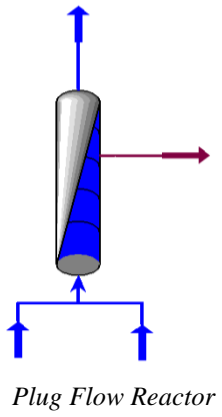
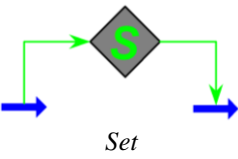
Figura C2 – Esquema integrado da gaseificação de BO de petróleo no Aspen HYSYS®

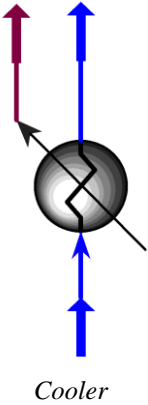
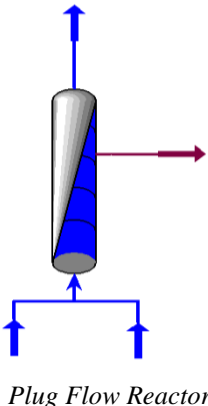

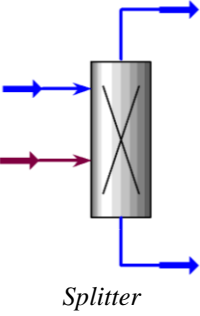
APÊNDICE D - Simulação da reforma do gás de síntese

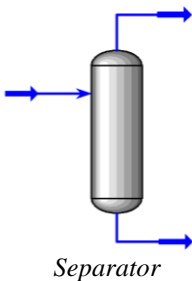
Uma vez que o gás de síntese derivado da conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo tem sido produzido, passa por um processo de limpeza e reforma com vapor do metano e monóxido de carbono presente, a fim de obter uma corrente rica em hidrogênio. Posteriormente, o hidrogênio é separado e destinado ao processo de hidrotratamento de óleo diesel de alto teor de enxofre. Assim, a Tabela D1 mostra os principais parâmetros de operação e objetos do simulador Aspen HYSYS® selecionados na abordagem deste processo em particular.

Tabela D1 – Descrição da simulação do reforma do gás de síntese.

Unidade de Operação	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Operação	Descrição
Separação de Sólidos	 <p><i>Cyclone</i></p>	<p>Eficiência: 98% Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [106], [107], [108])</p> <p>Componente sólido separado: Carbono</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de separação de partículas sólidas presentes no gás de síntese. Nesta etapa, inclui-se as cinzas derivadas da gaseificação de BO de petróleo. Considerou-se desprezível a mudança de temperatura do gás durante a separação (temperatura constante).</p> <p>Este equipamento tem uma entrada (Gás de síntese) e duas saídas que corresponde aos gases livre de sólidos e os resíduos sólidos separados.</p>
Resfriamento do Gás de Síntese	 <p><i>Cooler</i></p>	<p>Temperatura final de resfriamento: 50°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [106], [107], [108])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento do gás de síntese livre de partículas sólidas até uma temperatura de 50°C. O equipamento apresenta uma entrada (gás quente) e uma saída correspondente ao gás resfriado. Da mesma forma, é definida uma corrente energética de saída (Q3), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.</p>

Limpeza do Gás de Síntese		<p>Temperatura de saída: 50°C</p> <p>Pressão de saída: 100 kPa</p> <p>(Ref. [106], [107], [108])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de limpeza do gás de síntese. Apresenta uma corrente de entrada (referente ao gás a ser tratado) e duas correntes de saída: (i) Gás limpo e (ii) Compostos poluentes na fase gasosa (hidrocarbonetos pesados) e umidade. Considerou-se, a operação do sistema de limpeza a pressão atmosférica. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W2), a qual corresponde ao consumo de energia elétrica no sistema de limpeza de poluentes gasosos.</p>
Compressão do Gás de Síntese		<p>Pressão: 1.500 kPa</p> <p>Eficiência Isentrópica: 75%</p> <p>(Ref. [82], [109])</p>	<p>Para simulação desta etapa foi selecionado um compressor recíproco, o qual permite uma alta compressão do gás de síntese limpo, a fim de garantir a pressão da reação de reforma. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W3), a qual corresponde ao consumo de energia elétrica do compressor.</p>
Reforma com vapor do CH ₄		<p>Modelo de Reação: Equação cinética - Reforma do metano</p> <p>Temperatura de Reforma: 600°C</p> <p>(Ref. [82], [110])</p> <p>Queda de pressão: 25 kPa (Ref. [88])</p> <p>Volume reator: 10,6 m³ (adaptado de [155])</p> <p>Comprimento: 6,0 m</p> <p>Diâmetro: 1,5 m</p>	<p>Para a simulação do processo de reforma de metano foi selecionado um reator de fluxo pistonado isotérmico, o qual permita a incorporação de uma corrente energética (Q4), a fim de garantir o fluxo de energia requerido pela reação endotérmica de reforma.</p> <p>O volume do reator foi considerado o suficientemente maior (10,6 m³) para garantir uma conversão adequada do metano.</p>
Razão Vapor/Gás (SG)		<p>O multiplicador pode tomar valores entre: 0,0 – 1,0</p> <p>Vapor Superaquecido (1.500 kPa e 250°C)</p> <p>(Ref. [82],[109])</p>	<p>Este operador permite estabelecer a vazão mássica de vapor superaquecido que será alimentado ao reator de reforma do metano, previamente descrito, tomando como valor de referência a vazão mássica de gás de síntese limpo e comprimido.</p>

Resfriamento do Gás Reformado	 <i>Cooler</i>	Temperatura final de resfriamento: 350°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [81],[110])	Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento do gás reformado até uma temperatura de 350°C. O equipamento apresenta uma entrada (gás quente reformado 600°C) e uma única saída, a qual corresponde ao gás resfriado. Isto como o objetivo de favorecer a reação de Shift no processo seguinte. Da mesma forma, é definida uma corrente energética de saída (Q5), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.
Reforma com vapor do CO Reator de Shift	 <i>Plug Flow Reactor</i>	Modelo de Reação: Equação cinética - Shift Temperatura de Reforma: 250°C (Ref. [81],[110]) Queda de pressão: 25 kPa (Ref. [88]) Volume reator: 10,6 m ³ (adaptado de [155]) Comprimento: 6,0 m Diâmetro: 1,5 m	Para a simulação do processo de reforma de monóxido de carbono foi selecionado um reator de fluxo pistonado isotérmico, o qual permita a incorporação de uma corrente energética (Q6), a fim de garantir a troca de calor com o médio externo. Isto considerando a natureza exotérmica da reação de Shift. Com relação ao volume do reator foi considerado o suficientemente maior, a fim de garantir uma conversão adequada do CO. Neste caso o reator somente tem uma única entrada e saída de massa.
Expansão do Gás Rico em H ₂	 <i>Valve</i>	Pressão expansão: 125 kPa (Ref. [88])	Este equipamento permite a expansão do gás rico em hidrogênio após o processo de reforma a temperatura constante, sendo que a pressão do gás deve ser reduzida até 125 kPa. Isto, considerando que o separador de membranas para obtenção de H ₂ pura requer uma pressão de operação próxima à atmosfera.
Separação de Hidrogênio	 <i>Splitter</i>	Temperatura de saída: 50°C Pressão de saída: 100 kPa (Ref. [106], [107], [108])	Este equipamento permite a simulação do processo de separação de hidrogênio. O separador apresenta uma corrente de entrada (gás quente derivado da expansão) e duas correntes de saída: (i) Hidrogênio limpo e (ii) Mistura de gases e vapores residuais. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W4), a qual indica a demanda de energia elétrica no separador.

Separação de Gases Residuais e Condensados	 <p style="text-align: center;">Separator</p>	Temperatura operação: 25°C Pressão de saída: 100 kPa (Ref. [88])	Este equipamento permite a simulação do processo de separação de gases residuais e efluentes. Deste modo, o separador <i>flash</i> gera uma corrente de emissões associadas a compostos gasosos não condensáveis como: CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , C _x H _y . Enquanto os efluentes correspondem aos condensados de vapor de água, principalmente.
--	--	--	--

A Figura D1, mostra o esquema de simulação no Aspen HYSYS® para o processo de reforma do gás de síntese, enquanto a Tabela D2 apresenta o balanço de massa e energia associado a este processo.

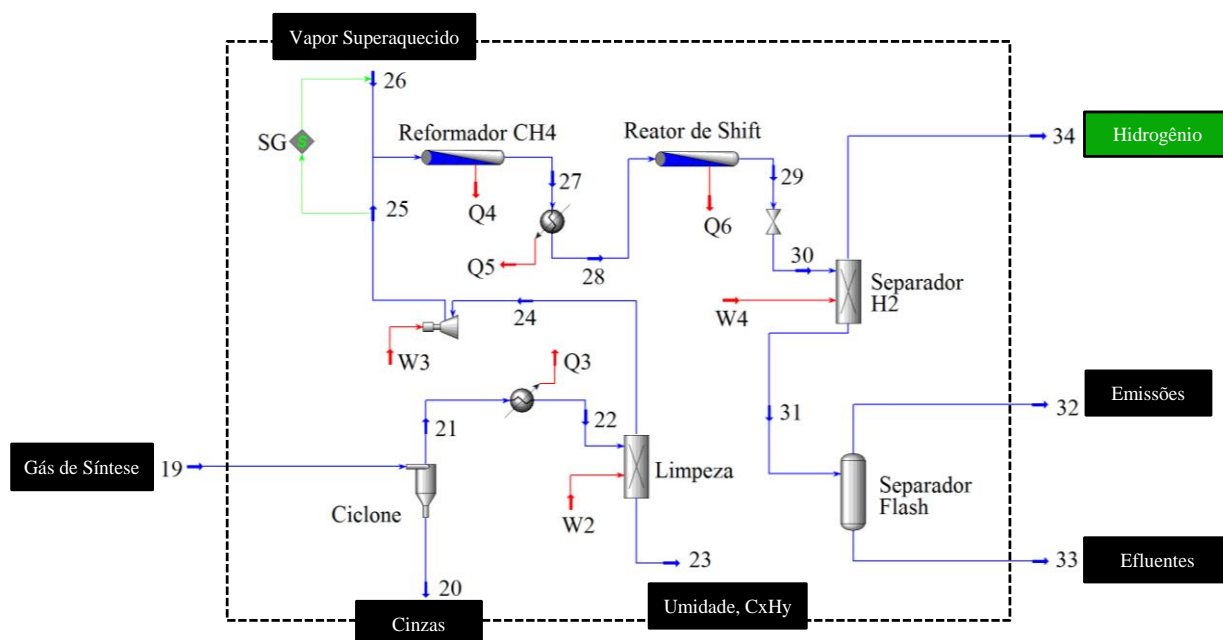


Figura D1 - Esquema do processo de reforma do gás de síntese no Aspen HYSYS®

Tabela D2 - Balanço de massa e energia da reforma do gás de síntese.


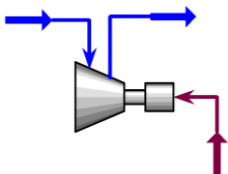
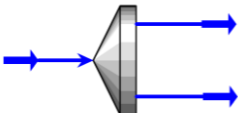
Nº	Nome	Fração de Vapor (-)	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Taxa de Energia (kJ/h)
19	Gás de Síntese	1,0	526,0	150,0	251,4	5771,0	-1,55E+07
20	Cinzas	0,0	526,0	150,0	10,6	342,5	-2,18E+06
21	Gás sem sólidos	1,0	526,0	150,0	240,9	5428,5	-1,33E+07
22	Gás resfriado	1,0	50,0	145,0	240,9	5428,5	-1,72E+07
23	Umidade - CxHy	0,0	50,0	100,0	7,6	230,5	-1,83E+06
24	Gás limpo	1,0	50,0	100,0	233,2	5198,0	-1,57E+07
25	Gás pressurizado	1,0	479,7	1500,0	233,2	5198,0	-1,24E+07
26	Vapor superaquecido	1,0	250,0	1500,0	101,0	1819,3	-2,37E+07
27	Gás reformado	1,0	600,0	1475,0	365,7	7017,3	-3,12E+07
28	Gás reformado frio	1,0	350,0	1470,0	365,7	7017,3	-3,43E+07
29	Gás reforma Shift	1,0	250,0	1445,0	365,8	7017,3	-3,67E+07
30	Gás expandido	1,0	249,2	125,0	365,8	7017,3	-3,67E+07
31	Gases - Vapor	0,9	25,0	100,0	204,7	6692,6	-4,04E+07
32	Emissões	1,0	25,0	100,0	181,5	6274,5	-3,38E+07
33	Efluentes	0,0	25,0	100,0	23,2	418,1	-6,63E+06
34	Hidrogênio	1,0	25,0	100,0	161,1	324,7	2,62E+02
Q3	Taxa de calor rejeitado	-	-	-	-	-	3,92E+06
Q4	Taxa de calor de reforma CH ₄	-	-	-	-	-	-4,95E+06
Q5	Taxa de calor rejeitado	-	-	-	-	-	3,18E+06
Q6	Taxa de calor de reforma CO	-	-	-	-	-	2,39E+06
W2	Taxa de energia limpeza	-	-	-	-	-	-3,00E+05
W3	Taxa de energia compressão	-	-	-	-	-	3,30E+06
W4	Taxa de energia do separador	-	-	-	-	-	-3,67E+06

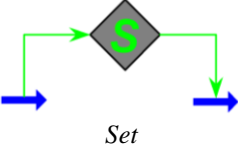
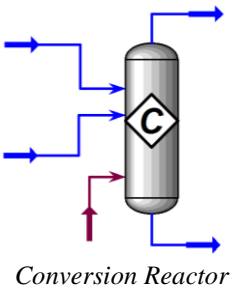
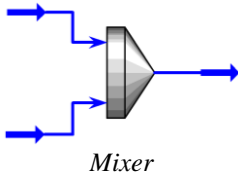
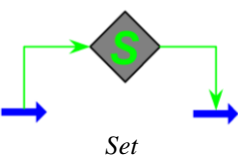
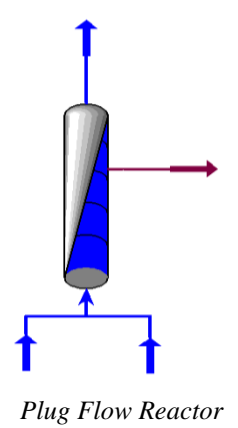
Nota: Considerando uma capacidade de gaseificação de 2.000 kg BO/h.

APÊNDICE E - Simulação da reforma do gás natural

Neste item é apresentada a simulação de reforma do gás natural para a obtenção de hidrogênio convencional. Inicialmente o gás é comprimido, posteriormente uma parcela é direcionada ao processo de combustão, enquanto a outra é utilizada no processo de reforma para produção de hidrogênio. Posteriormente, o hidrogênio é separado e destinado ao processo de hidrotratamento de óleo diesel de alto teor de enxofre. Assim, a Tabela E1 mostra os principais parâmetros de operação e objetos do simulador Aspen HYSYS® selecionados na abordagem deste processo em particular.

Tabela E1 – Descrição da simulação da reforma do gás natural.

Unidade de Operação	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Operação	Descrição
Gás natural e ar atmosférico	 <i>Material Stream</i>	Temperatura: 25°C Pressão: 100 kPa (Ref. [112])	Este corrente de material permite simular a vazão mássica tanto de gás natural para o processo de reforma, quanto de ar atmosférico requerido na combustão estequiométrica do gás natural.
Compressão do Gás Natural	 <i>Compressor</i>	Pressão: 1.500 kPa Eficiência Isentrópica: 75% (Ref. [82], [109])	Para simulação desta etapa foi selecionado um compressor recíproco, o qual permite uma alta compressão do gás de natural, a fim de garantir a pressão da reação de reforma. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W5), a qual corresponde ao consumo de energia elétrica do compressor.
Divisor de Gás Natural	 <i>Tee</i>	Gás natural para combustão: 25% Gás natural para reforma: 75% (Ref. [109], [112])	Este objeto permite dividir o gás natural em duas correntes. Uma delas representa o gás natural destinado ao processo de combustão, com o objetivo de gerar a energia térmica requerida no processo de reforma catalítica. Enquanto a outra corrente corresponde ao gás natural a ser reformado.

Razão ar/Gás Natural (AGN)		O multiplicador equivalente a: 17,2 kg ar/kg gás natural	Este operador permite estabelecer a vazão mássica de ar estequiométrico requerido para a combustão completa do gás natural destinado ao processo de oxidação, sendo o metano o principal componente.
Combustão do Gás Natural		Modelo de Reação: Equação estequiométrica (Conversão total 100%) Neste tipo de reatores o volume de reação é desprezível	Este equipamento permite a simulação da oxidação total do gás natural a fim de obter a energia térmica requerida no processo de reforma. Desta forma é adicionada uma corrente energética (Q7). Este reator tem duas entradas (ar e gás natural) e duas correntes de saída, as quais correspondem ao vapor de água (condensado), enquanto a outra refere-se aos gases de combustão não condensáveis.
Misturador de Vapor e Gás Natural		Vapor superaquecido Gás natural para reforma (Ref. [109], [112])	Este objeto permite misturar duas correntes. Uma delas refere-se ao gás natural destinado ao processo de reforma catalítica. Enquanto a outra corrente corresponde ao vapor superaquecido requerido no processo de reforma.
Razão Vapor/Gás Natural (SGN)		O multiplicador equivalente a: 2,5 kg vapor/kg gás natural Vapor Superaquecido (1.500 kPa e 250°C) (Ref. [109], [112].)	Este operador permite estabelecer a vazão mássica de vapor superaquecido que será alimentado ao reator de reforma do metano, previamente descrito, tomando como valor de referência a vazão mássica de gás de natural a ser reformado.
Reforma com vapor do CH ₄		Modelo de Reação: Equação cinética - Reforma do metano (Ref. [114]) Queda de pressão: 25 kPa (Ref. [88]) Volume reator: 18,9 m ³ (adaptado de [155]) Comprimento: 6,0 m Diâmetro: 2,0 m	Para a simulação do processo de reforma de metano foi selecionado um reator de fluxo pistonado adiabático, o qual permita a incorporação da corrente energia termia produzida na etapa de combustão (Q7). O volume do reator foi considerado o suficientemente maior (18,9 m ³) para garantir uma conversão adequada do metano.

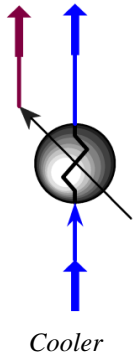
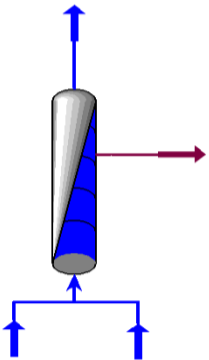

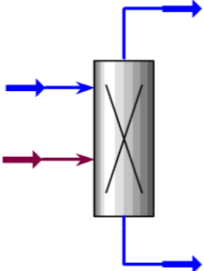
Resfriamento do Gás Reformado	 <i>Cooler</i>	Temperatura final de resfriamento: 350°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [112],[114])	Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento do gás reformado até uma temperatura de 350°C. O equipamento apresenta uma entrada (gás quente reformado 600°C) e uma única saída, a qual corresponde ao gás resfriado. Isto como o objetivo de favorecer a reação de Shift no processo seguinte. Da mesma forma, é definida uma corrente energética de saída (Q8), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.
Reforma com vapor do CO Reator de Shift	 <i>Plug Flow Reactor</i>	Modelo de Reação: Equação cinética de Shift Temperatura de Reforma: 250°C (Ref. [109], [114].) Queda de pressão: 25 kPa (Ref. [88]) Volume reator: 18,9 m ³ (adaptado de [155]) Comprimento: 6,0 m Diâmetro: 2,0 m	Para a simulação do processo de reforma de monóxido de carbono foi selecionado um reator de fluxo pistonado isotérmico, o qual permita a incorporação de uma corrente energética (Q9), a fim de garantir a troca de calor com o médio externo. Isto considerando a natureza exotérmica da reação de Shift. Com relação ao volume do reator foi considerado o suficientemente maior, a fim de garantir uma conversão adequada do CO. Neste caso o reator somente tem uma única entrada e saída de massa.
Expansão do Gás Rico em H ₂	 <i>Valve</i>	Pressão expansão: 200 kPa (Ref. [113])	Este equipamento permite a expansão do gás rico em hidrogênio após o processo de reforma a temperatura constante, sendo que a pressão do gás deve ser reduzida até 200 kPa antes do processo de separação no sistema de membranas seletivas de tipo metálico/cerâmico.
Separação de Hidrogênio com Membranas	 <i>Splitter</i>	Temperatura de saída: 25°C Pressão de saída: 100 kPa (Ref. [106], [107], [108])	Este equipamento permite a simulação do processo de separação de hidrogênio. O separador apresenta uma corrente de entrada (gás quente derivado da expansão) e duas correntes de saída: (i) Hidrogênio puro e (ii) Mistura de gases e vapores residuais. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W6), a qual indica a demanda de energia elétrica no separador.

Tabela E2 - Balanço de massa e energia da reforma do gás de natural.

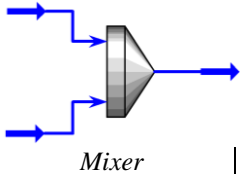
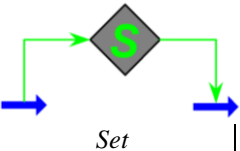
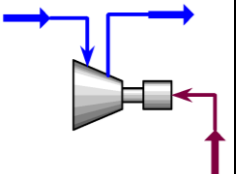
Nº	Nome	Fração de Vapor (-)	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Taxa de Energia (kJ/h)
35	Gás Natural	1,0	25,0	100,0	252,4	4050,0	-1,89E+07
36	Gás Natural Comprimido	1,0	307,3	1500,0	252,4	4050,0	-1,59E+07
37	Gás para Combustão	1,0	307,3	1500,0	63,1	1012,5	-3,97E+06
38	ar atmosférico	1,0	25,0	1500,0	603,6	17415,0	-7,19E+04
39	Vapor de combustão	0,0	25,0	1500,0	124,8	2249,3	-3,57E+07
40	Gases de combustão	1,0	25,0	1500,0	541,9	16178,0	-2,53E+07
41	Gás para Reforma	1,0	307,3	1500,0	189,3	3037,5	-1,19E+07
42	Vapor superaquecido	1,0	250,0	1500,0	421,5	7593,8	-9,89E+07
43	Mistura ar/vapor	1,0	268,8	1500,0	610,9	10631,3	-1,11E+08
44	Gás reformado	1,0	818,1	1475,0	989,0	10631,4	-5,39E+07
45	Gás resfriado	1,0	350,0	1470,0	989,0	10631,4	-6,93E+07
46	Gás reforma Shift	1,0	250,0	1445,0	989,0	10631,4	-7,70E+07
47	Gás expandido	1,0	250,2	200,0	989,0	10631,4	-7,70E+07
48	Gases residuais	0,8	25,0	100,0	257,3	9156,3	-8,66E+07
49	Efluentes	0,0	25,0	100,0	61,6	1109,4	-1,76E+07
50	Emissões	1,0	25,0	100,0	195,8	8046,9	-6,91E+07
51	Hidrogênio Convencional	1,0	25,0	100,0	731,7	1475,1	1,19E+03
Q7	Taxa de calor de reforma do metano	-	-	-	-	-	-5,69E+07
Q8	Taxa de calor rejeitado	-	-	-	-	-	1,54E+07
Q9	Taxa de calor de reforma CO	-	-	-	-	-	7,64E+06
W5	Taxa de energia compressão	-	-	-	-	-	3,05E+06
W6	Taxa de energia separador	-	-	-	-	-	-9,67E+06

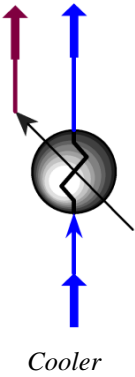
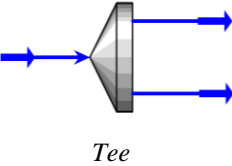
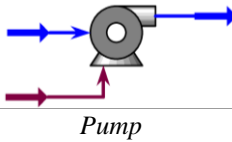
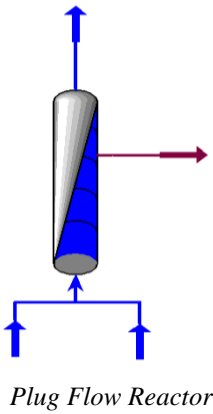
Nota: Considerando uma capacidade de gaseificação de 2.000 kg BO/h.

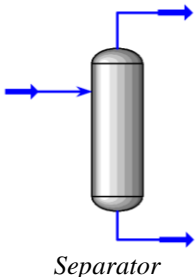
APÊNDICE F - Simulação do hidrotratamento de óleo diesel

Uma vez que tanto o hidrogênio derivado da conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo quanto o hidrogênio convencional tem sido produzidos, estes são misturados e destinados ao reator de hidrotratamento de óleo diesel. Assim, a Tabela F1 mostra os principais parâmetros de operação e objetos do simulador Aspen HYSYS® selecionados na abordagem deste processo.

Tabela F1 - Descrição da simulação do processo de hidrotratamento de óleo diesel

Unidade de Operação	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Operação	Descrição
Misturador de Hidrogênio	 <i>Mixer</i>	Hidrogênio Convencional Hidrogênio da Gaseificação	Este objeto permite misturar duas correntes. Hidrogênio derivado da reforma do gás natural, produzido mediante tecnologias convencionais e hidrogênio procedente da gaseificação da BO de petróleo.
Razão H_2 /Óleo Diesel	 <i>Set</i>	O multiplicador equivalente a: 0,00325 $kg H_2 / kg \text{ Óleo Diesel}$ (Ref. [89])	Este operador permite estabelecer a vazão mássica de hidrogênio total requerido no processo de hidrodessulfurização de óleo diesel procedente da refinaria de petróleo. A quantidade de hidrogênio necessária para o processo de hidrodessulfurização de óleo diesel dependerá da qualidade final do diesel tratado. Para este caso em particular assumiu-se a produção de óleo diesel de baixo enxofre, com uma concentração final de enxofre de 50 ppm, aproximadamente.
Compressão do Gás Natural	 <i>Compressor</i>	Pressão: 3.000 kPa Eficiência Isentrópica: 75% (Ref. [89])	Para simulação desta etapa foi selecionado um compressor recíproco, o qual permite uma alta compressão da mistura de hidrogênio, a fim de garantir a pressão da reação de hidrodessulfurização. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W7), a qual corresponde ao consumo de energia elétrica do compressor.

Resfriamento da Mistura de Hidrogênio		<p>Temperatura final de resfriamento: 350°C</p> <p>Queda de pressão: 5 kPa</p> <p>(Ref. [89])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento da mistura de hidrogênio até uma temperatura de 350°C. O equipamento apresenta uma entrada (gás quente procedente da compressão) e uma única saída, a qual corresponde ao gás resfriado. Isto como o objetivo de favorecer a reação de hidrodesulfurização. Da mesma forma, é definida uma corrente energética de saída (Q10), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.</p>
Divisor Óleo Diesel e Combustível		<p>Óleo combustível: 25%</p> <p>Óleo diesel: 75%</p>	<p>Este objeto permite dividir o óleo derivado do refino de petróleo em duas correntes. Uma delas representa o óleo combustível. Enquanto a outra corrente corresponde ao óleo diesel de alto enxofre que será enviada ao hidrotratamento.</p>
Bomba de Óleo Diesel		<p>Pressão de descarga: 3.000 kPa</p> <p>Eficiência Isentrópica: 75%</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do sistema de alimentação de óleo diesel de alto teor de enxofre (5.000 ppm S) ao reator de hidrodesulfurização, bem como a estimação dos requerimentos energéticos associados, os quais são avaliados mediante a incorporação de uma corrente energética (W8).</p>
Reator de Hidrodesulfurização		<p>Modelo de Reação: Equação cinética - Hidrodesulfurização de óleo diesel</p> <p>(Ref. [89])</p> <p>Queda de pressão: 25 kPa (Ref. [88])</p> <p>Volume reator: 7,07 m³ (adaptado de [155])</p> <p>Comprimento: 4,0 m Diâmetro: 1,50 m</p>	<p>Para a simulação do processo de hidrotratamento de óleo diesel foi selecionado um reator de fluxo pistonado isotérmico, a fim de garantir uma baixa temperatura de reação, que favoreça o equilíbrio químico da reação de hidrodesulfurização (reação exotérmica). Para isto, é adicionada uma corrente energia de saída do reator (Q11), com o intuito de manter a temperatura constante no reator.</p> <p>O volume do reator foi considerado o suficientemente maior (7,07 m³) para garantir uma conversão adequada dos compostos de enxofre.</p>

Separação de Gases e Óleo Diesel Tratado		Temperatura operação: 25°C Pressão de saída: 100 kPa (Ref. [88])	Este equipamento permite a simulação do processo de separação de gases residuais e o produto final de Óleo Diesel tratado (50 ppm S). Adicionalmente foi considerada uma corrente energética neste etapa de separação (Q12).
--	---	---	--

A Figura F1, mostra o esquema de simulação no Aspen HYSYS® para o processo de hidrodesulfurização de óleo diesel, enquanto a Tabela F2 apresenta o balanço de massa e energia associado a este bloco. Finalmente a Figura F2 mostra o sistema integrado da gaseificação de BO de petróleo, produção de hidrogênio a partir do gás de síntese da conversão da BO e do gás natural, bem como o processo de hidrodesulfurização do óleo diesel de alto teor de enxofre.

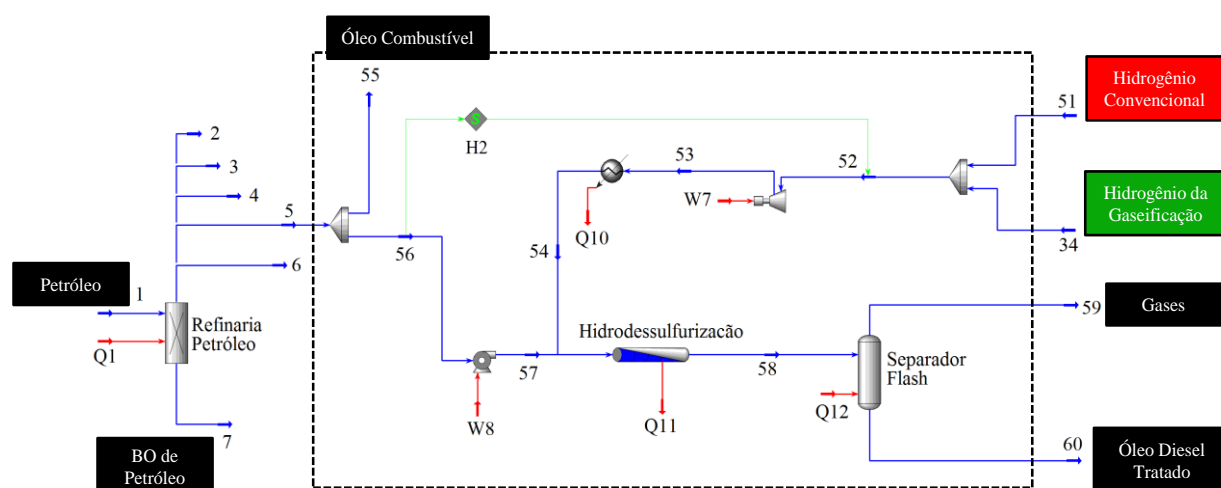


Figura F1 - Esquema do processo de hidrotratamento de óleo diesel no Aspen HYSYS®

Tabela F2 - Balanço de massa e energia do processo de hidrotratamento.

Nº	Nome	Fração de Vapor (-)	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Taxa de Energia (kJ/h)
1	Petróleo	0,1	25,0	150,0	6375,5	1000000,0	- 2,05E+09
2	GLP	0,0	-42,3	100,0	1358,4	59900,0	- 1,73E+08
3	Gasolina	0,0	125,2	100,0	2004,7	229000,0	- 4,46E+08
4	Querosene	0,0	173,3	100,0	338,8	48200,0	- 8,43E+07
5	Óleo	0,0	284,8	100,0	2305,3	521400,0	- 6,80E+08
6	Subprodutos	0,0	458,4	100,0	329,9	139500,0	- 8,29E+07
7	BO de petróleo	0,0	86,3	100,0	38,4	2000,0	- 5,63E+06
34	Hidrogênio	1,0	25,0	100,0	159,2	386,8	- 4,21E+05
51	Hidrogênio Convencional	1,0	25,0	100,0	438,6	884,2	7,14E+02
52	Mistura de Hidrogênio	1,0	25,0	100,0	597,8	1270,9	- 4,20E+05
53	Hidrogênio pressurizado	1,0	676,1	3000,0	597,8	1270,9	1,10E+07
54	Hidrogênio resfriado	1,0	350,0	2995,0	597,8	1270,9	5,22E+06
55	Óleo Combustível	0,0	284,8	100,0	576,3	130350,0	- 1,70E+08
56	Óleo Diesel	0,0	284,8	100,0	1729,0	391050,0	- 5,10E+08
57	Óleo Diesel Pressurizado	0,0	286,8	3000,0	1729,0	391050,0	- 5,07E+08
58	Produtos	0,2	360,0	2970,0	2316,3	392320,8	- 4,03E+08
59	Gases Hidrotratamento	1,0	25,0	100,0	585,5	1543,6	- 5,93E+05
60	Óleo Diesel Tratado	0,0	25,0	100,0	1730,8	390777,5	- 7,70E+08
Q1	Consumo de energia Refino	-	-	-	-	-	5,74E+08
Q10	Taxa de energia resfriamento	-	-	-	-	-	5,81E+06
Q11	Taxa de energia reator	-	-	-	-	-	- 9,96E+07
Q12	Taxa de energia separador	-	-	-	-	-	- 3,68E+08
W7	Taxa de energia compressão	-	-	-	-	-	1,15E+07
W8	Taxa de energia bomba	-	-	-	-	-	2,67E+06

Nota: Considerando uma capacidade de gaseificação de 2.000 kg BO/h.

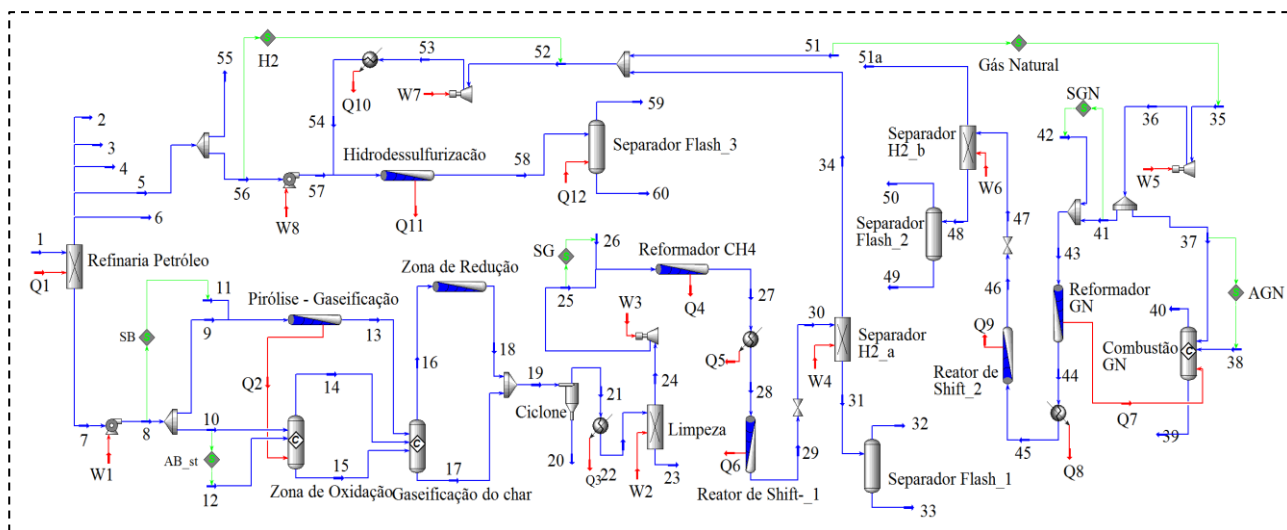
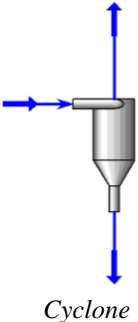
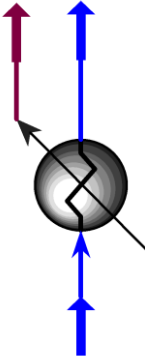


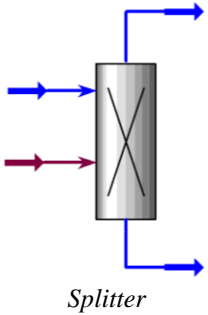
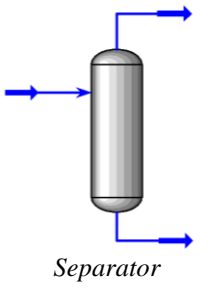
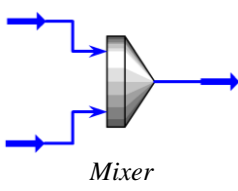
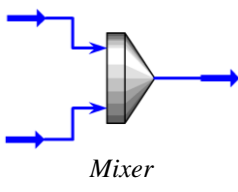
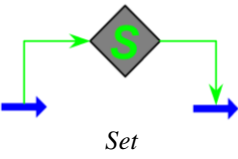
Figura F2 – Esquema integrado da produção e uso de hidrogênio (derivado gaseificação de BO) no processo de hidrotratamento do óleo diesel no Aspen HYSYS®

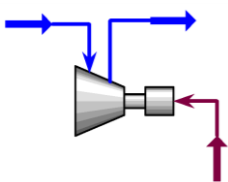
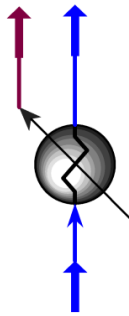
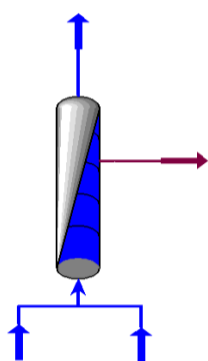
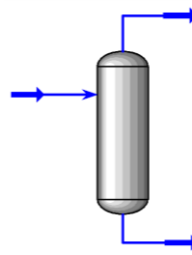
APÊNDICE G - Simulação da produção de combustíveis líquidos sintéticos

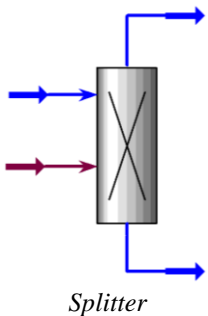
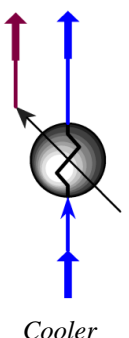
Nesta simulação foi considerado inicialmente o gás de síntese produzido durante a gaseificação dos resíduos de BO de petróleo, o qual será utilizado na produção de combustíveis líquidos (expressados como nafta) através da síntese de Fischer-Tropsch. Assim, a Tabela G1 mostra os principais parâmetros de operação e objetos do simulador Aspen HYSYS® selecionados na abordagem deste processo.

Tabela G1 - Descrição da simulação para a produção de combustíveis sintéticos.

Unidade de Operação	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Operação	Descrição
Separação de Sólidos	 <p><i>Cyclone</i></p>	<p>Eficiência: 98%</p> <p>Queda de pressão: 5 kPa</p> <p>(Ref. [106], [107], [108])</p> <p>Componente sólido separado: Carbono</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de separação de partículas sólidas presentes no gás de síntese. Nesta etapa, incluem-se as cinzas derivadas da gaseificação de BO de petróleo. Considerou-se desprezível a mudança de temperatura do gás durante a separação (temperatura constante).</p> <p>Este equipamento tem uma entrada (Gás de síntese) e duas saídas que correspondem aos gases livre de sólidos e os resíduos sólidos separados.</p>
Resfriamento do Gás de Síntese	 <p><i>Cooler</i></p>	<p>Temperatura final de resfriamento: 50°C</p> <p>Queda de pressão: 5 kPa</p> <p>(Ref. [106], [107], [108])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento do gás de síntese livre de partículas sólidas até uma temperatura de 50°C. O equipamento apresenta uma entrada (gás quente) e uma saída correspondente ao gás resfriado. Da mesma forma, é definida uma corrente energética de saída (Q3), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.</p>

Limpeza do Gás de Síntese		<p>Temperatura de saída: 50°C</p> <p>Pressão de saída: 100 kPa</p> <p>(Ref. [119], [120])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de separação da mistura H_2/CO. Assim, foi considerado um separador de membranas poliméricas seletivas de baixa temperatura (20-80°C). Como estratégia de simulação, foram separados o H_2 e CO em correntes individuais a fim de avaliar a quantidade de H_2 convencional extra será requerido para garantir as condições da reação de síntese. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W2), a qual corresponde ao consumo de energia elétrica no sistema de separação.</p>
Separação de Gases Residuais e Condensados		<p>Temperatura operação: 50°C</p> <p>Pressão de saída: 100 kPa</p> <p>(Ref. [88])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de separação de gases residuais e efluentes. Deste modo, o separador <i>flash</i> gera uma corrente de emissões associadas a compostos gasosos não condensáveis como: CO, CO_2, CH_4, e N_2. Enquanto os efluentes correspondem a uma mistura heterogênea de: condensados de vapor de água, sólidos (CaO, Carbono, $CaCO_3$) e hidrocarbonetos, principalmente.</p>
Misturador de Hidrogênio		<p>Hidrogênio Convencional</p> <p>Hidrogênio da Gaseificação</p>	<p>Este objeto permite misturar duas correntes. Hidrogênio derivado da reforma do gás natural, produzido mediante tecnologias convencionais e hidrogênio procedente da gaseificação da BO de petróleo.</p>
Misturador de Hidrogênio e Monóxido de Carbono		<p>Hidrogênio Total (Convencional + Gaseificação)</p> <p>Monóxido de Carbono</p>	<p>Este objeto permite misturar duas correntes. O hidrogênio total (convencional extra e de gaseificação) e monóxido de carbono. Este objeto permitirá garantir a proporção de mistura H_2/CO (>2,0) requerida na reação de síntese de Fischer-Tropsch.</p>
Razão de Mistura de Reagentes (H_2/CO)		<p>O multiplicador foi pode tomar valores > 2,0</p> <p>Neste caso foi considerado um valor 2,125</p> <p>(Ref. [56],[121], [122])</p>	<p>Este operador permite estabelecer a vazão molar de hidrogênio total (convencional extra e de gaseificação) tomando como valor de referência a vazão molar de monóxido de carbono previamente separado. Isto a fim de garantir uma razão de H_2/CO >2,0.</p>

<p>Compressão da Mistura H_2/CO</p>	 <p><i>Compressor</i></p>	<p>Pressão: 1.500 kPa</p> <p>Eficiência Isentrópica: 75%</p> <p>(Ref. [56],[121], [122])</p>	<p>Para simulação desta etapa foi selecionado um compressor recíproco, o qual permite uma alta compressão da mistura H_2/CO, com o intuito de garantir a pressão da reação de síntese de Fischer-Tropsch. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W3), a qual corresponde ao consumo de energia elétrica do compressor.</p>
<p>Resfriamento da Mistura H_2/CO</p>	 <p><i>Cooler</i></p>	<p>Temperatura final de resfriamento: 200°C</p> <p>Queda de pressão: 5 kPa</p> <p>(Ref. [118], [122],[123], [124])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento da mistura H_2/CO até uma temperatura de 200°C, favorecendo o equilíbrio químico da reação síntese (reação exotérmica) conforme a temperatura diminui. Para isto, uma corrente energética de saída (Q4) é definida, a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.</p>
<p>Reator de Fischer Tropsch</p>	 <p><i>Plug Flow Reactor</i></p>	<p>Modelo de Reação: Equação cinética - Síntese de Fischer Tropsch (Ref. [123],[125],[126])</p> <p>Temperatura de Reação: 200°C</p> <p>(Ref. [118], [123], [124])</p> <p>Queda de pressão: 25 kPa (Ref. [88])</p> <p>Volume reator: 3,4 m³ (adaptado de [155])</p> <p>Comprimento: 3,0 m Diâmetro: 1,2 m</p>	<p>Para a simulação do processo de reforma de metano foi selecionado um reator de fluxo pistonado isotérmico, o qual permita a incorporação de uma corrente energética (Q4), a fim de garantir o fluxo de energia de saída do reator como consequência da reação exotérmica de síntese de Fischer-Tropsch. O volume do reator foi considerado o suficientemente maior (3,4 m³) para garantir uma conversão adequada do H_2/CO em nafta.</p>
<p>Separação de Gases Leves e Líquido</p>	 <p><i>Separator</i></p>	<p>Temperatura operação: 25°C</p> <p>Pressão de saída: 80 kPa</p> <p>(Ref. [88])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de separação dos gases mais leves (H_2 e CO) y líquidos após reação de síntese. Deste modo, a corrente de gases leves procedente do o separador <i>flash</i> pode ser recirculada ao reator, enquanto a corrente líquida é direcionada ao processo de destilação para a separação da nafta. Adicionalmente o separador inclui uma corrente energética (Q6), que simula a troca de calor com o médio externo.</p>

Destilação de Nafta		<p>Fração de vapor nos produtos da destilação</p> <p>Nafta: 1,0 Água: 1,0</p> <p>Pressão de operação 100 kPa</p> <p>(Ref. [122],[88])</p>	<p>Este objeto permite a simulação do processo de destilação atmosférica da nafta (combustível líquido sintético), utilizando uma fonte externa de energia térmica (Q7) para o processo de separação. Assim, obtém-se duas correntes mássicas: (i) Vapor de água e (ii) Nafta na fase vapor (125°C).</p>
Condensação da Nafta separada		<p>Temperatura final de condensação: 25°C</p> <p>Queda de pressão: 5 kPa</p> <p>(Ref. [122],[88])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de condensação a pressão atmosférica da nafta previamente destilada a 125°C e 100 kPa. Para isto, uma corrente energética de saída (Q8) é definida, a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.</p>

A Figura G1, mostra o esquema de simulação no Aspen HYSYS® do processo de produção de combustíveis líquidos sintéticos (expressado em termos de nafta) a partir do gás de síntese obtido na gaseificação de resíduos de BO de petróleo, enquanto a Tabela G2 apresenta o balanço de massa e energia resultante da simulação deste este bloco. Finalmente a Figura G2 mostra o sistema integrado da gaseificação de BO de petróleo e combustíveis líquidos sintéticos.

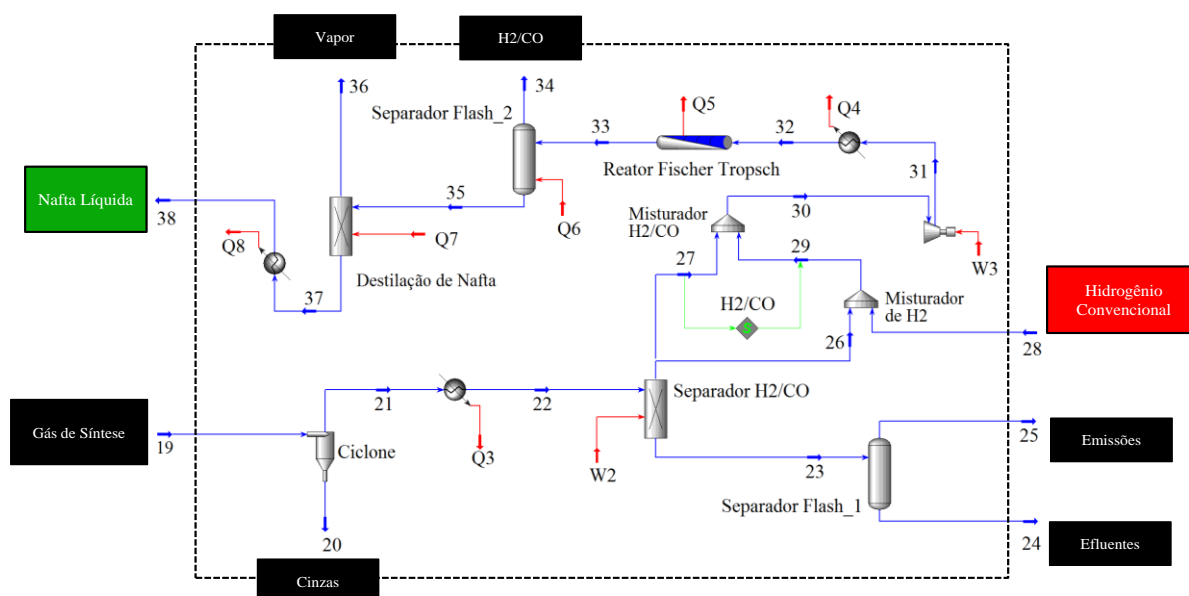


Figura G1 - Esquema da produção de combustíveis líquidos sintéticos no Aspen HYSYS®

Tabela G2 - Balanço de massa e energia na produção de combustíveis líquidos sintéticos.

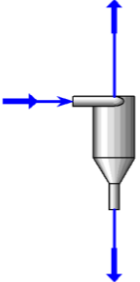
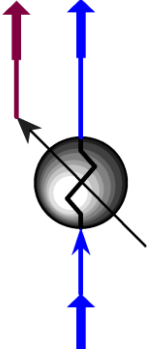
Nº	Nome	Fração de Vapor (-)	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Taxa de Energia (kJ/h)
19	Gás de Síntese	1,0	526,0	150,0	251,4	5771,0	-1,55E+07
20	Cinzas	0,0	526,0	150,0	10,6	342,5	-2,18E+06
21	Gás sem sólidos	1,0	526,0	150,0	240,9	5428,5	-1,33E+07
22	Gás resfriado	1,0	50,0	145,0	240,9	5428,5	-1,72E+07
23	Gases residuais	1,0	50,0	100,0	136,7	4012,1	-1,22E+07
24	Efluentes	0,0	50,0	100,0	0,5	51,7	-3,92E+04
25	Gases leves	1,0	50,0	100,0	136,2	3960,4	-1,21E+07
26	Hidrogênio	1,0	50,0	100,0	57,7	116,4	4,12E+04
27	Monóxido de carbono	1,0	50,0	100,0	46,4	1300,1	-5,10E+06
28	Hidrogênio convencional	1,0	25,0	100,0	40,9	82,5	6,66E+01
29	Hidrogênio total	1,0	39,6	100,0	98,6	198,8	4,12E+04
30	Mistura H ₂ /CO	1,0	42,9	100,0	145,0	1498,9	-5,06E+06
31	Mistura H ₂ /CO comprimida	1,0	530,5	1505,0	145,0	1498,9	-2,97E+06
32	Mistura H ₂ /CO resfriada	1,0	200,0	1500,0	145,0	1498,9	-4,40E+06
33	Produtos Fischer Tropsch	1,0	200,0	1475,0	53,8	1498,9	-1,18E+07
34	H ₂ /CO residual	1,0	25,0	80,0	2,6	33,5	-1,23E+05
35	Mistura Nafta/água	0,0	25,0	80,0	51,2	1465,3	-1,44E+07
36	Vapor	1,0	99,4	100,0	45,5	820,2	-1,09E+07
37	Vapor de Nafta	1,0	125,2	100,0	5,6	645,1	-1,06E+06
38	Nafta líquida	0,0	25,0	95,0	5,6	645,1	-1,42E+06
Q3	Taxa de calor rejeitado	-	-	-	-	-	3,92E+06
Q4	Taxa de calor rejeitado	-	-	-	-	-	1,43E+06
Q5	Taxa de calor rejeitado	-	-	-	-	-	7,44E+06
Q6	Taxa de calor rejeitado	-	-	-	-	-	-2,71E+06
Q7	Taxa de calor consumido	-	-	-	-	-	2,46E+06
Q8	Taxa de calor rejeitado	-	-	-	-	-	3,57E+05
W2	Taxa de energia - limpeza	-	-	-	-	-	-8,71E+02
W3	Taxa de energia - compressão	-	-	-	-	-	2,09E+06

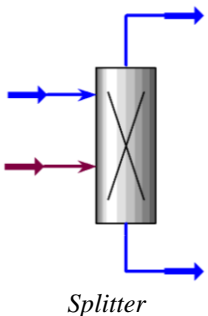
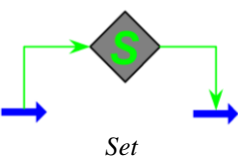
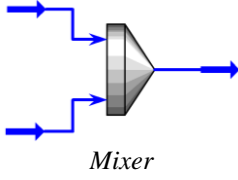
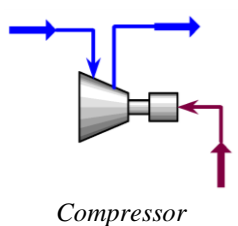
Nota: Considerando uma capacidade de gaseificação de 2.000 kg BO/h.

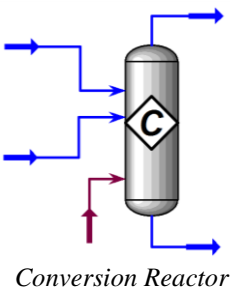
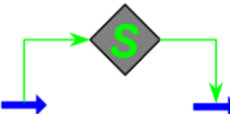
APÊNDICE H - Simulação da geração de energia elétrica

Para a simulação deste caso de estudo foi considerado o gás de síntese produzido durante a gaseificação dos resíduos de BO de petróleo, o qual passa por um sistema de limpeza, a fim de ser utilizado na geração de energia elétrica mediante um MCI a gás. Deste modo, a Tabela H1 mostra os principais parâmetros de operação e objetos do simulador Aspen HYSYS® selecionados na abordagem deste processo.

Tabela H1 – Descrição da simulação da geração de energia elétrica.

Unidade de Operação	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Operação	Descrição
Separação de Sólidos	 <p><i>Cyclone</i></p>	<p>Eficiência: 98% Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [106], [127], [128])</p> <p>Componente sólido separado: Carbono</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de separação de partículas sólidas presentes no gás de síntese. Nesta etapa, inclui-se as cinzas derivadas da gaseificação de BO de petróleo. Considerou-se desprezível a mudança de temperatura do gás durante a separação (temperatura constante).</p> <p>Este equipamento tem uma entrada (Gás de síntese) e duas saídas que corresponde aos gases livre de sólidos e os resíduos sólidos separados.</p>
Resfriamento do Gás de Síntese	 <p><i>Cooler</i></p>	<p>Temperatura final de resfriamento: 50°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [107], [108], [127])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento do gás de síntese livre de partículas sólidas até uma temperatura de 50°C. O equipamento apresenta uma entrada (gás quente) e uma saída correspondente ao gás resfriado. Da mesma forma, é definida uma corrente energética de saída (Q3), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.</p>

Sistema de Filtragem e Secado		<p>Temperatura de saída: 50°C</p> <p>Pressão de saída: 100 kPa</p> <p>(Ref. [119], [120])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de filtragem/limpeza do gás de síntese. Apresenta uma corrente de entrada (referente ao gás a ser tratado) e duas correntes de saída: (i) Gás limpo e seco (ii) Mistura de compostos poluentes na fase gasosa (hidrocarbonetos pesados, alcatrão) e umidade, principalmente. Considerou-se, a operação do sistema de limpeza a pressão atmosférica. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W2), a qual corresponde ao consumo de energia elétrica no sistema de limpeza de poluentes gasosos.</p>
Razão de Mistura ar/gás de síntese (AGS)		<p>O multiplicador considerado neste caso foi: 2,57 kmol ar/kmol gás de síntese</p> <p>(Ref. Balanço estequiométrico)</p>	<p>Este operador permite estabelecer a vazão molar de ar estequiométrico tomando como referência a vazão molar dos componentes combustíveis do gás de síntese. Este valor foi estabelecido em torno de 1,82 kmol ar/kmol gás de síntese (AGS). No entanto, para garantir uma temperatura adequada na câmara de combustão, recomenda-se usar valores de AGS acima do valor estequiométrico.</p>
Admissão Isobárica		<p>Gás combustível (50°C e 1,0 bar)</p> <p>ar atmosférico (25°C e 1,0 bar)</p> <p>Mistura a pressão constante</p>	<p>Este objeto permite simular o processo de admissão de reagentes no MCI. Assim, são admitidas e misturadas duas correntes: (i) O gás combustível após limpeza (CO, CH₄ e H₂) e (ii) o ar atmosférico estequiométrico requerido para a reação de combustão completa no motor.</p>
Compressão Adiabática		<p>Relação de Pressão: 3</p> <p>Eficiência Isentrópica: 80%</p> <p>(Ref. [132], [133])</p>	<p>Para simulação desta etapa foi selecionado um compressor recíproco, o qual permite uma alta compressão da mistura ar/gás. Este objeto simula a compressão adiabática (ideal e reversível) do gás até uma relação de pressão de 3, a qual é pré-estabelecida de acordo com as características típicas de um MCI. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W3), a qual corresponde ao consumo de energia durante a compressão, que por sua vez será fornecido pelo trabalho mecânico útil produzido no MCI.</p>

Combustão Isocórica	 <p><i>Conversion Reactor</i></p>	<p>Modelo de Reação: Equação estequiométrica (Conversão total 100%)</p> <p>Neste tipo de reatores o volume de reação é desprezível</p>	<p>Este equipamento permite a simulação da oxidação total dos componentes dos gás de síntese (CO, CH₄ e H₂). Este reator tem uma entrada (mistura ar/gás de síntese) e duas correntes de saída, as quais correspondem aos gases de combustão (utilizada na seguinte etapa do processo), enquanto a outra refere-se à fase líquida (desprezível neste processo). Por outro lado, a corrente energética de saída do reator de conversão foi avaliada a partir do calor de combustão do gás de síntese em condições de 25 °C temperatura e 3,0 bar de pressão.</p>
Energia Elétrica	 <p><i>Set</i></p>	<p>O multiplicador considerado neste caso foi definido como:</p> $E.E. = (Efe * Qc) - W3$	<p>Este operador permite calcular a energia elétrica (E.E) gerada a partir de uma eficiência elétrica (Efe) do MCI pré-determinada, bem como do calor de combustão liberado (Qc) na reator de conversão (combustão completa) do gás de síntese e do consumo de energia elétrica na etapa de compressão (W3) da mistura de reagentes.</p>

Por outro lado, a Tabela H2 apresenta o balanço de massa e energia resultante da simulação do processo em particular. Finalmente a Figura H1 mostra o esquema integrado da gaseificação de BO de petróleo e geração de energia elétrica.

Tabela H2 - Balanço de massa e energia do processo de geração de eletricidade.

Nº	Nome	Fração de Vapor (-)	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Taxa de Energia (kJ/h)
19	Gás de Síntese	1,0	527,9	150,0	252,8	5771,0	-1,54E+07
20	Cinzas	0,0	527,9	150,0	10,8	345,0	-2,17E+06
21	Gás sem sólidos	1,0	527,9	150,0	242,0	5426,0	-1,32E+07
22	Gás resfriado	1,0	50,0	145,0	242,0	5426,0	-1,71E+07
23	Gases residuais	0,0	50,0	100,0	7,0	200,9	-1,74E+06
24	Gás combustível	1,0	50,0	100,0	235,0	5225,1	-1,57E+07
25	ar atmosférico	1,0	25,0	100,0	432,3	12470,0	-3,49E+03
26	Mistura ar/combustível	1,0	32,2	100,0	667,3	17700,0	-1,57E+07
27	Gases comprimidos	1,0	170,1	300,0	667,3	17700,0	-1,29E+07
28	Gases de combustão	1,0	25,0	295,0	524,6	16080,0	-3,69E+07
W2	Taxa de energia - limpeza	-	-	-	-	-	-2,79E+05
W3	Taxa de energia - compressão	-	-	-	-	-	2,74E+06
E.E	Potência elétrica gerada	-	-	-	-	-	1,21E+07
Ec	Taxa de energia – combustão	-	-	-	-	-	-4,96E+07

Nota: Considerando uma capacidade de gaseificação de 2.000 kg BO/h.

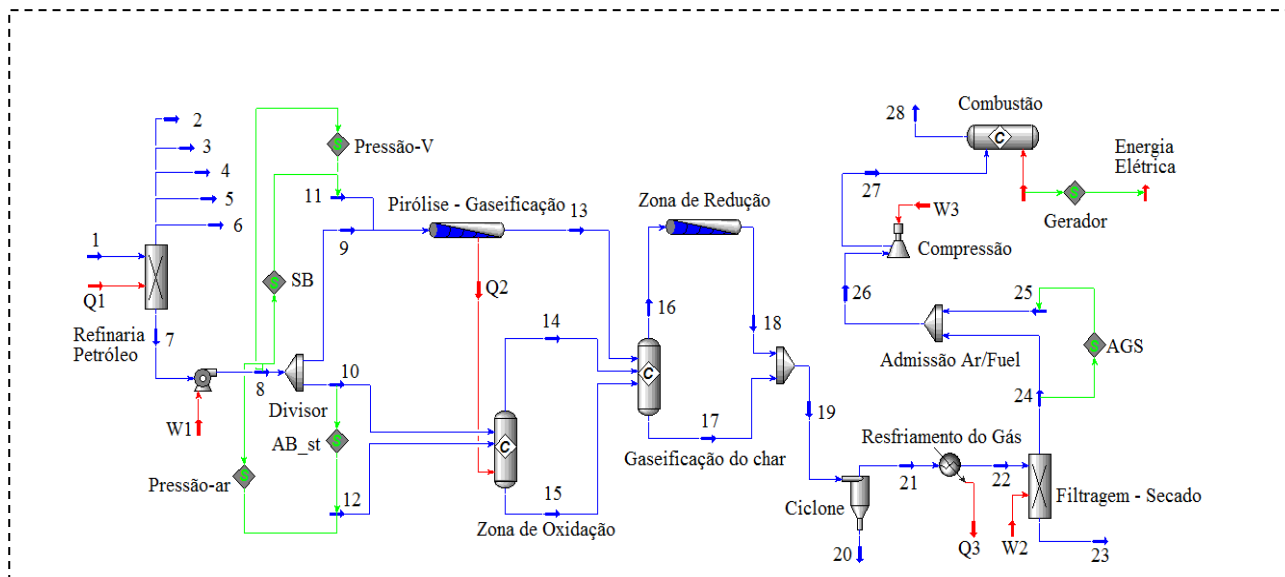
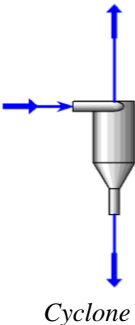
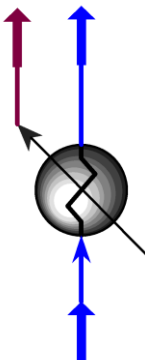


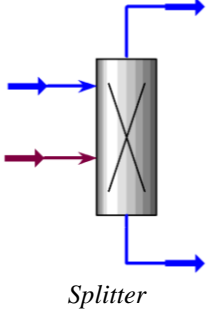
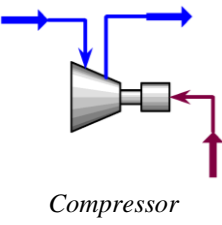
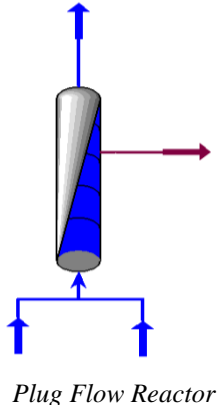
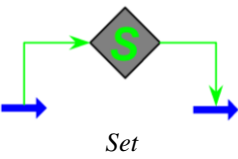
Figura H2 – Esquema integrado da gaseificação de BO de petróleo e geração de energia elétrica no Aspen HYSYS®

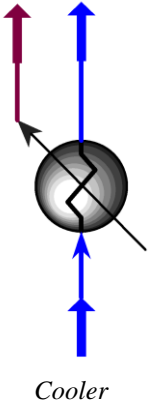
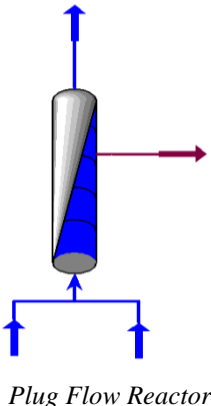

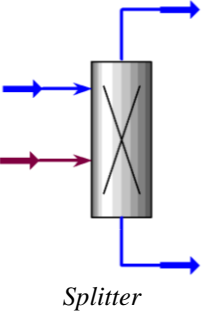
APÊNDICE I - Simulação da produção de amônia

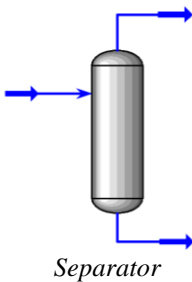
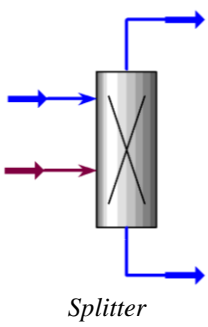
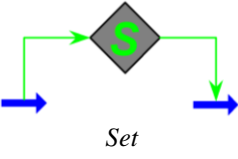
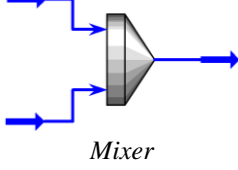
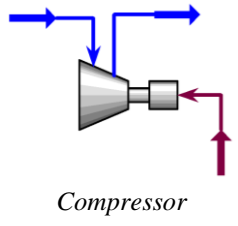
Uma vez que o gás de síntese derivado da conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo tem sido produzido, é enviado a um processo de limpeza e reforma com vapor do metano e monóxido de carbono presente, a fim de obter uma corrente rica em hidrogênio. Posteriormente, o hidrogênio é separado e destinado ao processo de produção de amônia sintética. Assim, a Tabela I1 mostra os principais parâmetros de operação e objetos do simulador Aspen HYSYS® selecionados na abordagem deste processo em particular.

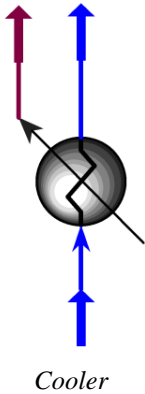
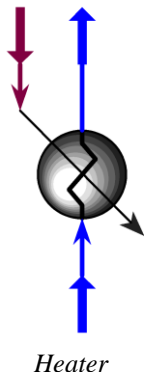
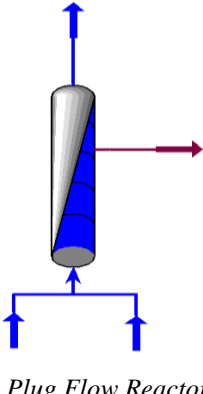
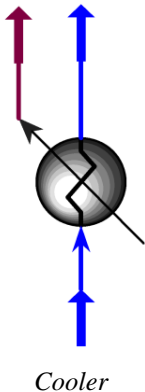
Tabela I1 – Descrição da simulação da produção de amônia sintética.

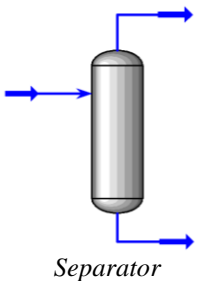
Unidade de Operação	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Operação	Descrição
Separação de Sólidos	 Cyclone	Eficiência: 98% Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [106], [107], [108]) Componente sólido separado: Carbono	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de separação de partículas sólidas presentes no gás de síntese. Nesta etapa, inclui-se as cinzas derivadas da gaseificação de BO de petróleo. Considerou-se desprezível a mudança de temperatura do gás durante a separação (temperatura constante).</p> <p>Este equipamento tem uma entrada (Gás de síntese) e duas saídas que corresponde aos gases livre de sólidos e os resíduos sólidos separados.</p>
Resfriamento do Gás de Síntese	 Cooler	Temperatura final de resfriamento: 50°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [106], [107], [108])	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento do gás de síntese livre de partículas sólidas até uma temperatura de 50°C. O equipamento apresenta uma entrada (gás quente) e uma saída correspondente ao gás resfriado. Da mesma forma, é definida uma corrente energética de saída (Q3), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.</p>

<p>Limpeza do Gás de Síntese</p>	 <p><i>Splitter</i></p>	<p>Temperatura de saída: 50°C</p> <p>Pressão de saída: 100 kPa</p> <p>(Ref. [106], [107], [108])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de limpeza do gás de síntese. Apresenta uma corrente de entrada (referente ao gás a ser tratado) e duas correntes de saída: (i) Gás limpo e (ii) Compostos poluentes na fase gasosa (hidrocarbonetos pesados) e umidade. Considerou-se, a operação do sistema de limpeza a pressão atmosférica. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W2), a qual corresponde ao consumo de energia elétrica no sistema de limpeza de poluentes gasosos.</p>
<p>Compressão do Gás de Síntese</p>	 <p><i>Compressor</i></p>	<p>Pressão: 1.500 kPa</p> <p>Eficiência Isentrópica: 75%</p> <p>(Ref. [82], [109])</p>	<p>Para simulação desta etapa foi selecionado um compressor recíproco, o qual permite uma alta compressão do gás de síntese limpo, a fim de garantir a pressão da reação de reforma. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W3), a qual corresponde ao consumo de energia elétrica do compressor.</p>
<p>Reforma com vapor do CH₄</p>	 <p><i>Plug Flow Reactor</i></p>	<p>Modelo de Reação: Equação cinética - Reforma do metano</p> <p>Temperatura de Reforma: 600°C</p> <p>(Ref. [82], [110])</p> <p>Queda de pressão: 25 kPa</p> <p>(Ref. [88])</p> <p>Volume reator: 10,6 m³ (adaptado de [155])</p> <p>Comprimento: 6,0 m</p> <p>Diâmetro: 1,5 m</p>	<p>Para a simulação do processo de reforma de metano foi selecionado um reator de fluxo pistonado isotérmico, o qual permita a incorporação de uma corrente energética (Q4), a fim de garantir o fluxo de energia requerido pela reação endotérmica de reforma.</p> <p>O volume do reator foi considerado o suficientemente maior (10,6 m³) para garantir uma conversão adequada do metano.</p>
<p>Razão Vapor/Gás (SG)</p>	 <p><i>Set</i></p>	<p>O multiplicador pode tomar valores entre: 0,0 – 1,0</p> <p>Vapor Superaquecido (1.500 kPa e 250°C)</p> <p>(Ref. [82],[109])</p>	<p>Este operador permite estabelecer a vazão mássica de vapor superaquecido que será alimentado ao reator de reforma do metano, previamente descrito, tomando como valor de referência a vazão mássica de gás de síntese limpo e comprimido. Neste caso foi considerada uma razão SG de 0,35</p>

Resfriamento do Gás Reformado	 <i>Cooler</i>	Temperatura final de resfriamento: 350°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [81],[110])	Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento do gás reformado até uma temperatura de 350°C. O equipamento apresenta uma entrada (gás quente reformado 600°C) e uma única saída, a qual corresponde ao gás resfriado. Isto como o objetivo de favorecer a reação de Shift no processo seguinte. Da mesma forma, é definida uma corrente energética de saída (Q5), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.
Reforma com vapor do CO Reator de Shift	 <i>Plug Flow Reactor</i>	Modelo de Reação: Equação cinética - Shift Temperatura de Reforma: 250°C (Ref. [81],[110]) Queda de pressão: 25 kPa (Ref. [88]) Volume reator: 10,6 m ³ (adaptado de [155]) Comprimento: 6,0 m Diâmetro: 1,5 m	Para a simulação do processo de reforma de monóxido de carbono foi selecionado um reator de fluxo pistonado isotérmico, o qual permita a incorporação de uma corrente energética (Q6), a fim de garantir a troca de calor com o médio externo. Isto considerando a natureza exotérmica da reação de Shift. Com relação ao volume do reator foi considerado o suficientemente maior, a fim de garantir uma conversão adequada do CO. Neste caso o reator somente tem uma única entrada e saída de massa.
Expansão do Gás Rico em H ₂	 <i>Valve</i>	Pressão expansão: 125 kPa (Ref. [88])	Este equipamento permite a expansão do gás rico em hidrogênio após o processo de reforma a temperatura constante, sendo que a pressão do gás deve ser reduzida até 125 kPa. Isto, considerando que o separador de membranas para obtenção de H ₂ pura requer uma pressão de operação próxima à atmosfera.
Separação de Hidrogênio	 <i>Splitter</i>	Temperatura de saída: 50°C Pressão de saída: 100 kPa (Ref. [106], [107], [108])	Este equipamento permite a simulação do processo de separação de hidrogênio. O separador apresenta uma corrente de entrada (gás quente derivado da expansão) e duas correntes de saída: (i) Hidrogênio limpo e (ii) Mistura de gases e vapores residuais. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W4), a qual indica a demanda de energia elétrica no separador.

Separação de Gases Residuais e Condensados	 <i>Separator</i>	Temperatura operação: 25°C Pressão de saída: 100 kPa (Ref. [88])	Este equipamento permite a simulação do processo de separação de gases residuais e efluentes. Deste modo, o separador <i>flash</i> gera uma corrente de emissões associadas a compostos gasosos não condensáveis como: CO, CO ₂ , CH ₄ , N ₂ , C _x H _y . Enquanto os efluentes correspondem aos condensados de vapor de água, principalmente.
Separação Nitrogênio Membranas Moleculares	 <i>Splitter</i>	Pressão do ar: 1.000 kPa Temperatura do ar: 25°C Fração vapor na saída: 1,0 Pressão na saída: 100 kPa (Ref. [140])	Este equipamento permite a simulação do processo de produção de nitrogênio. Em termos gerais, este sistema de separação produz duas correntes gasosas a pressão atmosférica: uma delas representa o oxigênio (que pode ser destinada como insumo e/ou matéria prima para outros processos), enquanto a outra corresponde ao em nitrogênio. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W5), a qual indica a demanda de energia elétrica no separador.
Razão ar/Hidrogênio (A/H ₂)	 <i>Set</i>	O multiplicador pode tomar valores acima de 0,4219 kmol ar/kmol H ₂ (Ref. Balanço estequiométrico)	Este operador permite estabelecer a vazão molar de ar atmosférico requerido no processo de síntese de amônia, tomando como valor de referência a vazão molar de hidrogênio derivado da gaseificação de BO. Para este caso foi considerada uma razão molar de H ₂ /N ₂ de 3,0, o que seria equivalente a 0,4219 kmol ar/kmol H ₂
Misturador de Hidrogênio e Nitrogênio	 <i>Mixer</i>	Hidrogênio derivado da Gaseificação BO Nitrogênio separado do ar Temperatura e pressão constantes	Este objeto permite misturar duas correntes. O hidrogênio derivado do processo de gaseificação de BO, bem como o nitrogênio do ar atmosférico. Este objeto permitirá garantir uma proporção de mistura H ₂ /N ₂ de 3,0, a qual requerida na reação de síntese de amônia.
Compressão da mistura H ₂ /N ₂	 <i>Compressor</i>	Compressão de (3) Etapas Etapa 1. Pressão: 25 bar Etapa 2. Pressão: 70 bar Etapa 3. Pressão: 100 bar Eficiência Isentrópica: 75% (Ref. [141], [142])	Para simulação desta etapa foram selecionados três compressores recíprocos, a fim de simular o processo de compressão. Adicionalmente foram consideradas as correntes energéticas (W6, W7, W8), as quais correspondem aos consumos de energia elétrica dos compressores.

Resfriamento da mistura H_2/N_2 Pressurizada	 <i>Cooler</i>	Refrigeração (2) Etapas: Temperatura final nas duas etapas: 50°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [141], [142])	Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento da mistura H_2/N_2 pressurizada até uma temperatura de 50°C. Para isto é definida uma corrente energética de saída em ambos os refrigerados, denominadas de (Q7) e (Q8), as quais correspondem ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.
Aquecedor da mistura H_2/N_2 Pressurizada	 <i>Heater</i>	Temperatura final do aquecimento: 450°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [139], [141])	Este equipamento permite a simulação do processo de aquecimento da mistura H_2/N_2 pressurizada até uma temperatura de 450°C, a fim de garantir os requerimentos da reação de síntese de amônia, particularmente em termos da cinética química. Assim, é definida uma corrente energética de entrada denominada (Q9), a qual corresponde ao calor adicionado durante o processo de aquecimento.
Reator de Síntese de Amônia	 <i>Plug Flow Reactor</i>	Modelo de Reação: Equação cinética - Síntese de Amônia (Ref. [139], [141]) Temperatura de Reação: 450°C (Ref. [139], [141]) Queda de pressão: 25 kPa (Ref. [88]) Volume reator: 29,5 m ³ (adaptado de [155]) Comprimento: 6,0 m Diâmetro: 2,5 m	Para a simulação do processo de síntese de amônia foi selecionado um reator de fluxo pistonado. Assumiu-se uma operação adiabática do reator de síntese, levando em consideração que o aumento da temperatura favorece o incremento da velocidade de reação de síntese de amônia, em concordância com a natureza exotérmica da reação. O volume do reator foi considerado o suficientemente maior (29,5 m ³) para garantir uma conversão adequada do H_2/N_2 em amônia sintética.
Resfriamento dos Produtos da Síntese de Amônia	 <i>Cooler</i>	Temperatura final: 50°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [88], [143].)	Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento dos produtos da reação de síntese de amônia, atingindo uma temperatura final de 50°C. Para isto é definida uma corrente energética de saída no trocador de calor (Q10), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento a pressão constante.

<p>Separação da Amônia</p>	 <p>Separator</p>	<p>Temperatura operação: 25°C</p> <p>Pressão de saída: 30 bar</p> <p>(Ref. [143])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de separação da amônia sintética dos gases residuais (H₂ e N₂, principalmente). Deste modo, o separador <i>flash</i> gera uma corrente de emissões associadas aos gases leves não condensáveis, enquanto a corrente líquida pressurizada corresponde à amônia sintética separada.</p>
----------------------------	--	---	---

A Figura I1, mostra o esquema de simulação no Aspen HYSYS® para o processo de reforma do gás de síntese, integrado ao processo de produção de amônia sintética, enquanto a Tabela I2 e Tabela I3, apresentam o balanço de massa e energia associado a este bloco, respectivamente. Finalmente a Figura I2 mostra o esquema integrado da gaseificação de BO de petróleo e produção de amônia sintética.

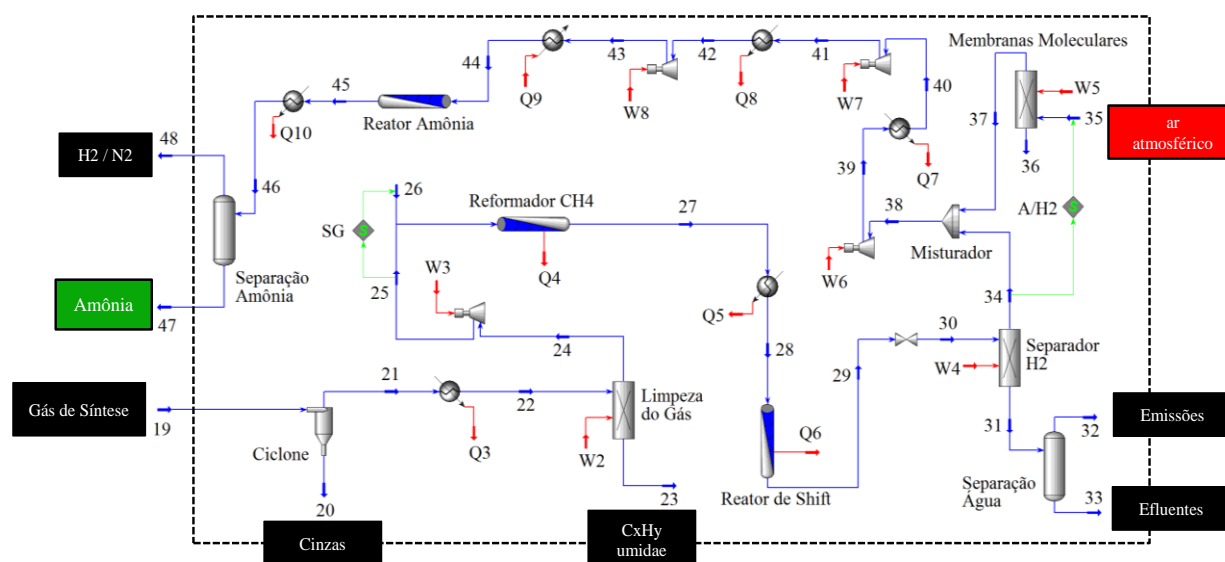


Figura I1 - Esquema do processo de produção de amônia sintética no Aspen HYSYS®

Tabela I2 - Balanço de massa na produção de amônia sintética.

Nº	Nome	Fração de Vapor (-)	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Taxa de Energia (kJ/h)
19	Gás de Síntese	1,0	529,2	150,0	248,6	5771,0	-1,57E+07
20	Cinzas	0,0	529,2	150,0	10,1	337,4	-2,18E+06
21	Gás sem sólidos	1,0	529,2	150,0	238,5	5433,6	-1,35E+07
22	Gás resfriado	1,0	50,0	145,0	238,5	5433,6	-1,75E+07
23	Umidade - CxHy	0,0	50,0	100,0	9,1	298,6	-2,08E+06
24	Gás limpo	1,0	50,0	100,0	229,4	5135,0	-1,57E+07
25	Gás pressurizado	1,0	479,0	1500,0	229,4	5135,0	-1,25E+07
26	Vapor superaquecido	1,0	250,0	1500,0	99,8	1797,2	-2,34E+07
27	Gás reformado	1,0	600,0	1475,0	363,6	6932,3	-2,97E+07
28	Gás reformado frio	1,0	350,0	1470,0	363,6	6932,3	-3,28E+07
29	Gás reforma Shift	1,0	250,0	1445,0	363,6	6932,2	-3,61E+07
30	Gás expandido	1,0	249,3	120,0	363,6	6932,2	-3,61E+07
31	Gases - Vapor	0,9	25,0	100,0	200,7	6603,7	-3,97E+07
32	Emissões	1,0	25,0	100,0	177,9	6193,8	-3,32E+07
33	Efluentes	0,0	25,0	100,0	22,8	410,0	-6,50E+06
34	Hidrogênio	1,0	25,0	100,0	162,9	328,5	2,65E+02
35	ar atmosférico	1,0	25,0	1000,0	68,7	1983,3	-5,50E+03
36	Oxigênio	1,0	-183,1	100,0	14,4	462,0	-8,51E+04
37	Nitrogênio	1,0	-195,8	100,0	54,3	1521,4	-3,46E+05
38	Mistura H2/N2	1,0	-30,8	100,0	217,3	1849,9	-3,46E+05
39	Mistura H2/N2 pressurizada	1,0	458,1	2500,0	217,3	1849,9	2,77E+06
40	Mistura H2/N2 resfriada	1,0	50,0	2495,0	217,3	1849,9	1,65E+05
41	Mistura H2/N2 pressurizada	1,0	199,6	7000,0	217,3	1849,9	1,12E+06
42	Mistura H2/N2 resfriada	1,0	50,0	6995,0	217,3	1849,9	1,83E+05
43	Mistura H2/N2 pressurizada	1,0	97,4	10000,0	217,3	1849,9	4,90E+05
44	Mistura H2/N2 aquecida	1,0	450,0	9995,0	217,3	1849,9	2,74E+06
45	Produtos síntese	1,0	1313,4	9990,0	112,3	1849,8	2,74E+06
46	Produtos resfriados	0,1	25,0	9985,0	112,3	1849,8	-6,98E+06
47	Amônia líquida	0,0	20,6	3000,0	101,8	1733,1	-6,82E+06
48	Gases H2/N2	1,0	20,6	3000,0	10,5	116,7	-1,56E+05

Nota: Considerando uma capacidade de gaseificação de 2.000 kg BO/h.

Tabela I3 - Balanço de energia na produção de amônia sintética.

Nº	Nome da Corrente Energética	Taxa de Energia (kJ/h)
Q3	Taxa de calor de rejeitado	3,96E+06
Q4	Taxa de calor de reforma CH4	-6,23E+06
Q5	Taxa de calor rejeitado	3,08E+06
Q6	Taxa de calor de reforma CO	3,32E+06
Q7	Taxa de calor rejeitado	2,60E+06
Q8	Taxa de calor rejeitado	9,39E+05
Q9	Taxa de calor adicionado	2,25E+06
Q10	Taxa de calor rejeitado	9,72E+06
W2	Taxa de energia limpeza	-3,56E+05
W3	Taxa de energia compressão	3,25E+06
W4	Taxa de energia separador	-3,63E+06
W5	Taxa de energia separador	-4,25E+05
W6	Taxa de energia compressor 1 etapa	3,11E+06
W7	Taxa de energia compressor 2 etapa	9,56E+05
W8	Taxa de energia compressor 3 etapa	3,07E+05

Nota: Considerando uma capacidade de gaseificação de 2.000 kg BO/h.

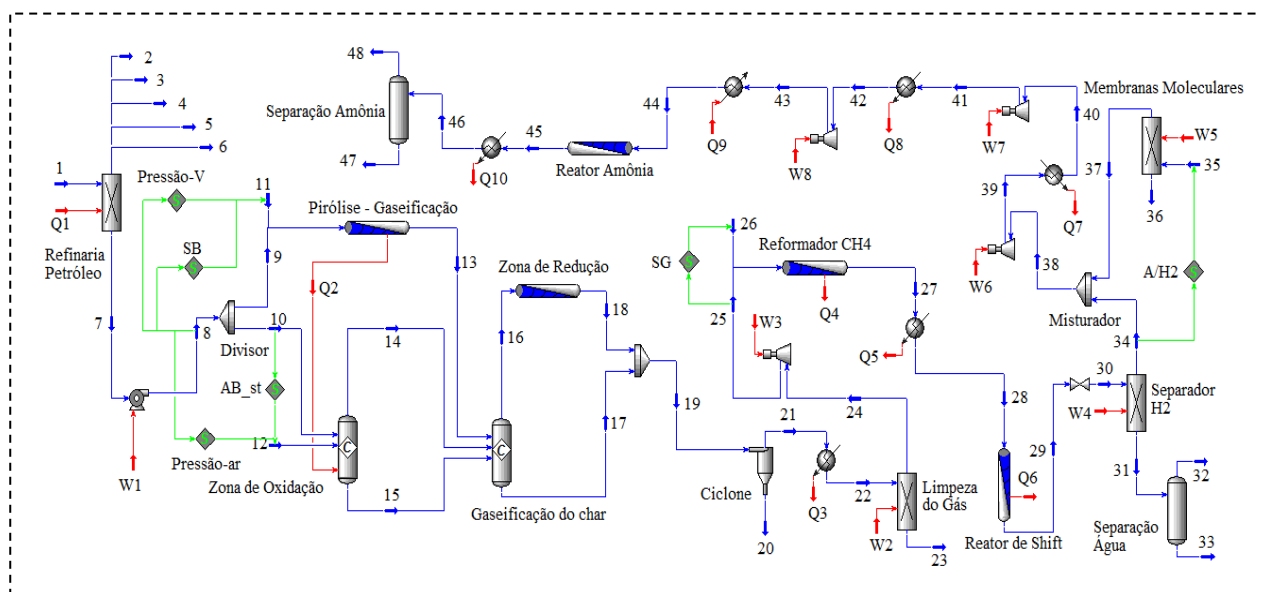
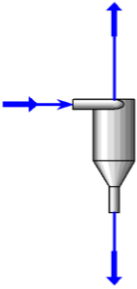
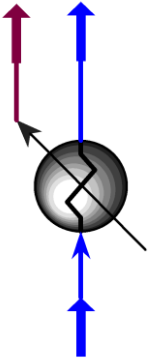


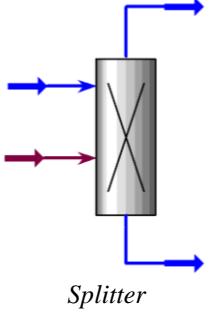
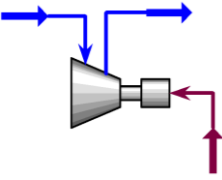
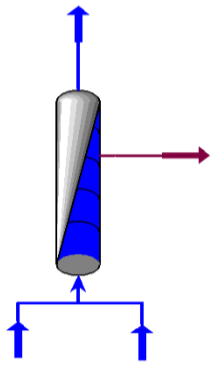
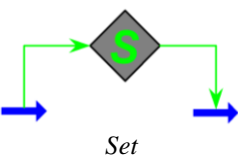
Figura I2 – Esquema integrado da gaseificação de BO de petróleo e produção de amônia sintética no Aspen HYSYS®

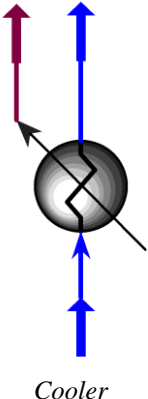
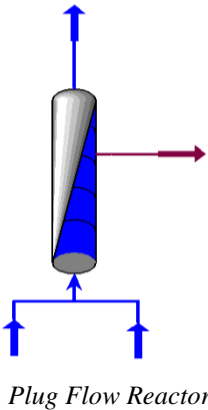

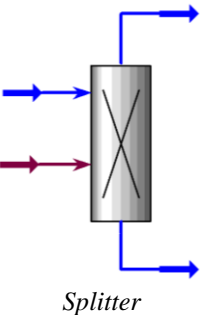
APÊNDICE J - Simulação da produção de metanol

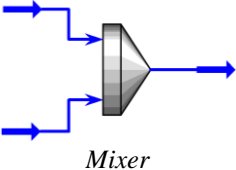
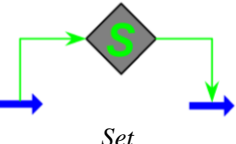
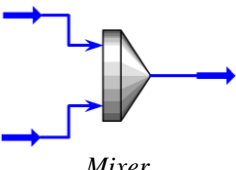
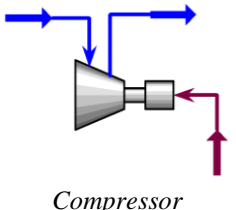
Uma vez que o gás de síntese derivado da conversão termoquímica dos resíduos de BO de petróleo tem sido produzido, passa por um processo de limpeza e reforma com vapor do metano e monóxido de carbono presente, a fim de obter uma corrente rica em hidrogênio. Posteriormente, a mistura hidrogênio/dióxido de carbono é separada e destinada ao processo de produção de metanol sintético. Assim, a Tabela J1 mostra os principais parâmetros de operação e objetos do simulador Aspen HYSYS® selecionados na abordagem deste processo em particular.

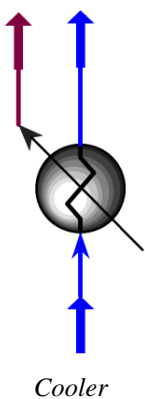
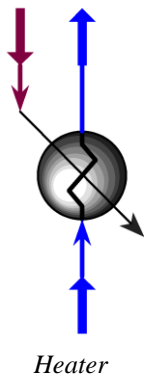
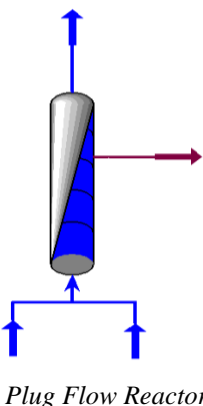
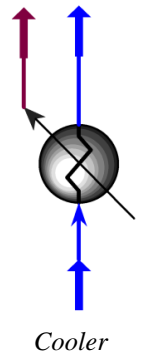
Tabela J1 – Descrição da simulação da produção de metanol sintético.

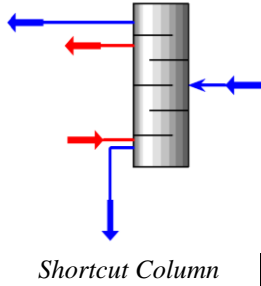
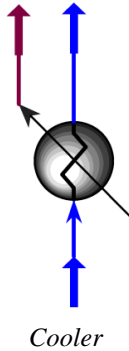
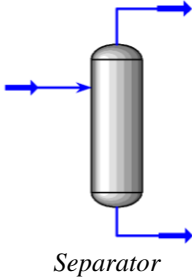
Unidade de Operação	Objeto Aspen HYSYS®	Parâmetros de Operação	Descrição
Separação de Sólidos	 <p><i>Cyclone</i></p>	<p>Eficiência: 98%</p> <p>Queda de pressão: 5 kPa</p> <p>(Ref. [106], [107], [108])</p> <p>Componente sólido separado: Carbono</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de separação de partículas sólidas presentes no gás de síntese. Nesta etapa, inclui-se as cinzas derivadas da gaseificação de BO de petróleo. Considerou-se desprezível a mudança de temperatura do gás durante a separação (temperatura constante).</p> <p>Este equipamento tem uma entrada (Gás de síntese) e duas saídas que corresponde aos gases livre de sólidos e os resíduos sólidos separados.</p>
Resfriamento do Gás de Síntese	 <p><i>Cooler</i></p>	<p>Temperatura final de resfriamento: 50°C</p> <p>Queda de pressão: 5 kPa</p> <p>(Ref. [106], [107], [108])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento do gás de síntese livre de partículas sólidas até uma temperatura de 50°C. O equipamento apresenta uma entrada (gás quente) e uma saída correspondente ao gás resfriado. Da mesma forma, é definida uma corrente energética de saída (Q3), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.</p>

Limpeza do Gás de Síntese	 <i>Splitter</i>	Temperatura de saída: 50°C Pressão de saída: 100 kPa (Ref. [106], [107], [108])	Este equipamento permite a simulação do processo de limpeza do gás de síntese. Apresenta uma corrente de entrada (referente ao gás a ser tratado) e duas correntes de saída: (i) Gás limpo e (ii) Compostos poluentes na fase gasosa (hidrocarbonetos pesados) e umidade. Considerou-se, a operação do sistema de limpeza a pressão atmosférica. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W2), a qual corresponde ao consumo de energia elétrica no sistema de limpeza de poluentes gasosos.
Compressão do Gás de Síntese	 <i>Compressor</i>	Pressão: 1.500 kPa Eficiência Isentrópica: 75% (Ref. [82], [109])	Para simulação desta etapa foi selecionado um compressor recíproco, o qual permite uma alta compressão do gás de síntese limpo, a fim de garantir a pressão da reação de reforma. Adicionalmente foi considerada uma corrente energética (W3), a qual corresponde ao consumo de energia elétrica do compressor.
Reforma com vapor do CH ₄	 <i>Plug Flow Reactor</i>	Modelo de Reação: Equação cinética - Reforma do metano Temperatura de Reforma: 600°C (Ref. [82], [110]) Queda de pressão: 25 kPa (Ref. [88]) Volume reator: 10,6 m ³ (adaptado de [155]) Comprimento: 6,0 m Diâmetro: 1,5 m	Para a simulação do processo de reforma de metano foi selecionado um reator de fluxo pistonado isotérmico, o qual permita a incorporação de uma corrente energética (Q4), a fim de garantir o fluxo de energia requerido pela reação endotérmica de reforma. O volume do reator foi considerado o suficientemente maior (10,6 m ³) para garantir uma conversão adequada do metano.
Razão Vapor/Gás (SG)	 <i>Set</i>	O multiplicador pode tomar valores entre: 0,0 – 1,0 Vapor Superaquecido (1.500 kPa e 250°C) (Ref. [82],[109])	Este operador permite estabelecer a vazão mássica de vapor superaquecido que será alimentado ao reator de reforma do metano, previamente descrito, tomando como valor de referência a vazão mássica de gás de síntese limpo e comprimido. Neste caso foi considerada uma razão SG de 0,35

Resfriamento do Gás Reformado	 <i>Cooler</i>	Temperatura final de resfriamento: 350°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [81],[110])	Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento do gás reformado até uma temperatura de 350°C. O equipamento apresenta uma entrada (gás quente reformado 600°C) e uma única saída, a qual corresponde ao gás resfriado. Isto como o objetivo de favorecer a reação de Shift no processo seguinte. Da mesma forma, é definida uma corrente energética de saída (Q5), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.
Reforma com vapor do CO Reator de Shift	 <i>Plug Flow Reactor</i>	Modelo de Reação: Equação cinética - Shift Temperatura de Reforma: 250°C (Ref. [81],[110]) Queda de pressão: 25 kPa (Ref. [88]) Volume reator: 10,6 m ³ (adaptado de [155]) Comprimento: 6,0 m Diâmetro: 1,5 m	Para a simulação do processo de reforma de monóxido de carbono foi selecionado um reator de fluxo pistonado isotérmico, o qual permita a incorporação de uma corrente energética (Q6), a fim de garantir a troca de calor com o médio externo. Isto considerando a natureza exotérmica da reação de Shift. Com relação ao volume do reator foi considerado o suficientemente maior, a fim de garantir uma conversão adequada do CO. Neste caso o reator somente tem uma única entrada e saída de massa.
Expansão do Gás Rico em H ₂	 <i>Valve</i>	Pressão expansão: 125 kPa (Ref. [88])	Este equipamento permite a expansão do gás rico em hidrogênio após o processo de reforma a temperatura constante, sendo que a pressão do gás deve ser reduzida até 125 kPa. Isto, considerando que o separador de membranas para obtenção de H ₂ pura requer uma pressão de operação próxima à atmosfera.
Separação da Mistura H ₂ /CO ₂	 <i>Splitter</i>	Temperatura de saída: 25°C Pressão de saída: 100 kPa (Ref. [106], [107], [108])	Este equipamento permite a simulação do processo de separação da mistura de reagentes de interesse na reação de síntese de metanol. O separador apresenta uma corrente de entrada (gás quente derivado da expansão) e três correntes de saída: (i) Hidrogênio (ii) Dióxido de carbono e (iii) Mistura de gases e vapores residuais. Foi considerada uma corrente energética (W4), a qual indica a demanda de energia elétrica no separador.

Misturador de Hidrogênio		Hidrogênio Convencional Hidrogênio da Gaseificação Temperatura e pressão constante (25°C e 1,0 bar)	Este objeto permite misturar duas correntes. Hidrogênio derivado da reforma do gás natural, produzido mediante tecnologias convencionais e hidrogênio proveniente da gaseificação da BO de petróleo. A corrente de saída deste objeto representa o hidrogênio total para o processo de produção de metanol sintético, a qual é calculada a partir do dióxido de carbono disponível, visando obter uma razão molar de mistura H_2/CO_2 em torno de 3,0.
Razão molar Hidrogênio/Dióxido de carbono (H_2/CO_2)		O multiplicador pode tomar valores acima de 3,0 kmol ar/kmol H_2 (Ref. Balanço estequiométrico)	Este operador permite estabelecer a vazão molar de hidrogênio total (convencional e de gaseificação de BO) requerido no processo de síntese de metanol, tomando como valor de referência a vazão molar de dióxido de carbono derivado da gaseificação de BO. Para este caso foi considerada uma razão molar de H_2/CO_2 de 3,0, o que garante uma proporção estequiométrica dos reagentes na reação de síntese de metanol.
Misturador de Hidrogênio e Dióxido de Carbono		Hidrogênio Total (Convencional + Gaseificação) Dióxido de Carbono Temperatura e pressão constante (25°C e 1,0 bar)	Este objeto permite misturar duas correntes. O hidrogênio total (convencional extra e de gaseificação) e dióxido de carbono. Este objeto permitirá garantir uma proporção de mistura H_2/CO_2 equivalente a 3,0 requerida na síntese de metanol.
Compressão da mistura H_2/CO_2		Compressão de (3) Etapas Etapa 1. Pressão: 15 bar Etapa 2. Pressão: 30 bar Etapa 3. Pressão: 50 bar Eficiência Isentrópica: 75% (Ref. [146])	Para simulação desta etapa foram selecionados três compressores recíprocos, a fim de simular o processo de compressão. Adicionalmente foram consideradas as correntes energéticas (W5, W6, W7), as quais correspondem aos consumos de energia elétrica dos compressores.

Resfriamento da mistura H_2/CO_2 Pressurizada	 <i>Cooler</i>	Refrigeração (2) Etapas: Temperatura final nas duas etapas: 50°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [141], [142])	Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento da mistura H_2/CO_2 pressurizada até uma temperatura de 50°C. Para isto é definida uma corrente energética de saída em ambos os refrigerados, denominadas de (Q7) e (Q8), as quais correspondem ao calor rejeitado para cada etapa de compressão.
Aquecedor da mistura H_2/CO_2 Pressurizada	 <i>Heater</i>	Temperatura final do aquecimento: 200°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [146], [147].)	Este equipamento permite a simulação do processo de aquecimento da mistura H_2/CO_2 pressurizada até uma temperatura de 200°C, a fim de garantir os requerimentos cinéticos da reação de síntese de metanol. Assim, é definida uma corrente energética de entrada denominada (Q9), a qual corresponde ao calor adicionado para o processo de aquecimento da mistura de reagentes.
Reator de Síntese de Metanol	 <i>Plug Flow Reactor</i>	Modelo de Reação: Equação cinética - Síntese de Metanol (Ref. [147]) Temperatura de Reação: 200°C (Ref. [139], [141]) Queda de pressão: 25 kPa (Ref. [88]) Volume reator: 29,5 m ³ (adaptado de [155]) Comprimento: 6,0 m Diâmetro: 2,5 m	Para a simulação do processo de síntese de metanol foi selecionado um reator de fluxo pistonado. Considerando que o aumento da temperatura desfavorece o equilíbrio químico da reação de síntese devido a sua natureza exotérmica, assumiu-se uma operação isotérmica do reator de síntese, com o intuito de garantir uma temperatura constante no reator, e consequentemente, uma conversão adequada (>90%) dos reagentes. Para isto é definida uma corrente energética de saída no reator (Q10). O volume do reator foi considerado o suficientemente maior (29,5 m ³) para garantir uma conversão adequada do H_2/CO_2 em metanol sintético.
Resfriamento dos Produtos da Síntese de Metanol	 <i>Cooler</i>	Temperatura final: 40°C Queda de pressão: 5 kPa (Ref. [88], [147], [148])	Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento dos produtos da reação de síntese de metanol, atingindo uma temperatura final de 40°C. Para isto é definida uma corrente energética de saída no trocador de calor (Q11), a qual corresponde ao calor rejeitado durante o processo de resfriamento.

Destilação do Metano		<p>Parâmetros da Coluna</p> <p>Pressão no condensador: 1.000 kPa</p> <p>Pressão no <i>reboiler</i>: 1.015 kPa</p> <p>% Molar do metanol no fundo: 0,1%</p> <p>% Molar da água no destilado: 0,1%</p> <p>Relação de Refluxo: 3,0</p> <p>Fase no topo: vapor</p> <p>(Ref. [148])</p>	<p>Este objeto permite a simulação do processo de destilação do metanol, onde são geradas duas correntes mássicas: (i) Destilado (na fase vapor) rico em metanol com alguns traços de gases e vapor de água e (ii) Condensados de vapor de água. Para o processo de destilação, são definidas duas correntes energéticas, as corresponde ao calor adicionado no fundo da coluna (<i>reboiler</i>) e o calor no topo da coluna, associados às correntes (Q12) e (Q13), respectivamente.</p>
Resfriamento dos Produtos da Coluna de Destilação		<p>Temperatura final: 40°C</p> <p>Queda de pressão: 5 kPa</p> <p>(Ref. [88], [147], [148])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de resfriamento dos produtos procedentes do topo da coluna de destilação, os quais estão compostos de metanol, vapor de água e traços de gases, principalmente. Esta corrente abandona a coluna de destilação com uma temperatura em torno de 136°C, atingindo uma temperatura final de 40°C após resfriamento. Para isto é definida uma corrente energética de saída no trocador de calor (Q14), a qual corresponde ao calor rejeitado.</p>
Separação da Metano e Gases		<p>Temperatura operação: 40°C</p> <p>Pressão atmosférica: 1.0 bar</p> <p>(Ref. [88], [148])</p>	<p>Este equipamento permite a simulação do processo de separação do metanol sintético dos gases residuais (H₂ e CO₂, principalmente). Deste modo, o separador <i>flash</i> gera uma corrente de emissões associadas aos gases leves não condensáveis, enquanto a corrente do fundo do separador corresponde ao metanol líquido sintético.</p>

A Figura J1, mostra o esquema de simulação no Aspen HYSYS® para o processo de reforma do gás de síntese, visando a produção de metanol sintético, enquanto a Figura J2 mostra o sistema global integrado da gaseificação dos resíduos de BO de petróleo e o processo de produção de metanol sintético. Finalmente, a Tabela J2 e Tabela J3 apresentam os balanços de massa e energia associados ao processo de reforma do gás de síntese e produção de metanol sintético.

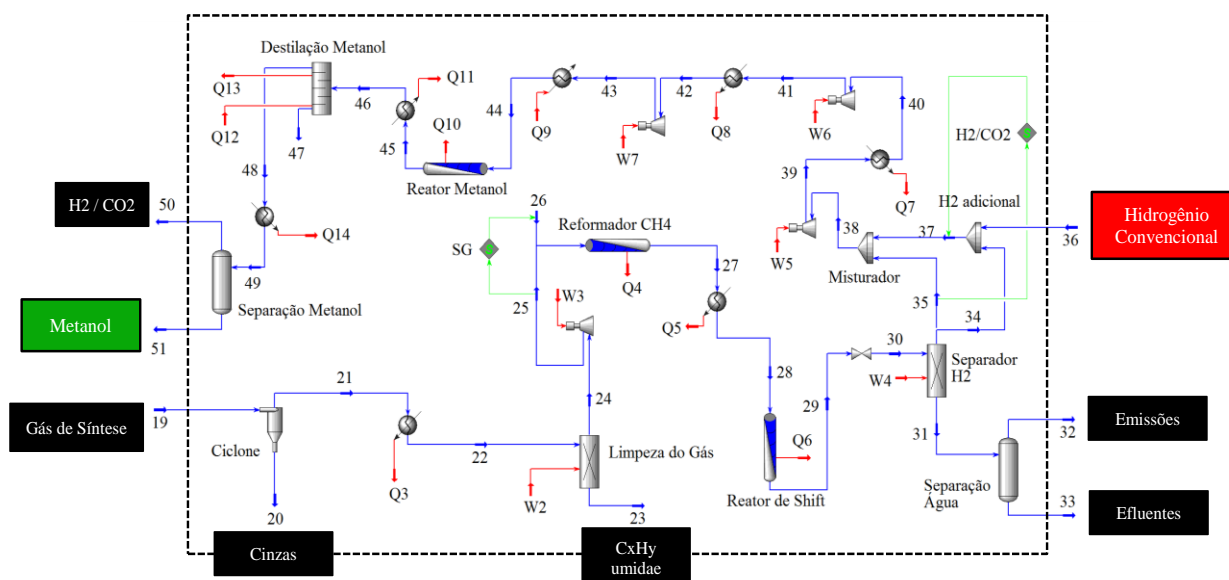


Figura J1 - Esquema do processo de produção de metanol sintético no Aspen HYSYS®

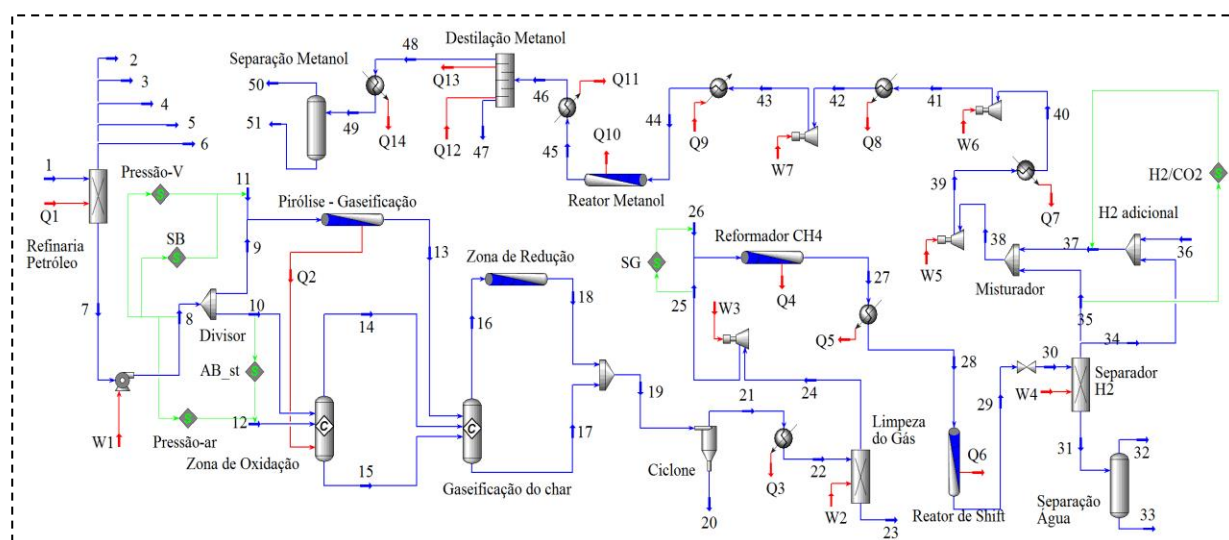


Figura J2 – Esquema integrado da gaseificação de BO de petróleo e produção de metanol sintético no Aspen HYSYS®

Tabela J2 - Balanço de massa na produção de metanol sintético.

Nº	Nome	Fração de Vapor (-)	Temperatura (°C)	Pressão (kPa)	Vazão Molar (kmol/h)	Vazão Mássica (kg/h)	Taxa de Energia (kJ/h)
19	Gás de Síntese	1,0	529,2	150,0	248,6	5771,0	-1,57E+07
20	Cinzas	0,0	529,2	150,0	10,1	337,4	-2,18E+06
21	Gás sem sólidos	1,0	529,2	150,0	238,5	5433,6	-1,35E+07
22	Gás resfriado	1,0	50,0	145,0	238,5	5433,6	-1,75E+07
23	Umidade - CxHy	0,0	50,0	100,0	9,1	298,6	-2,08E+06
24	Gás limpo	1,0	50,0	100,0	229,4	5135,0	-1,57E+07
25	Gás pressurizado	1,0	479,0	1500,0	229,4	5135,0	-1,25E+07
26	Vapor superaquecido	1,0	250,0	1500,0	99,8	1797,2	-2,34E+07
27	Gás reformado	1,0	634,9	1475,0	363,7	6932,3	-2,92E+07
28	Gás reformado frio	1,0	350,0	1470,0	363,7	6932,3	-3,27E+07
29	Gás reforma Shift	1,0	250,0	1445,0	363,7	6932,2	-3,61E+07
30	Gás expandido	1,0	249,3	120,0	363,7	6932,2	-3,61E+07
31	Gases - Vapor	0,8	25,0	100,0	121,8	3132,9	-8,76E+06
32	Emissões	1,0	25,0	100,0	96,4	2675,5	-1,51E+06
33	Efluentes	0,0	25,0	100,0	25,4	457,4	-7,25E+06
34	Hidrogênio	1,0	25,0	100,0	163,1	328,7	2,65E+02
35	Dióxido de carbono	1,0	25,0	100,0	78,9	3470,6	-3,11E+07
36	Hidrogênio convencional	1,0	25,0	100,0	73,5	148,2	1,20E+02
37	Hidrogênio total	1,0	25,0	100,0	236,6	476,9	3,85E+02
38	Mistura H2/CO2	1,0	24,8	100,0	315,4	3947,6	-3,11E+07
39	Mistura H2/CO2 pressurizada	1,0	423,7	1500,0	315,4	3947,6	-2,69E+07
40	Mistura H2/CO2 refrigerada	1,0	50,0	1495,0	315,4	3947,6	-3,08E+07
41	Mistura H2/CO2 pressurizada	1,0	137,1	3000,0	315,4	3947,6	-2,99E+07
42	Mistura H2/CO2 refrigerada	1,0	50,0	2995,0	315,4	3947,6	-3,08E+07
43	Mistura H2/CO2 pressurizada	1,0	112,9	5000,0	315,4	3947,6	-3,02E+07
44	Mistura H2/CO2 aquecida	1,0	200,0	4995,0	315,4	3947,6	-2,93E+07
45	Produtos Síntese	0,0	200,0	4990,0	158,1	3947,5	-3,87E+07
46	Produtos refrigerados	0,0	40,0	4985,0	158,1	3947,5	-4,21E+07
47	Condensados	0,0	180,5	1015,0	78,7	1418,5	-2,15E+07
48	Metanol/gases	1,0	136,2	1000,0	79,4	2529,0	-1,56E+07
49	Metanol/gases resfriados	0,0	40,0	995,0	79,4	2529,0	-1,93E+07
50	Metanol/gases	1,0	39,5	100,0	0,9	12,9	-8,71E+04
51	Metanol líquido	0,0	39,5	100,0	78,5	2516,0	-1,93E+07

Nota: Considerando uma capacidade de gaseificação de 2.000 kg BO/h.

Tabela J3 - Balanço de energia na produção de metanol sintético.

Nº	Nome	Taxa de Energia (kJ/h)
Q3	Taxa de calor de rejeitado	3,96E+06
Q4	Taxa de calor de reforma CH ₄	-6,68E+06
Q5	Taxa de calor rejeitado	3,53E+06
Q6	Taxa de calor de reforma CO	3,32E+06
Q7	Taxa de calor rejeitado	3,87E+06
Q8	Taxa de calor rejeitado	8,69E+05
Q9	Taxa de calor adicionado	8,85E+05
Q10	Taxa de calor no reator	9,38E+06
Q11	Taxa de calor rejeitado	3,39E+06
Q12	Taxa de calor evaporador	1,24E+07
Q13	Taxa de calor condensador	-7,49E+06
Q14	Taxa de calor rejeitado	3,76E+06
W2	Taxa de energia limpeza	-3,56E+05
W3	Taxa de energia compressão	3,25E+06
W4	Taxa de energia separador H ₂	-3,74E+06
W5	Taxa de energia compressor 1 etapa	4,11E+06
W6	Taxa de energia compressor 2 etapa	8,71E+05
W7	Taxa de energia compressor 3 etapa	6,30E+05

Nota: Considerando uma capacidade de gaseificação de 2.000 kg BO/h.

7 BIBLIOGRAFIA

- [1] N. Xu, W. Wang, P. Han, and X. Lu, "Effects of ultrasound on oily sludge deoiling," *J. Hazard. Mater.*, vol. 171, no. 1–3, pp. 914–917, 2009.
- [2] M. J. Ayotamuno, R. N. Okparanma, E. K. Nweneka, S. O. T. Ogaji, and S. D. Probert, "Bio-remediation of a sludge containing hydrocarbons," *Appl. Energy*, vol. 84, no. 9, pp. 936–943, 2007.
- [3] B. Ramaswamy, D. D. Kar, and S. De, "A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation," *J. Environ. Manage.*, vol. 85, no. 1, pp. 150–154, 2007.
- [4] B. Mrayyan and M. N. Battikhi, "Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge," *J. Hazard. Mater.*, vol. 120, no. 1–3, pp. 127–34, 2005.
- [5] American Petroleum Institute, "Environmental Protection for Onshore Oil and Gas Production Operations and Leases," 2009.
- [6] L. J. da Silva, F. C. Alves, and F. P. de França, "A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries," *Waste Manag. Res.*, vol. 30, no. 10, pp. 1016–1030, 2012.
- [7] Y. Xiaogang, T. Wei, and B. Yu, "Demulsification of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the freeze/thaw method," *Energy and Fuels*, vol. 23, no. 1, pp. 481–486, 2009.
- [8] G. Hu, J. Li, and G. Zeng, "Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review," *J. Hazard. Mater.*, vol. 261, pp. 470–490, 2013.
- [9] M. Kriipsalu, M. Marques, and A. Maastik, "Characterization of oily sludge from a wastewater treatment plant flocculation-flotation unit in a petroleum refinery and its treatment implications," *J. Mater. Cycles Waste Manag.*, vol. 10, no. 1, pp. 79–86, 2008.
- [10] M. A. Ávila-Chávez, R. Eustaquio-Rincón, J. Reza, and A. Trejo, "Extraction of hydrocarbons from crude oil tank bottom sludges using supercritical ethane," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 10, pp. 2327–2345, 2007.
- [11] J. Liu, X. Jiang, L. Zhou, X. Han, and Z. Cui, "Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis," *J. Hazard. Mater.*, vol. 161, no. 2–3, pp. 1208–1215, 2009.
- [12] A. Al-Futaisi, A. Jamrah, B. Yaghi, and R. Taha, "Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman," *J. Hazard. Mater.*, vol. 141, no. 3, pp. 557–564, 2007.
- [13] X. Wang, Q. Wang, S. Wang, F. Li, and G. Guo, "Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge," *Bioresour. Technol.*, vol. 111, pp. 308–315, 2012.
- [14] Hojatollah Ghanimi Fard, "Monthly Oil Market Report - Organization of the Petroleum Exporting Countries, July 2017," Vienna, Austria, 2017.
- [15] (ANP). Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, "Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis," Rio Janeiro, 2015.

- [16] R. A. Tahhan, T. G. Ammari, S. J. Goussous, and H. I. Al-Shdaifat, "Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy," *Int. Biodeterior. Biodegradation*, vol. 65, no. 1, pp. 130–134, 2011.
- [17] S. Mishra, J. Jyot, R. C. Kuhad, and B. Lal, "In situ bioremediation potential of an oily sludge-degrading bacterial consortium," *Curr. Microbiol.*, vol. 43, no. 5, pp. 328–335, 2001.
- [18] M. Rondón, P. Bouriart, J. Lachaise, and J. L. Salager, "Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action," *Energy and Fuels*, vol. 20, no. 4, pp. 1600–1604, 2006.
- [19] C. de S. Lima, "Pirólise de Borra Oleosa de Petróleo Utilizando Nanomateriais," Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2014.
- [20] E. A. H. Zubaidy and D. M. Abouelnasr, "Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 88, no. 5, pp. 318–326, 2010.
- [21] F. A. Bezza, M. Beukes, and E. M. N. Chirwa, "Application of biosurfactant produced by *Ochrobactrum intermedium* CN3 for enhancing petroleum sludge bioremediation," *Process Biochem.*, vol. 50, no. 11, pp. 1911–1922, 2015.
- [22] a Y. El Nagggar, E. a Saad, a T. Kandil, and H. O. Elmoher, "Petroleum cuts as solvent extractor for oil recovery from petroleum sludge," *J. Pet. Technol.*, vol. 1, no. November, pp. 10–19, 2010.
- [23] E. A. Taiwo and J. A. Otolorin, "Oil recovery from petroleum sludge by solvent extraction," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 27, no. 8, pp. 836–844, 2009.
- [24] S. Guo, G. Li, J. Qu, and X. Liu, "Improvement of acidification on dewaterability of oily sludge from flotation," *Chem. Eng. J.*, vol. 168, no. 2, pp. 746–751, 2011.
- [25] A. Al-Otoom, M. Allawzi, N. Al-Omari, and E. Al-Hsienat, "Bitumen recovery from Jordanian oil sand by froth flotation using petroleum cycles oil cuts," *Energy*, vol. 35, no. 10, pp. 4217–4225, 2010.
- [26] A. Cambiella, J. M. Benito, C. Pazos, and J. Coca, "Centrifugal separation efficiency in the treatment of waste emulsified oils," *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 84, no. 1 A, pp. 69–76, 2006.
- [27] C. N. Mulligan, "Recent advances in the environmental applications of biosurfactants," *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, vol. 14, no. 5, pp. 372–378, 2009.
- [28] A. A. A. Abdel Azim, A. R. M. Abdul-Raheim, R. K. Kamel, and M. E. Abdel-Raouf, "Demulsifier systems applied to breakdown petroleum sludge," *J. Pet. Sci. Eng.*, vol. 78, no. 2, pp. 364–370, 2011.
- [29] L. M. Whang, P. W. G. Liu, C. C. Ma, and S. S. Cheng, "Application of biosurfactants, rhamnolipid, and surfactin, for enhanced biodegradation of diesel-contaminated water and soil," *J. Hazard. Mater.*, vol. 151, no. 1, pp. 155–163, 2008.
- [30] C. N. Mulligan, "Environmental applications for biosurfactants," *Environ. Pollut.*, vol. 133, no. 2, pp. 183–198, 2005.
- [31] T. M. S. Lima, A. F. Fonseca, B. A. Leão, and A. H. M. Mounteer, "Oil Recovery From Fuel Oil Storage Tank Sludge Using Biosurfactants," *J. Bioremediation Biodegrad.*, vol. 02, no. 04, 2011.

- [32] C. Calvo, M. Manzanera, G. A. Silva-Castro, I. Uad, and J. González-López, "Application of bioemulsifiers in soil oil bioremediation processes. Future prospects," *Sci. Total Environ.*, vol. 407, no. 12, pp. 3634–3640, 2009.
- [33] C. C. Chan and Y. C. Chen, "Demulsification of W/O emulsions by microwave radiation," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 37, no. 15, pp. 3407–3420, 2002.
- [34] W. Tan, X. G. Yang, and X. F. Tan, "Study on demulsification of crude oil emulsions by microwave chemical method," *Sep. Sci. Technol.*, vol. 42, no. 6, pp. 1367–1377, 2007.
- [35] C. S. Fang and P. M. C. Lai, "Microwave heating and separation of water-in-oil emulsions," *J. Microw. Power Electromagn. Energy*, vol. 30, no. 1, pp. 46–57, 1995.
- [36] M. Fortuny, C. B. Z. Oliveira, R. L. F. V. Melo, M. Nele, R. C. C. Coutinho, and A. F. Santos, "Effect of Salinity, Temperature, Water Content, and pH on the Microwave Demulsification of Crude Oil Emulsions [†]," *Energy & Fuels*, vol. 21, no. 3, pp. 1358–1364, 2007.
- [37] A. Domínguez, J. A. Menéndez, M. Inganzo, and J. J. Pis, "Investigations into the characteristics of oils produced from microwave pyrolysis of sewage sludge," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 9, pp. 1007–1020, 2005.
- [38] S. Pilli, P. Bhunia, S. Yan, R. J. LeBlanc, R. D. Tyagi, and R. Y. Surampalli, "Ultrasonic pretreatment of sludge: A review," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 18, no. 1, pp. 1–18, 2011.
- [39] G. R. Check and D. Mowla, "Theoretical and experimental investigation of desalting and dehydration of crude oil by assistance of ultrasonic irradiation," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 20, no. 1, pp. 378–385, 2013.
- [40] K. M. Swamy and K. L. Narayana, "Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 8, no. 4, pp. 341–346, 2001.
- [41] J. Zhang, J. Li, R. W. Thring, X. Hu, and X. Song, "Oil recovery from refinery oily sludge via ultrasound and freeze/thaw," *J. Hazard. Mater.*, vol. 203–204, pp. 195–203, 2012.
- [42] Y. U. Kim and M. C. Wang, "Effect of ultrasound on oil removal from soils," *Ultrasonics*, vol. 41, no. 7, pp. 539–542, 2003.
- [43] Y. Jin, X. Zheng, X. Chu, Y. Chi, J. Yan, and K. Cen, "Oil recovery from oil sludge through combined ultrasound and thermochemical cleaning treatment," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 51, no. 27, pp. 9213–9217, 2012.
- [44] S. Nii, S. Kikumoto, and H. Tokuyama, "Quantitative approach to ultrasonic emulsion separation," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 16, no. 1, pp. 145–149, 2009.
- [45] J. P. Canselier, H. Delmas, A. M. Wilhelm, and B. Abismail, "Ultrasound Emulsification—An Overview," *J. Dispers. Sci. Technol.*, vol. 23, no. 1–3, pp. 333–349, 2002.
- [46] I. Fonts, G. Gea, M. Azuara, J. Ábrego, and J. Arauzo, "Sewage sludge pyrolysis for liquid production: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, no. 5, pp. 2781–2805, 2012.
- [47] S. Zhang, Y. Yan, T. Li, and Z. Ren, "Upgrading of liquid fuel from the pyrolysis of biomass," *Bioresour. Technol.*, vol. 96, no. 5, pp. 545–550, 2005.

- [48] J. Liu, X. Jiang, and X. Han, "Devolatilization of oil sludge in a lab-scale bubbling fluidized bed," *J. Hazard. Mater.*, vol. 185, no. 2–3, pp. 1205–1213, 2011.
- [49] J. Hu, J. Gan, J. Li, Y. Luo, G. Wang, L. Wu, and Y. Gong, "Extraction of crude oil from petrochemical sludge: Characterization of products using thermogravimetric analysis," *Fuel*, vol. 188, pp. 166–172, 2017.
- [50] J. Moltó, A. G. Barneto, J. Ariza, and J. A. Conesa, "Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 103, pp. 167–172, 2013.
- [51] P. Punnaruttanakun, V. Meeyoo, C. Kalambaheti, P. Rangsunvigit, T. Rirksomboon, and B. Kitiyanan, "Pyrolysis of API separator sludge," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 68–69, pp. 547–560, 2003.
- [52] J. A. Conesa, J. Moltó, J. Ariza, M. Ariza, and A. García-Barneto, "Study of the thermal decomposition of petrochemical sludge in a pilot plant reactor," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 107, pp. 101–106, 2014.
- [53] Z. Wang, T. He, J. Qin, J. Wu, J. Li, Z. Zi, G. Liu, J. Wu, and L. Sun, "Gasification of biomass with oxygen-enriched air in a pilot scale two-stage gasifier," *Fuel*, vol. 150, pp. 386–393, 2015.
- [54] Q. Huang, J. Wang, K. Qiu, Z. Pan, S. Wang, Y. Chi, and J. Yan, "Catalytic pyrolysis of petroleum sludge for production of hydrogen-enriched syngas," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 46, pp. 16077–16085, 2015.
- [55] P. Pánek, B. Kostura, I. Cepeláková, I. Koutníka, and T. Tomsejc, "Pyrolysis of oil sludge with calcium-containing additive," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 108, pp. 274–283, 2014.
- [56] P. Basu, *Biomass Gasification and Pyrolysis Practical Design and Theory*. Burlington, USA: Academic press., 2010.
- [57] C. A. V. B. de Sales, D. M. Y. Maya, E. E. S. Lora, R. L. Jaén, A. M. M. Reyes, A. M. González, R. V. Andrade, and J. D. Martínez, "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 Convers. Manag.*, vol. 145, pp. 314–323, 2017.
- [58] S. K. Sansaniwal, K. Pal, M. A. Rosen, and S. K. Tyagi, "Recent advances in the development of biomass gasification technology: A comprehensive review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 72, no. December 2016, pp. 363–384, 2017.
- [59] M. A. Hamad, A. M. Radwan, D. A. Heggo, and T. Moustafa, "Hydrogen rich gas production from catalytic gasification of biomass," *Renew. Energy*, vol. 85, pp. 1290–1300, 2016.
- [60] P. McKendry, "Energy production from biomass (part 3): Gasification technologies," *Bioresour. Technol.*, vol. 83, no. 1, pp. 55–63, 2002.
- [61] E. R. Widjaya, G. Chen, L. Bowtell, and C. Hills, "Gasification of non-woody biomass: A literature review," vol. 89, no. March, pp. 184–193, 2018.
- [62] U. P. D. H. Hofbauer and D.-I. D. R. Rauch, "Hydrogen-rich gas from biomass steam," 2001.
- [63] E. Aydar, S. Gul, F. Akgun, and H. Livatyali, "Effect of the type of gasifying agent on

gas composition in a bubbling fluidized bed reactor,” *J. Energy Inst.*, vol. 87, pp. 35–42, 2014.

- [64] C. A. de S. Oliveira, D. M. Yepes Maya, E. E. Silva Lora, R. Lesme, A. M. Martínez Reyes, A. Martínez González, R. Vieira, and J. D. Martínez Ángel, “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 Convers. Manag.*, vol. 145, pp. 314–323, 2017.
- [65] J. Gil, J. Corella, M. P. Aznar, and M. A. Caballero, “Biomass gasification in atmospheric and bubbling fluidized bed: Effect of the type of gasifying agent on the product distribution,” *Biomass and Bioenergy*, vol. 17, no. 5, pp. 389–403, 1999.
- [66] E. Furimsky, “Gasification of oil sand coke: Review,” *Fuel Process. Technol.*, vol. 56, no. 3, pp. 263–290, 1998.
- [67] S. M. Beheshti, H. Ghassemi, and R. Shahsavan-Markadeh, “A comprehensive study on gasification of petroleum wastes based on a mathematical model,” *Pet. Sci. Technol.*, vol. 32, no. 22, pp. 2674–2681, 2014.
- [68] J. L. Zheng, M. Q. Zhu, J. L. Wen, and R. cang Sun, “Gasification of bio-oil: Effects of equivalence ratio and gasifying agents on product distribution and gasification efficiency,” *Bioresour. Technol.*, vol. 211, pp. 164–172, 2016.
- [69] P. Feng, W. Lin, P. A. Jensen, W. Song, L. Hao, K. Raffelt, and K. Dam-Johansen, “Entrained flow gasification of coal/bio-oil slurries,” *Energy*, vol. 111, pp. 793–802, 2016.
- [70] T. Kan, J. Xiong, X. Li, T. Ye, L. Yuan, Y. Torimoto, M. Yamamoto, and Q. Li, “High efficient production of hydrogen from crude bio-oil via an integrative process between gasification and current-enhanced catalytic steam reforming,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 35, no. 2, pp. 518–532, 2010.
- [71] E. Furimsky, “Gasification in Petroleum Refinery of 21st Century,” *Oil Gas Sci. Technol.*, vol. 54, no. 5, pp. 597–618, 1999.
- [72] L. C. Castañeda, J. A. D. Muñoz, and J. Ancheyta, “Combined process schemes for upgrading of heavy petroleum,” *Fuel*, vol. 100, pp. 110–127, 2012.
- [73] X.-G. Yue, M. J. Esfahani, H. Akbai, and A. Foroughi, “A kinetic model for gasification of heavy oil with in situ CO₂ capture,” *Pet. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 22, pp. 1833–1836, 2016.
- [74] M. Banisaeed and A. Rezaee-Manesh, “A parametric study for gasification of liquid fuels,” *Pet. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 11–12, pp. 976–979, 2016.
- [75] X. Yang, A. Hamidzadeh, M. Ilkhani, A. Foroughi, M. J. Esfahani, and M. Motahari-Nezhad, “Aspen plus simulation of heavy oil gasification in a fluidized bed gasifier,” *Pet. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 17–18, pp. 1530–1533, 2016.
- [76] B. Peng, M. R. Farahani, and W. Gao, “Aspen Plus simulation of steam-gasification of different crude oils: A detailed comparison,” *Pet. Sci. Technol.*, vol. 35, no. 4, pp. 332–337, 2017.
- [77] M. Ashizawa, S. Hara, K. Kidoguchi, and J. Inumaru, “Gasification characteristics of extra-heavy oil in a research-scale gasifier,” *Energy*, vol. 30, no. 11–12 SPEC. ISS., pp. 2194–2205, 2005.

- [78] M. Vaezi, M. Passandideh-Fard, M. Moghiman, and M. Charmchi, "Gasification of heavy fuel oils: A thermochemical equilibrium approach," *Fuel*, vol. 90, no. 2, pp. 878–885, 2011.
- [79] M. Gross, J. Wolff, and K. U. Gmbh, "Gasification of Residue as a Source of Hydrogen for Refining Industry in India," in *2000 Gasification Technologies Conference*, 2000, pp. 1–12.
- [80] J. H. Gary and G. E. Handwerk, *Petroleum Refining - Technology and Economics*, Fourth Edi. New York: Marcel Dekker, Inc, 2001.
- [81] J. Dufour, D. P. Serrano, J. L. Gálvez, J. Moreno, and C. García, "Life cycle assessment of processes for hydrogen production. Environmental feasibility and reduction of greenhouse gases emissions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 34, no. 3, pp. 1370–1376, 2009.
- [82] P. Nikolaidis and A. Poullikkas, "A comparative overview of hydrogen production processes," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 67, pp. 597–611, 2017.
- [83] S. Cheng, Y. Wang, N. Gao, F. Takahashi, A. Li, and K. Yoshikawa, "Pyrolysis of oil sludge with oil sludge ash additive employing a stirred tank reactor," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 120, pp. 511–520, 2016.
- [84] P. Hunpinyo, P. Narataruksa, S. Tungkamani, K. Pana-Supphamassadu, and N. Chollacoop, "Evaluation of techno-economic feasibility biomass-to-energy by using ASPEN Plus®: A case study of Thailand," *Energy Procedia*, vol. 42, pp. 640–649, 2013.
- [85] B. Dai, L. Zhang, J. fang Cui, A. Hoadley, and L. Zhang, "Integration of pyrolysis and entrained-bed gasification for the production of chemicals from Victorian brown coal — Process simulation and exergy analysis," *Fuel Process. Technol.*, vol. 155, pp. 21–31, 2017.
- [86] Y. M. Alshammari and K. Hellgardt, "A new HYSYS model for underground gasification of hydrocarbons under hydrothermal conditions," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 24, pp. 12648–12656, 2014.
- [87] M. Bassyouni, S. W. Ul Hasan, M. H. Abdel-Aziz, S. M. S. Abdel-Hamid, S. Naveed, A. Hussain, and F. N. Ani, "Date palm waste gasification in downdraft gasifier and simulation using ASPEN HYSYS," *Energy Convers. Manag.*, vol. 88, pp. 693–699, 2014.
- [88] Aspentech, "Aspen HYSYS - Operations Guide," Crambridge USA, 2004.
- [89] C. Schmitz, L. Datsevitch, and A. Jess, "Deep desulfurization of diesel oil : kinetic studies and process-improvement by the use of a two-phase reactor with pre-saturator," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 59, pp. 2821–2829, 2004.
- [90] C. Gai, Y. Guo, T. Liu, N. Peng, and Z. Liu, "Hydrogen-rich gas production by steam gasification of hydrochar derived from sewage sludge," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 41, no. 5, pp. 3363–3372, 2016.
- [91] Z. Khan, S. Yusup, M. M. Ahmad, and B. L. F. Chin, "Hydrogen production from palm kernel shell via integrated catalytic adsorption (ICA) steam gasification," *Energy Convers. Manag.*, vol. 87, no. x, pp. 1224–1230, 2014.
- [92] P. Ji, W. Feng, and B. Chen, "Production of ultrapure hydrogen from biomass gasification with air," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 64, pp. 582–592, 2009.

- [93] P. J. S. L. Douglas Smoot, *Coal combustion and gasification*, 1 st. New York: Springer Science+ Business, 1985.
- [94] C. K. Westbrook and L. Dryer, "Chemical Kinetic Modeling of Hydrocarbon Combustion," *Energy Combust. Sci.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–57, 1984.
- [95] A. Gómez-Barea and B. Leckner, "Modeling of biomass gasification in fluidized bed," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 36, pp. 444–509, 2010.
- [96] Y. C. Choi, X. Y. Li, T. J. Park, J. H. Kim, and J. G. Lee, "Numerical study on the coal gasification characteristics in an entrained flow coal gasifier," *Fuel*, vol. 80, no. 15, pp. 2193–2201, 2001.
- [97] G. Groppi, E. Tronconi, P. Forzatti, and M. Berg, "Mathematical modelling of catalytic combustors fuelled by gasified biomasses," *Catal. Today*, vol. 59, no. 1–2, pp. 151–162, 2000.
- [98] M. L. De Souza-Santos, "Comprehensive modeling and simulation of fluidized bed boilers and gasifiers," *Fuel*, vol. 68, no. 12, pp. 1507–1522, 1989.
- [99] P. Morf, P. Hasler, and T. Nussbaumer, "Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips," *Fuel*, vol. 81, no. 7, pp. 843–853, 2002.
- [100] C. C. Sreejith, C. Muraleedharan, and P. Arun, "Air-steam gasification of biomass in fluidized bed with CO₂ absorption : A kinetic model for performance prediction," *Fuel Process. Technol.*, vol. 130, pp. 197–207, 2015.
- [101] A. Jess, "Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels," *Fuel*, vol. 75, no. 12, pp. 1441–1448, 1996.
- [102] J. Corella and A. Sanz, "Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 9, pp. 1021–1053, 2005.
- [103] I. Ar and G. Dogu, "Calcination kinetics of high purity limestones," *Chem. Eng. J.*, vol. 83, no. 2, pp. 131–137, 2001.
- [104] H. Ghassemi, S. M. Beheshti, and R. Shahsavan-Markadeh, "Mathematical modeling of extra-heavy oil gasification at different fuel water contents," *Fuel*, vol. 162, pp. 258–263, 2015.
- [105] R. Coll, J. Salvadó, X. Farriol, and D. Montané, "Steam reforming model compounds of biomass gasification tars: Conversion at different operating conditions and tendency towards coke formation," *Fuel Process. Technol.*, vol. 74, no. 1, pp. 19–31, 2001.
- [106] M. L. Valderrama Rios, A. M. González, E. E. S. Lora, and O. A. Almazán del Olmo, "Reduction of tar generated during biomass gasification: A review," *Biomass and Bioenergy*, vol. 108, no. December 2017, pp. 345–370, 2018.
- [107] P. J. Woolcock and R. C. Brown, "A review of syngas cleaning technologies," *Handb. Biomass Gasif.*, vol. 2, pp. 125–158, 2012.
- [108] P. De Filippis, M. Scarsella, B. De Caprariis, and R. Uccellari, "Biomass Gasification Plant and Syngas Clean-up System," *Energy Procedia*, vol. 75, pp. 240–245, 2015.
- [109] J. M. Ogden, "Review of Small Stationary Reformers for Hydrogen Production," 2001.
- [110] J. Moreno and J. Dufour, "Life cycle assessment of hydrogen production from biomass

gasification. Evaluation of different Spanish feedstocks,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 18, pp. 7616–7622, 2013.

- [111] C. Evenson and D. Waters, “High Temperature , Hydrogen Separation,” 2011.
- [112] A. P. Simpson and A. E. Lutz, “Exergy analysis of hydrogen production via steam methane reforming,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 32, no. 18, pp. 4811–4820, 2007.
- [113] S. Adhikari and S. Fernando, “Hydrogen membrane separation techniques,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. i, pp. 875–881, 2006.
- [114] L. Barelli, G. Bidini, F. Gallorini, and S. Servili, “Hydrogen production through sorption-enhanced steam methane reforming and membrane technology: A review,” *Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 554–570, 2008.
- [115] A. Susmozas, D. Iribarren, and J. Dufour, “Life-cycle performance of indirect biomass gasification as a green alternative to steam methane reforming for hydrogen production,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 38, no. 24, pp. 9961–9972, 2013.
- [116] Z. Deng, T. Wang, and Z. Wang, “Hydrodesulfurization of diesel in a slurry reactor,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 65, no. 1, pp. 480–486, 2010.
- [117] Petrobras, “Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico - Óleo Diesel S500,” Rio de Janeiro (RJ) - Brasil, 2014.
- [118] K. Keyvanloo, S. J. Lanham, and W. C. Hecker, “Kinetics of Fischer-Tropsch synthesis on supported cobalt: Effect of temperature on CO and H₂ partial pressure dependencies,” *Catal. Today*, vol. 270, pp. 9–18, 2016.
- [119] M. Peer, S. M. Kamali, M. Mahdeyarfar, and T. Mohammadi, “Separation of hydrogen from carbon monoxide using a hollow fiber polyimide membrane: Experimental and simulation,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 30, no. 10, pp. 1418–1425, 2007.
- [120] C. Gu, G. H. Gao, Y. X. Yu, and T. Nitta, “Simulation for separation of hydrogen and carbon monoxide by adsorption on single-walled carbon nanotubes,” *Fluid Phase Equilib.*, vol. 194–197, pp. 297–307, 2002.
- [121] I. J. Duti, M. Maliha, and R. Amin, “Analysis of petroleum production from coconut husks and shells by Fischer–Tropsch process,” in *International Conference on Mechanical Engineering and Renewable Energy*, 2015, vol. 102, pp. 26–29.
- [122] A. Steynberg and M. Dry, *Fischer-Tropsch Technology*, no. 152. Elsevier Science & Technology Books, 2004.
- [123] R. Zennaro, M. Tagliabue, and C. H. Bartholomew, “Kinetics of Fischer – Tropsch synthesis on titania-supported cobalt,” *Catal. Today*, vol. 58, pp. 309–319, 2000.
- [124] S. S. Ail and S. Dasappa, “Biomass to liquid transportation fuel via Fischer Tropsch synthesis–technology review and current scenario,” *Renew. Sustain. energy Rev.*, vol. 58, pp. 267–286, 2016.
- [125] G. Haarlemmer and T. Bensabath, “Comprehensive Fischer-Tropsch reactor model with non-ideal plug flow and detailed reaction kinetics,” *Comput. Chem. Eng.*, vol. 84, pp. 281–289, 2016.
- [126] A. Nakhaei Pour, M. R. Housaindokht, S. F. Tayyari, J. Zarkesh, and M. R. Alaei, “Kinetic studies of the Fischer-Tropsch synthesis over La, Mg and Ca promoted nano-structured iron catalyst,” *J. Nat. Gas Sci. Eng.*, vol. 2, no. 2–3, pp. 61–68, 2010.

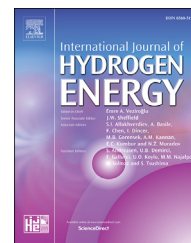
- [127] M. Baratieri, P. Baggio, B. Bosio, M. Grigiante, and G. A. Longo, "The use of biomass syngas in IC engines and CCGT plants: A comparative analysis," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 29, no. 16, pp. 3309–3318, 2009.
- [128] A. Pradhan, P. Baredar, Kumar, and Anil, "Syngas as An Alternative Fuel Used in Internal Combustion Engines: A Review," *J. Pure Appl. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 2, pp. 51–66, 2015.
- [129] P. Mondal, G. S. Dang, and M. O. Garg, "Syngas production through gasification and cleanup for downstream applications - Recent developments," *Fuel Process. Technol.*, vol. 92, no. 8, pp. 1395–1410, 2011.
- [130] A. L. Boehman and O. Le Corre, "Combustion of syngas in internal combustion engines," *Combust. Sci. Technol.*, vol. 180, no. 6, pp. 1193–1206, 2008.
- [131] R. Bates and K. Dölle, "Syngas Use in Internal Combustion Engines - A Review," *Adv. Res.*, vol. 10, no. 1, pp. 1–8, 2017.
- [132] B. Gamiño and J. Aguilón, "Numerical simulation of syngas combustion with a multi-spark ignition system in a diesel engine adapted to work at the Otto cycle," *Fuel*, vol. 89, no. 3, pp. 581–591, 2010.
- [133] A. Z. Mendiburu, J. J. Roberts, J. A. Carvalho, and J. L. Silveira, "Thermodynamic analysis and comparison of downdraft gasifiers integrated with gas turbine, spark and compression ignition engines for distributed power generation," *Appl. Therm. Eng.*, vol. 66, no. 1–2, pp. 290–297, 2014.
- [134] S. Wiemann, R. Hegner, B. Atakan, C. Schulz, and S. A. Kaiser, "Combined production of power and syngas in an internal combustion engine – Experiments and simulations in SI and HCCI mode," *Fuel*, vol. 215, no. October 2017, pp. 40–45, 2018.
- [135] Z. Wang, H. Liu, and R. D. Reitz, "Knocking combustion in spark-ignition engines," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 61, pp. 78–112, 2017.
- [136] F. Y. Hagos, A. R. A. Aziz, and S. A. Sulaiman, "Syngas (H₂/CO) in a spark-ignition direct-injection engine. Part 1: Combustion, performance and emissions comparison with CNG," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 39, no. 31, pp. 17884–17895, 2014.
- [137] N. Indrawan, S. Thapa, P. R. Bhoi, R. L. Huhnke, and A. Kumar, "Engine power generation and emission performance of syngas generated from low-density biomass," *Energy Convers. Manag.*, vol. 148, pp. 593–603, 2017.
- [138] L. La Villetta, M. Costa, M. Cirillo, D. Massarotti, N. Vanoli, "Performance analysis of a biomass powered micro-cogeneration system based on gasification and syngas conversion in a reciprocating engine," *Energy Convers. Manag.*, vol. 175, no. 1, pp. 33–48, Nov. 2018.
- [139] A. Ollerhead and S. J. Kmiotek, "Ammonia Synthesis for Fertilizer Production," 2015.
- [140] M. C. Campo, F. D. Magalhães, and A. Mendes, "Separation of nitrogen from air by carbon molecular sieve membranes," *J. Memb. Sci.*, vol. 350, no. 1–2, pp. 139–147, 2010.
- [141] T. L. Norris, "Kinetic model of ammonia synthesis in the solar nebula," *Earth Planet. Sci. Lett.*, vol. 47, no. 1, pp. 43–50, 1980.
- [142] J. M. Modak, "Haber Process for Ammonia Synthesis," *Resonance*, vol. 7, no. 8, pp. 69–77, 2002.

- [143] Y. Bicer, I. Dincer, C. Zamfirescu, G. Vezina, and F. Raso, "Comparative life cycle assessment of various ammonia production methods," *J. Clean. Prod.*, vol. 135, pp. 1379–1395, 2016.
- [144] L. P. Rangel and P. M. Büchler, "Estudo do nitrogênio na combustão do gás natural," *Quim. Nova*, vol. 28, no. 6, pp. 957–963, 2005.
- [145] R. F. Baddour, P. L. T. Brian, B. A. Logeais, and J. P. Eymery, "Steady-state simulation of an ammonia synthesis converter," *Chem. Eng. Sci.*, vol. 20, no. 4, pp. 281–292, 1965.
- [146] K. Kobl, S. Thomas, Y. Zimmermann, K. Parkhomenko, and A. C. Roger, "Power-law kinetics of methanol synthesis from carbon dioxide and hydrogen on copper–zinc oxide catalysts with alumina or zirconia supports," *Catal. Today*, vol. 270, pp. 31–42, 2016.
- [147] É. S. Van-Dal and C. Bouallou, "Design and simulation of a methanol production plant from CO₂ hydrogenation," *J. Clean. Prod.*, vol. 57, no. October, pp. 38–45, 2013.
- [148] Queen's University Department of Chemical Engineeringmical, "HYSYS Design Tutorial." 2009.
- [149] W. Gao, M. R. Farahani, M. Rezaei, R. Kanna, and A. Rezaee-Manesh, "Mathematical modeling of unsteady-state gasification of petroleum residue," *Pet. Sci. Technol.*, vol. 34, no. 24, pp. 1946–1951, 2016.
- [150] R. Domenichini, M. Gallio, and A. Lazzaretto, "Combined production of hydrogen and power from heavy oil gasification: Pinch analysis, thermodynamic and economic evaluations," *Energy*, vol. 35, no. 5, pp. 2184–2193, 2010.
- [151] O. Orhan, G. İs, and E. Alper, "Gasification of Oil Refinery Waste for Power and Hydrogen Production," in *International Conference on Industrial Engineering and Operations Management*, 2014, pp. 1404–1414.
- [152] N. Gao, X. Wang, A. Li, C. Wu, and Z. Yin, "Hydrogen production from catalytic steam reforming of benzene as tar model compound of biomass gasification," vol. 148, pp. 380–387, 2016.
- [153] K. R. Craig and M. K. Mann, "Cost and Performance Analysis of Biomass-Based Integrated Gasification Combined-Cycle (BIGCC) Power Systems Cost and Performance Analysis of Biomass-Based Integrated Gasification Combined-Cycle (BIGCC) Power Systems," 1996.
- [154] W. Elsner, M. Wysocki, P. Niegodajew, and R. Borecki, "Experimental and economic study of small-scale CHP installation equipped with downdraft gasifier and internal combustion engine," *Appl. Energy*, vol. 202, pp. 213–227, 2017.
- [155] K. Eyalarasan, M. D. Tesfamariam, H. Meleake, and A. Gebreyonas, "Design of Process Plant for Producing Hydrogen from Steam Reforming of Natural Gas," vol. 2, no. 12, pp. 746–754, 2013.
- [156] M. C. Ekwonu, S. Perry, and E. A. Oyedoh, "Modelling and Simulation of Gas Engines Using Aspen HYSYS," *J. Eng. Sci. Technol. Rev.*, vol. 6, no. 3, pp. 1–4, 2013.

**ANEXO A – Produção de hidrogênio a partir da
gaseificação de misturas de BO petróleo/biomassa**

Available online at www.sciencedirect.com

ScienceDirect

journal homepage: www.elsevier.com/locate/hydro

Hydrogen production from oil sludge gasification/biomass mixtures and potential use in hydrotreatment processes

Aldemar Martínez González ^{a,*}, Electo Eduardo Silva Lora ^a,
José Carlos Escobar Palacio ^a, Oscar Agustín Almazán del Olmo ^b

^a NEST—Excellence Group in Thermal Power and Distributed Generation, Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá, Av. BPS 1303, Itajubá, MG, CEP, 37500-903, Brazil

^b ICIDCA — Instituto Cubano de Investigaciones de Los Derivados de La Caña de Azúcar, Via Blanca y Carretera Central 804, San Miguel Del Padrón, A.P. 4036, La Habana, Cuba

ARTICLE INFO

Article history:

Received 25 November 2017

Received in revised form

20 February 2018

Accepted 5 March 2018

Available online 24 March 2018

Keywords:

Oil sludge

Hydrogen

Gasification

Biomass

Hydrosulphurization

ABSTRACT

Gasification of oil sludge (OS) from crude oil refinery and biomass was investigated to evaluate hydrogen production and its potential use in diesel oil hydrosulphurization process. Gasification process was studied by Aspen Hysys[®] tools, considering different kinetic model for main OS compounds. Air and superheated steam mixtures as gasifying agents were simulated. Gasification parameters like: temperature, syngas chemical composition and gas yield were evaluated. Results showed OS thermal conversion needs a working temperature above 1300 °C to ensure a high conversion (>90%) of OS compounds. Thermal energy requirement for gasification was estimated between 0.80 and 1.25 kWh/kg OS, considering equivalence air (ER) and steam/oil sludge (SOS) ratio between 0.25–0.37 and 0.2–1.5 kg steam/kg OS, respectively. The gas yield was 2.28 Nm³/kg OS, with a H₂ content close to 25 mol%, for a H₂ potential production about 1.84 Nm³ H₂/kg OS; nevertheless, when OS and biomass mixtures are used, hydrogen production increases to 3.51 Nm³ H₂/kg OS, meaning 37% of H₂ (from natural gas) required for diesel oil hydrosulphurization could be replaced, becoming an added value technological alternative for OS waste conversion as a source of H₂, inducing a considerable reduction of greenhouse gases and non-renewables resources.

© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Introduction

According to the OPEC report, global refinery capacity for crude oil is above 90 mb/d (4313 million tons/year, based on crude oil WTI at 39.6 API) [1]. This industry generated a considerable amount of oil sludge (OS), producing around 1.0 ton of this residue for every 500 tons of crude oil processed

(0.2 wt%) [2], where United States and China are the largest producers, with an annual production of O nearly 4.5 and 3.0 million tons, respectively [3,4], whereas, the amount OS produced by the petrochemical industry in Brazil was estimated in 0.23 tons per year. In these sense, in coming years, a global production of OS between 8.6 and 43 million tons/year is expected considering a OS production yield around 0.2 and 1.0 wt% of oil processed, respectively.

* Corresponding author.

E-mail address: aldeuis@gmail.com (A. Martínez González).

<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.025>

0360-3199/© 2018 Hydrogen Energy Publications LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

Abbreviations

BOS	Biomass-to-oil sludge ratio
BTX	Benzene Toluene Xylene
ER	Equivalence ratio
LHV	Lower heating value
HHV	Higher heating value
HDT	Hydro-desulfurization technology
HSD	High sulfur diesel
OS	Oil Sludge
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon
SARA	Saturated aromatic resins asphaltenes
SOS	Steam-to-oil sludge ratio
SS	Steam-to-syngas ratio
TPH	Total petroleum hydrocarbon
WGS	Water–gas shift
mb/d	Millions of barrels per day
r_i	Chemical reaction rater ($\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$)
A_i	Pre-exponential factor from Arrhenius's equation ($1/\text{s}$)
E_{ai}	Activation energy (kJ/kmol)
R	Ideal gas constant ($8.3145 \text{ kJ}/\text{kmol}\cdot\text{K}$)
T	Absolute temperature (K)
$[\text{C}_x\text{H}_y]$	Molar concentration of hydrocarbon (mol/m^3)
$[\text{H}_2]$	Molar concentration of hydrogen (mol/m^3)
$[\text{O}_2]$	Molar concentration of oxygen (mol/m^3)
$[\text{H}_2\text{O}]$	Molar concentration of water (mol/m^3)
$[\text{CO}_2]$	Molar concentration of carbon dioxide (kmol/m^3)
$[\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}]$	Mass concentration of hydrocarbon dibenzothiophene (ppm)
α	Order of chemical reaction with respect to hydrocarbon (-)
β	Order of chemical reaction with respect to hydrogen (-)
γ	Order of chemical reaction with respect to oxygen (-)
δ	Order of chemical reaction with respect to water (-)
ϵ	Order of chemical reaction with respect to carbon dioxide (-)
a	Index of temperature intensity in chemical kinetic

Oil sludge is considered a recalcitrant residue, consisting mainly of a complex mixture of water, solids, heavy hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) and heavy metals [5,6]. Its pH value can range from 6.5 to 7.5 and its chemical composition depends on: oil origin, oil process scheme, equipment and reagents used in refining process. OS total petroleum hydrocarbon (TPH) content may range from 5 to 86.2 wt%, whereas water and solids content will range from 30 to 85 wt% and 5–46 wt%, respectively [7]. OS organic compounds content can generally be classified into four fractions: aliphatic, aromatic, NSO compounds (Nitrogen, Sulfur and Oxygen) and asphaltenes [8]. In this way, the most common compounds are: alkanes, cycloalkanes, benzene, toluene,

xylenes, naphthalene, phenols, and various PAHs, among them: phenanthrene, anthracene, chrysene, benzofluorene, and pyrene [3]. Presence of asphaltenes and resins along with free water can be responsible of oil-water emulsion stability, since these components contain hydrophilic fractions [9,5].

In recent years, management and final disposal of OS generated during oil refining process has received increasing attention due to its high concentration of PAHs and heavy metals, being recognized as a hazardous waste in many countries, in such a way that inadequate disposal or insufficient treatment can pose serious threats to environment stability and human health [10,8]. A variety of physicochemical, biological and thermal methods for OS treatment have been recently developed, such as: centrifugation, solidification/stabilization, solvent extraction, ultrasonic treatment, incineration, pyrolysis [11–13], and in some literature reporting use of microbial and biodegradable materials [3,14]. However, the efficiency of chemical and biological OS treatment systems is affected by the formation of water-oil stable emulsion, which leads an increase in investment and operational cost in comparison with thermal treatment [15]. So, thermal processes like pyrolysis and gasification have become promising methods for OS treatment, where significant production of fuel gases and liquids with high hydrocarbon content (C_xH_y) are expected with physic-chemical characteristics comparable to low grade petroleum distillates [16–18].

Shuo et al. [19] accomplished OS pyrolysis with oil sludge ash additive and noted that oily products quality was improved by Al_2O_3 , Fe_2O_3 addition. Huang et al. [20] proposed catalytic pyrolysis in two stages for treatment of different OS types, showing that for catalytic temperatures higher than 1000 °C the hydrogen production rate can range from 0.11 $\text{Nm}^3/\text{kg OS}$ to 0.28 $\text{Nm}^3/\text{kg OS}$, while temperatures lower than 1000 °C favor the production of CH_4 and CO . Moltó et al. [21] studied OS pyrolysis/gasification from different sources of a crude oil refinery. Influence of heating rate, oxygen presence and residence time over syngas composition was tested, finding for a heating rate of 4 K/s the highest H_2/CO ratio. Nevertheless, for higher heating rates of about 10 K/s a reduction in H_2 composition was observed, while CH_4 and CO_2 syngas contents were increased. Pánek et al. [22] evaluated OS pyrolysis by thermo-gravimetry in a laboratory-scale reactor using calcium oxide as an additive, which limits char formation (solid coal) to less than 2 wt% and promotes large amount of oil rich on aliphatic compounds with a Higher Heating Value (HHV) of about 42 MJ/kg and low sulfur content.

Gasification is considered a clean technology for energy conversion with minimum environmental impact using biomass and solid wastes as feedstock. Although OS gasification is not common, this technology is used to obtain a producer gas rich in H_2 , CO , CH_4 and (C_xH_y) [23]. However, gas composition depends on raw material, operating conditions and gasifier design, as well as on gasifying agent (air, vapor, oxygen or mixtures between them) [24,25]. Production of hydrogen-enriched syngas from renewable biomass or organic wastes through gasification process has been intensively explored because of its low operation cost and high possibility for commercialization [26,27]. Many scientific works have been dealing with enhancing hydrogen yield from various wastes. Cao et al. [28] tested sugarcane bagasse

In this sense, this work proposes an alternative treatment of OS generated in a medium size crude Brazilian oil refinery as a non-conventional new route for hydrogen production, considering OS environmental management and economic valorization its final disposal. Such alternative explored is based on gasification process for production of hydrogen-enriched syngas, which can be used in hydrotreatment processes [34]. For this purpose, a simulation for referred alternative was approached, where hydrogen production from OS and some gasification performance parameters were studied. Likewise, a scenario of OS-biomass co-gasification for hydrogen production and potential use in crude oil refinery process was evaluated.

Component	Sugarcane bagasse (wt%)	Rice husk (wt%)	Eucalyptus (wt%)	Pine (wt%)
C	44.80	40.96	49.10	49.25
H	5.35	4.30	5.87	5.99
O	39.55	35.86	43.97	44.36
N	0.38	0.41	0.30	0.06
S	0.01	0.02	0.01	0.03
Ash	9.91	18.45	0.75	0.31
Total	100	100	100	100

Initially, model components for refining products and OS compounds were chosen from Aspen-Hysys database. Chemical reactions and kinetic parameters were taken from literature according to the main OS compound previously selected. OS gasification process, hydrogen conventional production from catalytic steam reforming of natural gas and hydrodesulphurization of high sulfur diesel (HSD) were simulated by using Aspen-Hysys 8.6 software. OS gasification process was extended to hydrogen production by syngas reforming to obtain highest possible hydrogen, as shown in [Fig. 1](#). OS and biomass mixtures were considered with the purpose to estimate the maximum hydrogen yield obtained from an integrated OS-biomass co-gasification system. [Table 1](#) shows elemental composition of main residual biomasses and energy crops, which can potentially be used with OS in co-gasification process. Conventional hydrogen fraction that could be replaced by hydrogen from OS gasification, in HSD hydrodesulfurization process, was calculated.

To carry out the simulation cases was considered the annual production of petrochemical derivatives from crude oil refining in Brazil, which was taken from the Brazilian

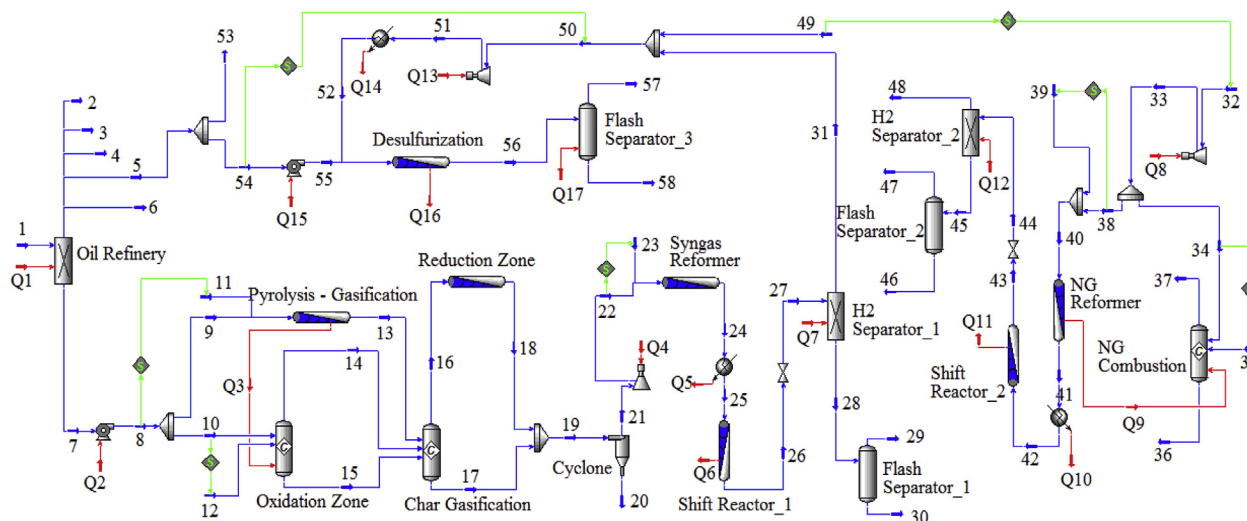


Fig. 1 – Scheme of hydrogen production from oil sludge gasification and its use in diesel oil hydrodesulphurization process.

Table 2 – Main petrochemical derivatives obtained in Brazilian refineries - 2014 [36] and hypothetical model components used in Aspen-Hysys 8.6.

Unified Components	Barrel/day	vol%	Number of Carbons	Components model
Gasoline	499861	22.90	C ₄ -C ₁₂	Octane: C ₈ H ₁₈
GLP	130784	5.99	C ₃ -C ₄	Propane C ₃ H ₈
Oil	1137979	52.14	C ₉ -C ₃₀	Cetane: C ₁₆ H ₃₄
Kerosene	105115	4.82	C ₉ -C ₁₆	Decane C ₁₀ H ₂₂
Oil Sludge	4365	0.20	Aromatics	^a BTX - Phenol – Naphthalene, Others
Other Wastes	304359	13.95	C ₃₀	C ₃₀ H ₆₂
Total	2182463	100.00	-	-

^a BTX: Benzene, Toluene e Xylene.

Table 3 – Hypothetical mass composition of OS considered for simulation.

Components	Molecular Weight (kg/kmol)	wt%
Benzene	78.0	10.0%
Toluene	92.0	10.0%
Naphthalene	128.0	10.0%
Phenol	94.0	10.0%
Xylene	106.0	10.0%
Anthracene	178.0	5.0%
Pyrene	202.0	5.0%
Phenanthrene	178.0	5.0%
Chrysene	228.0	5.0%
Water	18.0	20.0%
Sulfur	32.0	1.00%
Ash + Others Oxides (CaO)	56.0	9.00%
Total		100%

Table 4 – Ultimate and proximate analysis on dry basis and calorific value of oil sludge.

Analysis	Value
Ultimate (wt%) on dry basis	
Carbon	89.3%
Hydrogen	6.9%
Oxygen	2.4%
Sulfur	1.4%
Proximate (wt%) on dry basis	
Moisture	20.0
Ash	9.0
Volatile Matter	16.9
Fixed Carbon	54.1
Energy content (MJ/kg) on dry basis	
HHV	39.9
LHV	38.5

statistical yearbook on oil, natural gas and biofuels to 2014 [36]. Due to high diversity of energetics and non-energetics petrochemicals generated in oil refining, pragmatism advised to select six unique products to delimit the study and facilitate simulation. In this way, total production of gasoline type A and aviation, total diesel oil and fuel oil, and total kerosene for illuminating and aviation were unified in single products called: gasoline, oil and kerosene, respectively. While OS production was assumed as an amount equivalent

to 0.20 wt% of crude oil fed [3]. Table 2 shows the annual production of unified petrochemical derivatives.

Table 2 also shows representative carbons number for each refinery products, as well as model components used in Aspen-Hysys 8.6 software for simulation of OS thermal conversion. Thus, for gasoline case, octane (C₈H₁₈) was selected as hypothetical model compound to represent mixture of low molecular weight paraffinic hydrocarbons contained in it, where there are components with molecular structures between 4 and 12 carbons. Others hypothetical model compounds adopted for simulation can be seen in Table 2. OS was simulated as a mixture of aromatic hydrocarbons with high molecular weight, such as BTX (Benzene, Toluene and Xylene) and some compounds of 2 and 3 aromatic rings [3]. Table 3 and Table 4 show the hypothetical chemical composition and ultimate and proximate analysis for OS, respectively.

Chemical reactions and kinetic parameters

For simulation of OS gasification process, steam catalytic reforming, thermal cracking and partial oxidation reactions were considered to analyze the decomposition of heavy hydrocarbons present in oily waste. Likewise, the main homogeneous and heterogeneous reactions between char and non-condensable gases derived from pyrolysis and OS gasification (Table 5) were contemplated.

Chemical kinetics for each reaction considered in this study was described as a combination of two functions, one corresponds to velocity constant, highly influenced by temperature as established by Arrhenius equation. The other one refers to a mathematical expression, which depend on molar concentration of reactants involved in chemical kinetic. Thus, Eq. (1) represents general reaction rate for each one of chemical reactions described in Table 5. Main kinetic parameters for each chemical reaction, such as: pre-exponential frequency factor of Arrhenius function, activation energy and exponential coefficient - that define the order of each chemical reaction - can be seen in Table 6.

$$r_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R \cdot T}\right) \cdot [C_x H_y]^\alpha \cdot [H_2]^\beta \cdot [O_2]^\gamma \cdot [H_2O]^\delta \cdot [CO_2]^\epsilon \cdot T^a \quad (1)$$

Oil sludge gasification scheme

OS gasification scheme is initially composed of a crude oil distillation unit to estimate the main products from oil

Table 5 – Chemical reactions considered in OS gasification simulation.

r _i	Chemical reaction Stoichiometry	Stoichiometric	ΔH (kJ/mol)
r ₁	Partial oxidation of the phenol	$C_6H_6O + 4O_2 \rightarrow 6CO + 3H_2O$	–1300
r ₂	Partial oxidation of the naphthalene	$C_{10}H_8 + 5O_2 \rightarrow 10CO + 4H_2$	–2200
r ₃	Partial oxidation of benzene	$C_6H_6 + 4.5O_2 \rightarrow 6CO + 3H_2O$	–1500
r ₄	Partial oxidation of toluene	$C_7H_8 + 3.5O_2 \rightarrow 7CO + 4H_2$	–1800
r ₅	Partial oxidation of xylene	$C_8H_{10} + 4O_2 \rightarrow 8CO + 5H_2$	–2100
r ₆	Partial oxidation of the anthracene	$C_{14}H_{10} + 7O_2 \rightarrow 14CO + 5H_2$	–3000
r ₇	Partial oxidation of phenanthrene	$C_{14}H_{10} + 7O_2 \rightarrow 14CO + 5H_2$	–3000
r ₈	Partial oxidation of the pyrene	$C_{16}H_{10} + 8O_2 \rightarrow 16CO + 5H_2$	–3200
r ₉	Partial oxidation of the chrysene	$C_{18}H_{12} + 9O_2 \rightarrow 18CO + 6H_2$	–3700
r ₁₀	Partial oxidation of char (C)	$2C + O_2 \rightarrow 2CO$	–110
r ₁₁	Total oxidation of CO	$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2$	–283
r ₁₂	Hydrogen oxidation	$2H_2 + O_2 \rightarrow 2H_2O$	–240
r ₁₃	Partial oxidation of nitrogen	$N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$	+181
r ₁₄	Thermal cracking of phenol	$C_6H_6O \rightarrow CO + 0.4 C_{10}H_8 + 0.15C_6H_6 + 0.10CH_4 + 0.75H_2$	+51
r ₁₅	Thermal cracking of naphthalene	$C_{10}H_8 \rightarrow 6.5C + 0.5C_6H_6 + 0.5CH_4 + 1.5H_2$	–150
r ₁₆	Reforming the benzene	$C_6H_6 + 2H_2O \rightarrow 1.5C + 2.5CH_4 + 2CO$	–7.8
r ₁₇	Reforming the toluene	$C_7H_8 + 2H_2O \rightarrow 2C + 3CH_4 + 2CO$	–12
r ₁₈	Reforming the xylene	$C_8H_{10} + 2H_2O \rightarrow 2CO + 0.556C_6H_6 + 2.667CH_4$	+90
r ₁₉	Reforming the anthracene	$C_{14}H_{10} + 2H_2O \rightarrow 2CO + 0.10C_6H_6 + 0.4CH_4 + 3.7H_2 + 0.55C_{10}H_8 + 5.5C$	+94
r ₂₀	Reforming the phenanthrene	$C_{14}H_{10} + 2H_2O \rightarrow 2CO + 0.10C_6H_6 + 0.4CH_4 + 4.7H_2 + 0.30C_{10}H_8 + 8C$	+79
r ₂₁	Reforming the chrysene	$C_{18}H_{12} + 2H_2O \rightarrow 2CO + 0.13C_6H_6 + 0.33CH_4 + 4.43H_2 + 0.63C_{10}H_8 + 8.59C$	+81
r ₂₂	Reforming the pyrene	$C_{16}H_{10} + 2H_2O \rightarrow 2CO + 0.1C_6H_6 + 0.3CH_4 + 5.7H_2 + 0.1C_{10}H_8 + 12.1C$	+38
r ₂₃	Hydrogenation of char	$C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	–75
r ₂₄	Boudouard reaction	$C + CO_2 \rightarrow 2CO$	+170
r ₂₅	Gasification of char	$C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	+130
r ₂₆	CaCO ₃ Formation	$CaO + CO_2 \rightarrow CaCO_3$	–170
r ₂₇	Reforming methane	$CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	+206
r ₂₈	Shift reaction	$CO + H_2O \rightarrow H_2 + CO_2$	–41
r ₂₉	Desulphurization Reaction	$C_{12}H_8S + 2H_2 \rightarrow C_{12}H_{10} + H_2S$	–90

refining. The refining unit was simulated taking into account an average capacity ~1000 t/h of crude oil (WTI at 39.6 API), while products obtained from atmospheric distillation were estimated from yields and components described in Table 2. The OS and HSD fuel will be fed to gasification and hydro-desulphurization units, respectively, as shown in Fig. 1. The OS produced correspond to 0.20 wt% of refined crude oil (2000 kg/h). This OS is pumped to gasification reactor which consists of four stages: the first one corresponds to combustion, where a fraction of oily waste is burned to obtain the thermal energy required, the second one refers to pyrolysis/gasification zone. Both stages were simulated using a conversion reactor (hydrocarbon partial oxidation) and an isothermal piston flow tube reactor, respectively. Combustion and pyrolysis/gasification reactors operation were considered simultaneous with heterogeneous reactions (Table 5).

Subsequently, the third stage of OS gasification corresponds to char/coke gasification process, where main chemical reactions take place in the solid/gas phase. This process was simulated by using a conversion reactor, considering the following order for carbon reactivity: $RC + O_2 \gg RC + H_2O \gg RC + CO_2 \gg RC + H_2$. Energy requirements for these endothermic reactions is provided by excess thermal energy from oxidation process. After gasification of char/coke, two streams are generated, one is a solid phase consisting of ash and carbonaceous material, while other one is a gas phase rich in H_2 , CO , CO_2 , steam, CH_4 and light hydrocarbons. Gas phase passes through the last stage of gasification process (reduction

zone), where homogeneous chemical reactions are predominant. This gasification stage was simulated by adiabatic piston flow reactor, where steam reforming of CH_4 and Shift reactions take place.

Hydrogen production from oil sludge gasification scheme

This alternative corresponds to hydrogen production from syngas steam reforming. Product gas passes through a cyclone for solids and ash separation, after cleaning it is pressurized at 1500 kPa before entering to reforming reactor with high pressure steam (at 1500 kPa and 250 °C). Considering the exothermic nature of Shift reaction, where chemical equilibrium is displaced towards H_2 formation as temperature decreases, the product gases are cooled at 350 °C to favor CO conversion into hydrogen and CO_2 . These last steps involve an addition of two piston-flow tubular reactors, one corresponds to adiabatic reactor for methane steam reforming, while second one refers to a Shift reactor with operation temperature between 250 and 350 °C, ensuring a CO high conversion.

Afterward, product gases are expanded in a valve to 120 kPa. A separation unit was considered to obtain a hydrogen-enriched gas. Residual gases correspond to non-condensable gases mixture (CO , CO_2 , CH_4 , N_2 , among others), hydrocarbons and mainly steam, which is separated as a liquid phase by flash column at atmospheric pressure. Dry gasses and condensates are emissions and effluents from OS gasification process, respectively.

Table 6 – Kinetic parameters of the main chemical reactions in OS gasification.

r_i (mol/m ³ -s)	A_i	E_{ai} (kJ/kmol)	α	β	γ	δ	ε	a	Reference
r_1	0.655×10^3	80235	0.5	0	1.0	0	0	1	[37]
r_2	0.6546	80235	0.5	0	1.0	0	0	1	[38]
r_3	2.4×10^{11}	1.26×10^5	−0.1	0	1.85	0	0	0	[39]
r_4	2.4×10^{11}	1.26×10^5	−0.1	0	1.85	0	0	0	[39]
r_5	20.7	8.02×10^4	0.5	0	1.0	0	0	1	[39]
r_6	20.7	8.02×10^4	0.5	0	1.0	0	0	1	[40]
r_7	20.7	8.02×10^4	0.5	0	1.0	0	0	1	[40]
r_8	2.08×10^{16}	1.65×10^5	0.5	0	1.0	0	0	1	[40]
r_9	2.08×10^{16}	1.65×10^5	0.5	0	1.0	0	0	1	[40]
r_{10}	3.70×10^{10}	1.50×10^5	1.0	0	0	0	0	0	[41]
r_{11}	3.98×10^{20}	1.67×10^5	1.0	0	0.25	0	0.5	0	[42]
r_{12}	2.19×10^{18}	1.09×10^5	0	1.0	1.0	0	0	0	[42]
r_{13}	1.81×10^{10}	5.59×10^5	1.0	0	0	0	0	0	[43]
r_{14}	1.0×10^7	1.0×10^5	1.0	0	0	0	0	0	[44]
r_{15}	1.0×10^{14}	3.5×10^5	1.6	−0.5	0	0	0	0	[45]
r_{16}	2.0×10^{16}	4.43×10^5	1.3	−0.4	0	0.2	0	0	[37]
r_{17}	3.3×10^{10}	2.47×10^5	1.0	0.5	0	0	0	0	[46]
r_{18}	3.3×10^{10}	2.47×10^5	1.0	0.5	0	0	0	0	[45]
r_{19}	1.7×10^{14}	3.50×10^5	1.6	−0.5	0	0	0	0	[45]
r_{20}	1.7×10^{14}	3.50×10^5	1.6	−0.5	0	0	0	0	[45]
r_{21}	1.7×10^{14}	3.50×10^5	1.6	−0.5	0	0	0	0	[46]
r_{22}	1.7×10^{14}	3.50×10^5	1.6	−0.5	0	0	0	0	[46]
^{a)} r_{23}	5.03×10^{11}	149	1.0	0	0	0	0	0	[41]
^{a)} r_{24}	1.05×10^{13}	1.35×10^5	1.0	0	0	0	0	0	[41]
r_{25}	2.0×10^5	49887	1.0	0	0	1.0	0	0	[47]
^{a)} r_{26}	10.2	1.86×10^5	1.0	0	0	0	0	0	[48]
^{b)} r_{27}	3.0×10^8	1.25×10^5	1.0	0	0	1.0	0	0	[40]
^{c)} r_{28}	2.78×10^3	12600	1.0	1.0	0	1.0	1.0	0	[40]
^{a)} r_{29}	2.9×10^8	8.7×10^4	1.0	0	0	0	0	0	[49]

^{a)} For Eq. (1) the concentration $[C_xH_y]^{\alpha}$ is equivalent to $[C]^{\alpha} = [CO]^{\alpha} = [N_2]^{\alpha} = [C_{12}H_8S]^{\alpha}$

^{b)} Reaction rate for reforming methane (kmol/m³-s)

^{c)} Shift reaction rate: $r_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R \cdot T}\right) \cdot \left\{ [CO]^{\alpha} \cdot [H_2O]^{\delta} - \frac{[CO_2]^{\alpha} \cdot [H_2]^{\beta}}{K_{eq}} \right\}$ (kmol/m³-s). $\ln(K_{eq}) = -3,540 + \frac{4094}{T}$

Conventional hydrogen production scheme

Currently, hydrogen is produced primarily via catalytic steam reforming, partial oxidation, auto-thermal reforming of natural gas and methane catalytic cracking [50]. For simulation purposes, catalytic steam reforming of natural gas was chosen as conventional hydrogen production reference. Process scheme for this operation is shown in Fig. 1 integrated with OS gasification scheme. A natural gas stream at atmospheric pressure and room temperature is considered, which is pressurized to 1500 kPa, 25% of this stream is fed to combustion process in a conversion reactor, to obtain thermal energy required for catalytic steam reforming process. Remaining natural gas is loaded to reforming process with superheated steam at 1500 kPa and 250 °C, with a ratio of 2.5 kg of superheated steam per kg of reformed natural gas. For catalytic steam reforming process, a piston-flow tubular reactor was chosen, being methane thermal conversion and water gas Shift, the main chemical reactions considered in this section. Kinetic parameters for these reactions are described in Table 6. Subsequently, reforming process products are cooled at 350 °C to promote Shift reaction. Temperature drop reduces reaction rate, making necessary to incorporate specific catalyst to increase it when reactor operates at low temperatures.

CO conversion process into hydrogen was simulated in a piston-flow tubular reactor with same characteristics of

natural gas reforming reactor, previously established. After Shift reactor, products are expanded in a valve to 200 kPa. Hydrogen is separated through a membrane, where two flows are obtained: one correspond to hydrogen-enriched stream and the other one represents a steam, CO and CO₂ mixture. This last stream is fed to the flash separation column, where non-condensable gases are separated from water steam at atmospheric pressure.

Diesel oil hydrotreatment scheme

Hydrosulphurization process for HSD fuel (5000 ppm S) was simulated to produce low sulfur diesel (50 ppm S) by hydrotreating process with hydrogen from non-conventional process. In this section, two hydrogen production alternatives were considered: one corresponds to natural gas steam reforming by conventional technologies and the other one is hydrogen from OS gasification. Thus, a hydrogen mixture from both alternatives was used, which is pressurized at 3000 kPa and then cooled at 350 °C and constant pressure. Hydrogen mixture and HSD fuel are blended in a pre-saturation unit before entering to hydrosulphurization reactor. For simulation of hydrosulphurization process, a piston-flow tubular reactor with heat exchange was used, which allows to maintain reactor temperature at 360 °C, ensuring a chemical reaction between hydrogen and sulfur

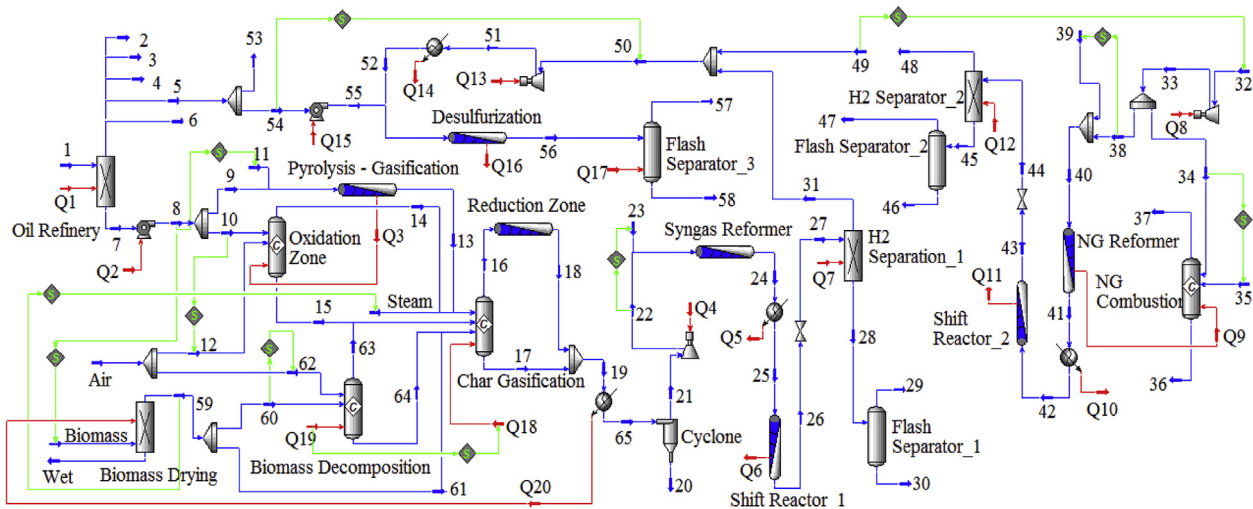


Fig. 2 – Scheme of hydrogen production from oil sludge and biomass mixture co-gasification and its use in diesel oil hydrodesulphurization process.

compounds present in HSD fuel. Sulfur compounds were represented by dibenzothiophene ($C_{12}H_8S$) as model compound for simulation. Hydrodesulphurization reaction rate and main kinetic parameters considered for this process are shown in Table 6 and Fig. 1 shows the integrated operating scheme between hydrogen production processes from OS gasification and conventional methods with HSD hydrodesulphurization process.

Oil sludge and biomass co-gasification scheme

In order to increase hydrogen production, an OS/biomass co-gasification scenario was developed. For simulation of this scenario, sugarcane bagasse was chosen as residual biomass

for co-gasification process. Table 1 shows elemental composition of biomass selected, where high C/H ratio ($C/H \sim 8$) and its availability make it significantly attractive. Fig. 2 shows co-gasification scheme for hydrogen production from OS and biomass mixture gasification. Thus, biomass fed to gasifier (50 wt% moisture) is initially preheated in a drying system using thermal energy from syngas. Biomass with 10 wt% moisture enters in the gasifier oxidation zone to provide required thermal energy in pyrolysis and gasification zones. Biomass combustion as well as biomass pyrolysis/gasification process were simulated by means of a total and partial oxidation conversion reactor, respectively. Both reactors are operated simultaneously supplying energy requirements of char gasification reactions (endothermic reactions) by thermal

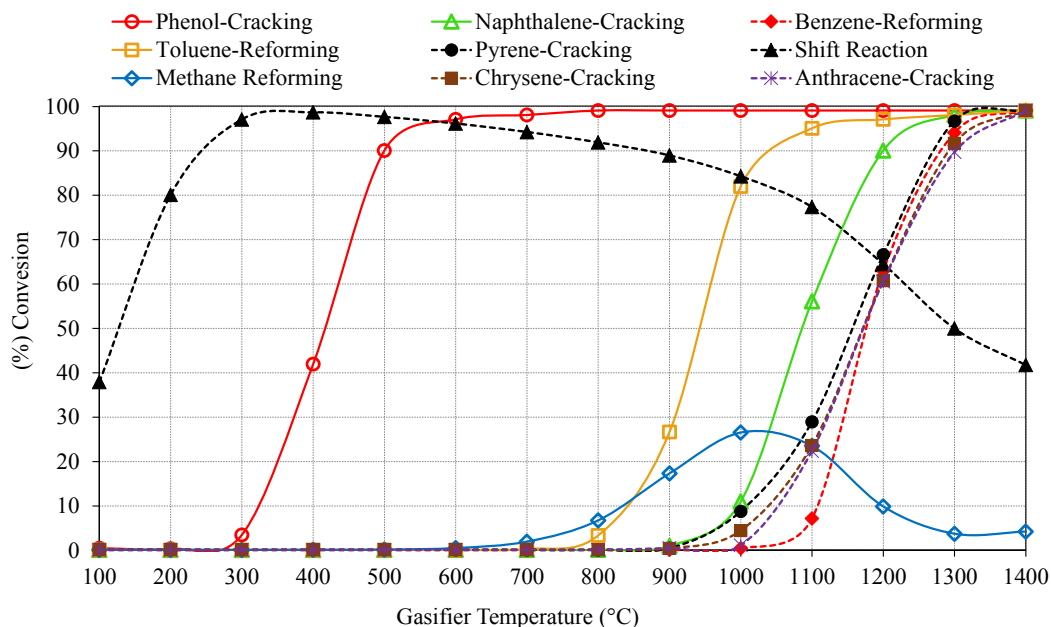


Fig. 3 – Conversion of main reforming and thermal cracking reactions of OS model compounds.

energy released in oxidation zone (exothermic reactions). After char gasification, two streams are generated, one corresponds to solid phase (ashes and carbonaceous material) and the other one corresponds to gas phase (H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , steam and light hydrocarbons). Reduction zone was simulated by adiabatic piston flow reactor, where homogeneous reactions (chemical reactions in gas/gas phases) take place, particularly methane steam reforming and Shift reaction.

Results and discussion

Specific energy requirements in reactor's oxidation and gasification zones, gasifier temperature, gas chemical composition, specific production of syngas and hydrogen were evaluated. Also, influence of air equivalent ratio (ER) and superheated steam to sludge ratio (SOS) on different gasification parameters were studied, considering the integrated operation scheme shown in Fig. 1.

Energy requirements for oil sludge gasification

A sensitivity analysis between gasification temperature and OS compounds conversion by chemical reforming and thermal cracking reactions were performed, as shown in Fig. 3. Thus, simulation indicated that temperatures between 1200 and 1400 °C ensure an effective conversion of high molecular weight hydrocarbons. Furthermore, gasifier should operate in a suitable ER and SOS condition, such that exothermic reactions of partial oxidation provide the required thermal energy for OS gasification.

To achieve an internal gasification temperature around 1300 °C, which ensure a significant OS conversion into light hydrocarbons (>90%), it was necessary to determine suitable ER and SOS ratios for such purpose. Fig. 4, shows specific

energy released behavior in combustion process (exothermic reactions) and energy requirements for gasification process (endothermic reactions), considering different ER and SOS ratios. It was noted as ER increases, specific thermal energy released in combustion zone becomes higher than required energy in the reduction zone.

Considering a minimum SOS ratio of 0.2 kg steam/kg OS (it corresponds to initial moisture content in oily waste close to 20 wt%) and ER ratio of 0.25, a gasification temperature close to 1300 °C could be achieved, where 0.80 kW-h/kg OS of thermal energy would be required for this process. Although, when a higher flow of superheated steam is supplied to gasification reactor, the specific energy released in combustion zone is smaller and therefore it is necessary to increase ER ratio to reach predetermined gasification temperature of 1300 °C. Thus, for cases where 0.5 and 1.0 kg steam/kg OS are supplied, specific energy increases from 0.96 to 1.25 kW-h/kg OS, which leads to an increase in ER ratio from 0.30 to 0.37, respectively, therefore pre-set gasification temperature at 1300 °C is guaranteed.

Oil sludge gasification temperature

Fig. 5 shows an increase of gasification temperature as ER ratio increases and oxidation reactions are promoted by greater oxygen availability. However, injection of superheated steam into reactor tends to decrease its internal temperature. Thus, for an ER ratio of 0.30 and 0.2 kg steam/kg OS, gasification temperature - according to simulation results - will be around 1340 °C, whereas for SOS ratios of 0.5, 1.0 e 1.5 kg steam/kg OS, internal gasification temperature decreases at 1300 °C, 980 °C and 800 °C, respectively. Accordingly, progressive addition of superheated steam to OS gasification process reduces temperature and therefore compromises the catalytic steam reforming and thermal cracking reactions.

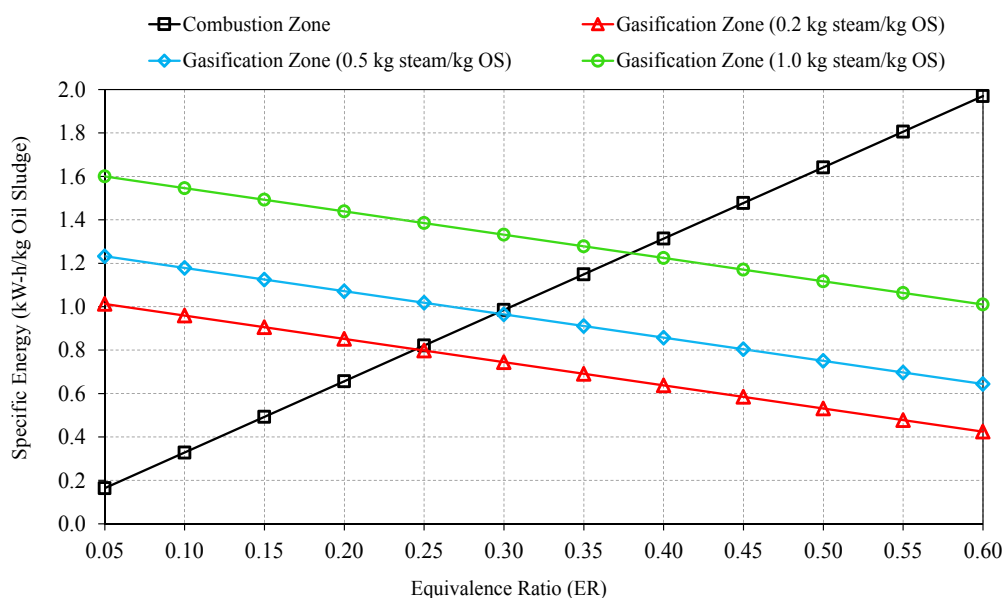


Fig. 4 – Specific energy requirements for OS gasification process at different ER and SOS ratios.

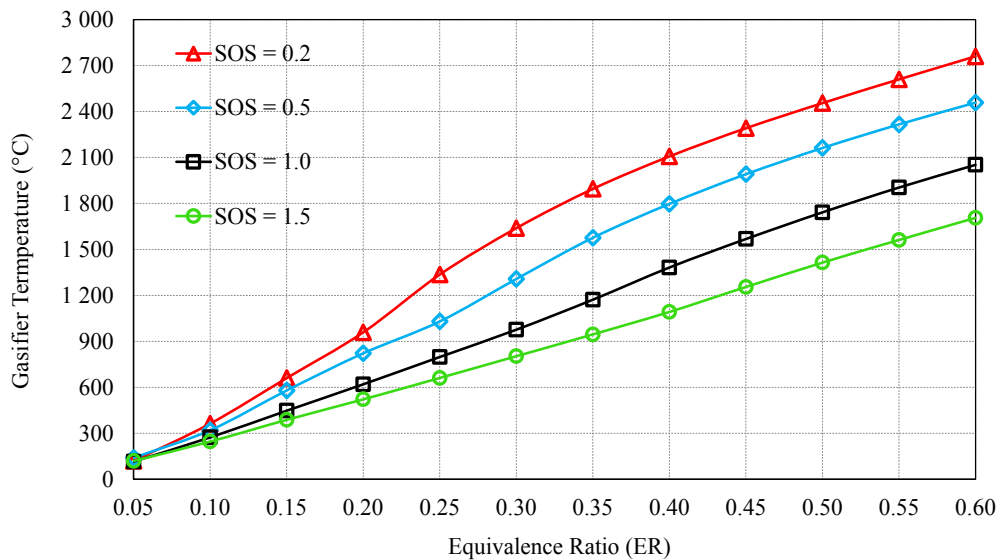


Fig. 5 – Temperature profile for OS gasification process at different ER and SOS ratios.

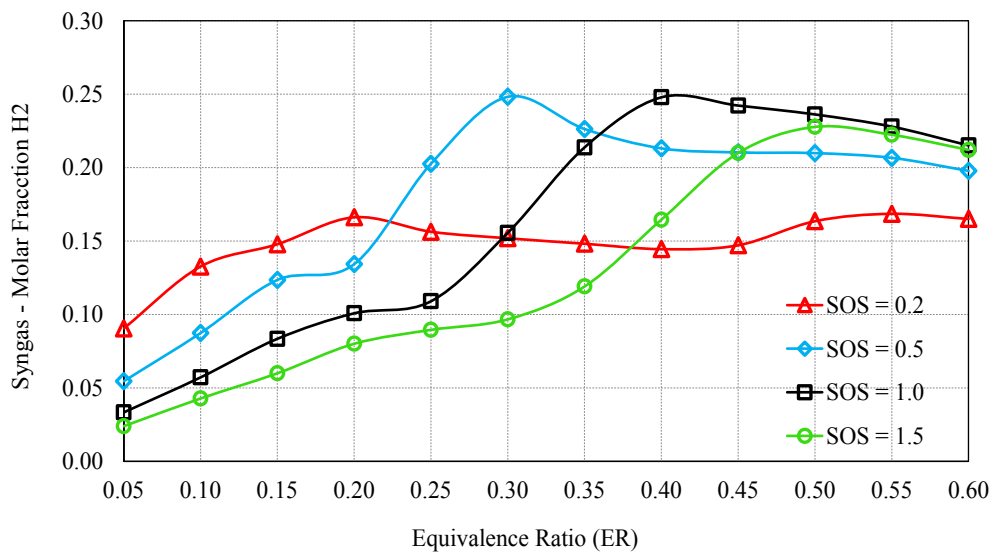


Fig. 6 – Hydrogen molar concentration profile in syngas at different ER and SOS ratios.

Chemical composition and syngas yield

According to Fig. 6, a considerable increase of hydrogen molar concentration in syngas was noted as superheated steam and ER ratio were increased, in agreement with Maoyun et al.'s results [51]. Steam promotes reforming reactions of heavy hydrocarbons into compounds of smaller molecular size, mainly CH_4 , CO, light hydrocarbons and H_2 . When gasification process is carried out at minimum SOS and 0.20 ER ratio, a hydrogen content of 17 mol.% in syngas is expected. Nevertheless, when a larger steam amount is supplied into gasifier (>0.5 steam/kg OS), a higher hydrogen content in syngas is achieved (25 mol.%).

Influence of ER and SOS ratios over syngas yield behavior is shown in Fig. 7. According to simulation, for ER ratio of 0.30 and SOS ratio of 0.2 steam/kg OS, a syngas yield of $2.28 \text{ Nm}^3/\text{kg OS}$ was estimated. Increasing of steam injection into gasifier encourage heavier hydrocarbons decomposition, generating a large amount of light hydrocarbon compounds, so, when a SOS ratio of 1.5 steam/kg OS was used an increase of 51% in syngas yield was obtained.

Fig. 8 shows the molar concentration behavior of syngas at different gasification temperatures. In general, an increase of gasification temperature favors thermal cracking and steam reforming reactions, which reduces molar concentration of CH_4 and C_xH_y . However, the highest molar

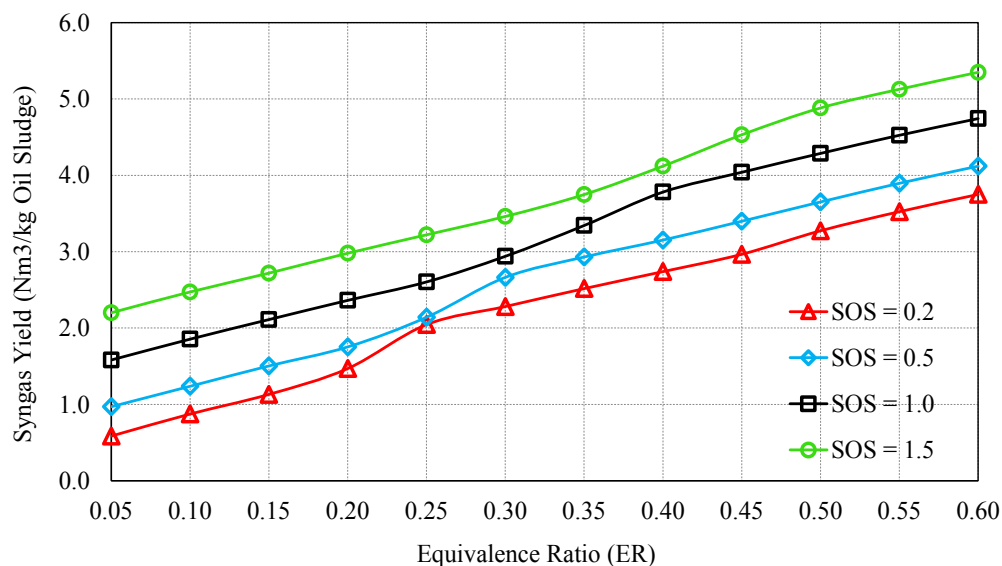


Fig. 7 – Syngas yield behavior for OS gasification process at different ER and SOS ratios.

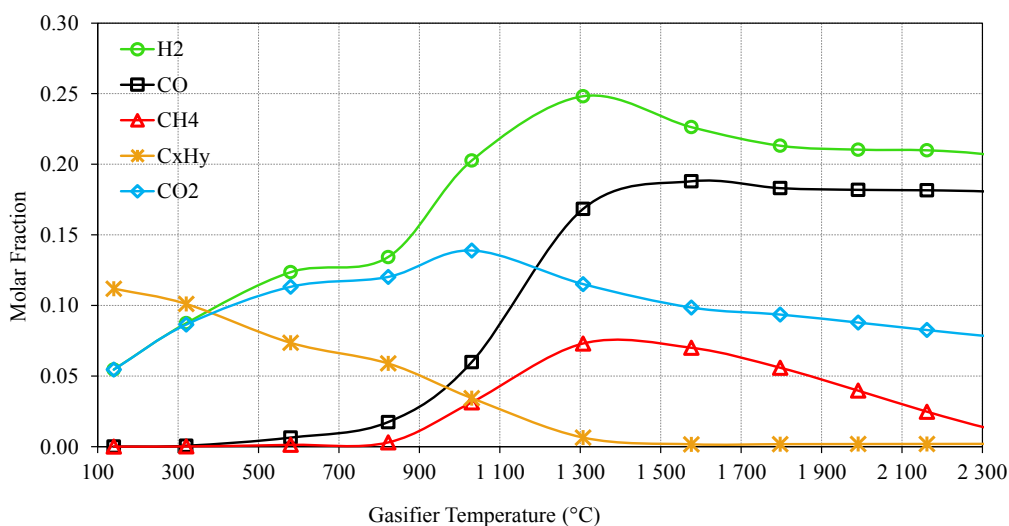


Fig. 8 – Molar concentration profile of syngas from OS gasification at different temperatures.

concentration of H_2 , CO and CO_2 was reached in a temperatures range between 1200 °C and 1400 °C, in concordance with Ruta et al. [52].

Comparative study

Some references about experimental studies for OS thermal conversion and main outcome in this work are presented in Table 7, so, a comparison between results from simulation of OS gasification process and some references was done. H_2 , CO and CH_4 gas yield, process temperature, total gas yield, LHV of gas and H_2/CO ratio were compared. Hydrogen gas yield obtained by simulation was 0.244 Nm³/kg OS, which is within the range reported in Table 7 (from 0.049 to 0.525 Nm³/kg OS). Considering that most works are addressed to OS pyrolysis, which nitrogen as inert atmosphere and lower temperature

than gasification process are used, some differences could be expected. However, significant differences between simulation process and references were not observed and the evaluated alternative in this work get a relatively close results to referred papers which could be considered a reasonable validation of a new approach proposed for OS treatment by gasification and its hydrogen production potential.

According to gasification parameters previously simulated and a relatively validated, it was possible to establish appropriate operating conditions for OS gasification process, aiming as the highest hydrogen production as possible. Thus, the ER ratio chosen was 0.30, which allows achieving a suitable gasification temperature of around 1300 °C and consequently, thermal cracking and steam reforming reactions are favored. Similarly, appropriate SOS ratio of about 0.5 kg steam/kg OS was selected, which leads to a syngas specific production of

Table 7 – Comparative results between Aspen-Hysys simulation and experimental studies for OS pyrolysis/gasification process.

Parameter	This Work	Huang [20]	Huang [20]	Huang [20]	Liu [53]	Moltó [21]	Moltó [21]	Pánek [22]
Origin of Oil Sludge	Synthetic	China refinery	China refinery	China refinery	China Oil Field	Spanish refinery	Spanish refinery	Czech Republic refinery
Thermal conversion process	G	CP	CP	CP	P	P	G	P
Gasifying agent - Inert environment	ER: 0.20	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	N ₂	ER: 0.28	N ₂
Temperature (°C)	1300	1000	1000	1000	700	850	850	1000
Yield Gas - H ₂ (Nm ³ /kg OS)	0.244	0.110	0.130	0.070	0.049	0.239	0.525	0.120
Yield Gas - CO (Nm ³ /kg OS)	0.151	0.080	0.075	0.065	0.107	0.135	0.412	0.109
Yield Gas - CH ₄ (Nm ³ /kg OS)	0.073	0.080	0.070	0.040	0.024	0.023	0.107	0.055
Total Gas (Nm ³ /kg OS)	0.468	0.270	0.275	0.175	0.180	0.397	1.044	0.284
Gas - LHV (MJ/Nm ³)	16.70	18.77	17.67	17.20	15.22	12.86	14.08	16.35
H ₂ /CO Ratio	1.62	1.38	1.73	1.08	0.46	1.77	1.27	1.10

G: Gasification; CP: Catalytic Pyrolysis; P: Pyrolysis.

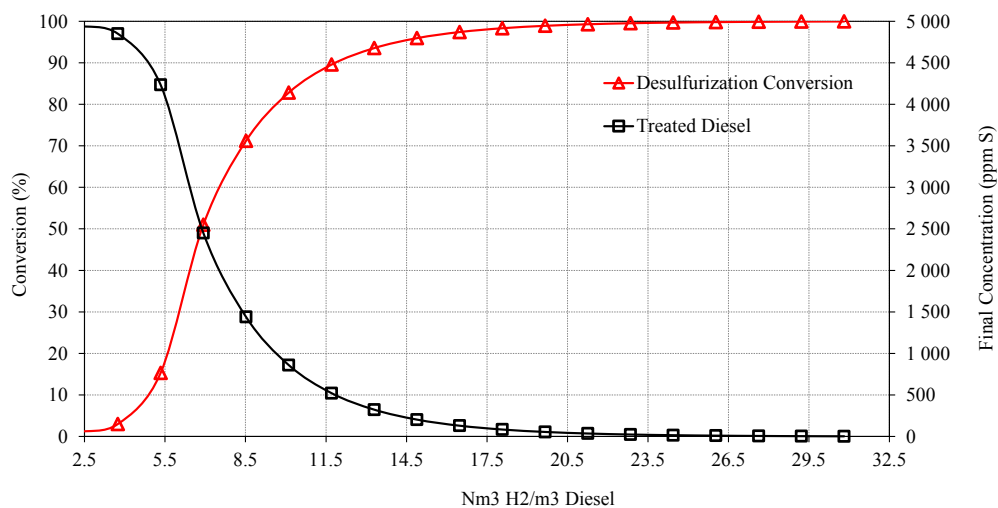
Table 8 – Carbon monoxide conversion and hydrogen yield during syngas reforming process.

Steam to syngas (SS) ratio	CO Content in gas (mol.%)	H ₂ Content in gas (mol.%)	Conversion of Shift Reactor (%)	H ₂ Yield (Nm ³ /kg OS)
0.00	16.8%	24.8%	0.0	0.85
0.05	18.9%	39.2%	4.9	1.27
0.10	13.5%	42.0%	28.6	1.43
0.15	8.8%	44.2%	51.2	1.58
0.20	5.2%	45.4%	70.1	1.70
0.25	2.9%	45.4%	82.4	1.78
0.30	1.7%	44.6%	88.9	1.82
0.35	1.2%	43.2%	92.3	1.84
0.40	0.9%	41.8%	94.1	1.85
0.45	0.7%	40.3%	95.3	1.85
0.50	0.5%	38.9%	96.1	1.85

2.66 Nm³/kg OS, with a hydrogen molar concentration of 25 mol.% and a hydrogen gas yield of 0.67 Nm³/kg OS. This hydrogen gas yield was estimated without considering CH₄ and CO steam reforming reactions, so, next section shows hydrogen production potential expected whether syngas is reformed into hydrogen and carbon dioxide.

Hydrogen production potential

Looking for higher hydrogen production from OS gasification, behavior of CO and CH₄ conversion from syngas was evaluated. Different steam to syngas ratios (SS) during steam reforming and Shift reactions were used as shown in Table 8.

**Fig. 9 – Hydrogen specific consumption in hydrosulfurization process and sulfur final concentration in hydro-treated diesel oil.**

It was noted that SS ratio of 0.35 kg steam/kg syngas ensure a high CO and CH₄ conversion of about 92%. From simulation results, a significant increase in CO conversion was not observed for SS ratios >0.35 kg/kg syngas. Consequently, with an increase of 50% in specific steam consumption, CO conversion was increased by about 4.1%, while final CO concentration in syngas decreases from 1.17 mol.% to 0.52 mol.%. Table 8 shows hydrogen yield as a function of SS ratio, as well as hydrogen and CO molar composition expected in syngas produced. It was evidenced that maximum hydrogen concentration in syngas was 45.4 mol.% when a SS ratio of 0.20 kg vapor/kg syngas was used. However, a considerable CO amount remain unconverted in syngas (5.2 mol.% CO) before hydrogen separation, while a hydrogen yield of 1.70 Nm³ H₂/kg OS was estimated. For SS ratios >0.35 kg vapor/kg syngas an increase of specific hydrogen production to 1.85 Nm³ H₂/kg OS could be achieved.

To establish a hydrogen amount that could be substituted in hydrodesulphurization process using hydrogen from OS gasification, it was necessary to define expected quality (low sulfur content) of hydro-treated diesel fuel, as well as specific demand of conventional hydrogen for this purpose. According to simulation results, an energetic index of 72.16 kWh/t diesel oil was determined as specific thermal requirement for diesel fuel hydrodesulphurization process. Fig. 9 shows the conversion of diesel oil hydrodesulphurization reaction, where more than 90% of sulfur compounds in diesel oil are converted and 11.5 Nm³ H₂/m³ of diesel oil is consumed, therefore, a significant sulfur content reduction in hydro-treated diesel is achieved (less than 500 ppm of S). For comparative purposes in this work, a hydrogen specific demand for hydrodesulphurization process of 19.67 Nm³/m³ of diesel oil was considered, which guarantees a sulfur content reduction from 5000 ppm to 55 ppm after hydrotreatment process, as shown in Fig. 9.

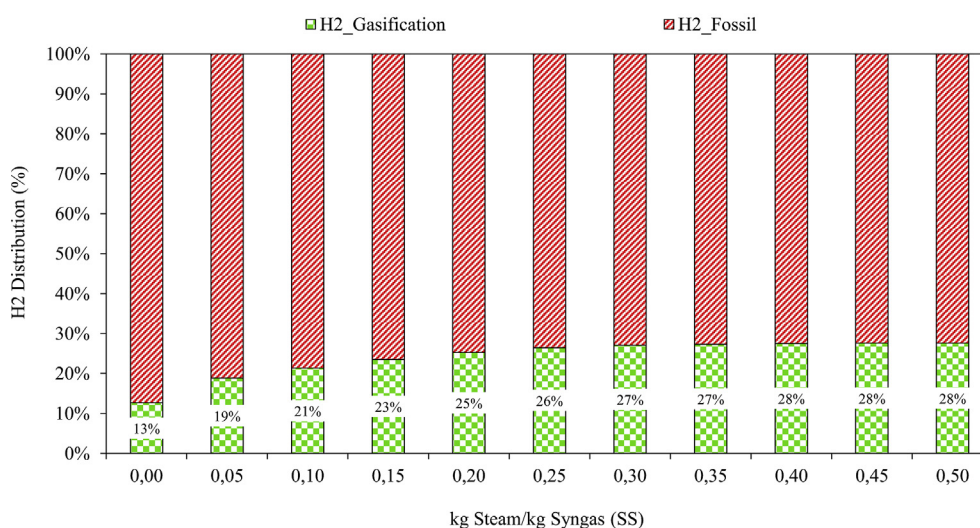


Fig. 10 – Hydrogen distribution for HSD hydrodesulfurization process considering different steam to syngas (SS) ratios.

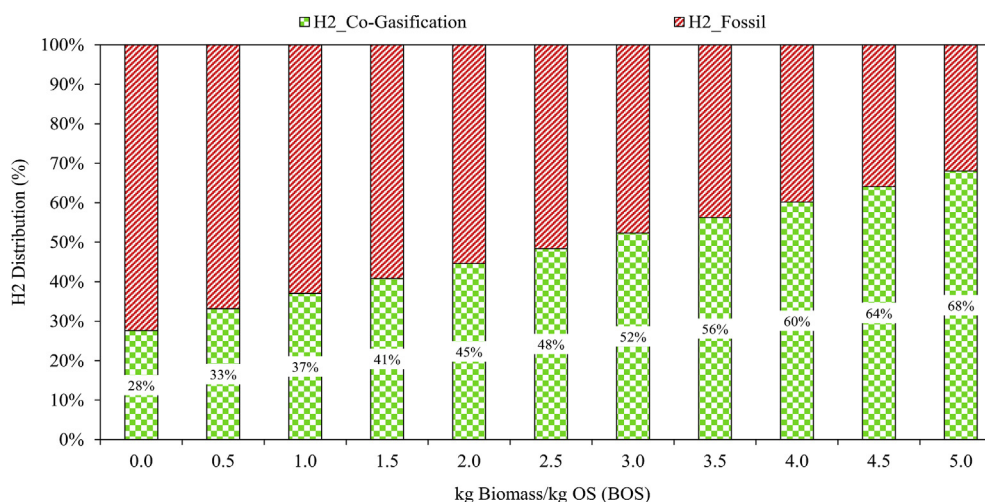


Fig. 11 – Hydrogen distribution for HSD hydrodesulfurization process considering different BOS ratios.

Considering a minimum hydrogen requirement for hydrodesulphurization process of $19.67 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{m}_3$ of diesel oil, a hydrogen potential from OS gasification of $1.84 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{kg OS}$ and a diesel oil production ratio of 0.3415 m^3 diesel oil/kg OS, it was determined the hydrogen fraction from non-renewable source that could eventually be replaced with hydrogen from OS gasification. Fig. 10 illustrates hydrogen distribution percentage from conventional and OS gasification process necessary for diesel oil hydrodesulphurization, considering different SS ratios in syngas reforming. It was found that hydrogen from OS gasification contributes with 28% of total hydrogen required for hydrotreatment process.

On the other hand, when OS and biomass mixtures were used, a specific gas production of $7.18 \text{ Nm}^3 \text{ gas/kg OS}$ was obtained, considering a biomass to OS ratio (BOS) of 1.0 kg biomass/kg OS and an ER ratio of about 0.37 for co-gasification process. These operational conditions guarantee minimum gasification temperature of 1300°C , as well as a hydrogen molar concentration of 34.7 mol.% and a hydrogen specific production of $2.49 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{kg OS}$ after CO and CH_4 reforming reactions. It means that biomass incorporation in gasification process leads to an increase of 35% in hydrogen production with respect to hydrogen production expected through only OS gasification. Likewise, an increase in hydrogen yield was reached when BOS ratios between 3.0 and 5.0 kg biomass/kg OS were considered, giving a hydrogen production of 3.51 and $4.57 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{kg OS}$, respectively.

Finally, Fig. 11 shows hydrogen distribution from conventional and co-gasification process, which is required for diesel oil hydrodesulphurization, taking into account different BOS ratios. For BOS ratios higher than 5.0 a hydrogen contribution from co-gasification was equivalent to 68% of total hydrogen required for hydrotreating process.

Conclusions

This study researched the possibility of using solid waste from petroleum refinery, particularly OS and its thermal conversion into products or inputs of greater economic value for crude oil refinery itself. In order to evaluate the possibilities of hydrogen production and its potential use in high sulfur diesel oil (5000 ppm S) hydrodesulphurization process, a simulation of OS gasification was studied by using Aspen-Hysys 8.6 software.

Simulation of OS gasification process allowed to determine the influence of ER and SOS ratios on main operational parameters of gasifier. Results from simulation showed that thermal conversion of OS needs an operating temperature above 1300°C to ensure a high conversion efficiency of OS main components (>90%). A thermal energy demand for OS gasification was estimated around 0.80 and 1.25 kW-h/kg OS , which is supplied to reactor oxidation zone. However, ER and SOS ratios that lead to promising results are in a range of 0.25–0.37 and 0.2–1.5 kg steam/kg OS, respectively. A syngas yield expected according to simulation was $2.28 \text{ Nm}^3/\text{kg OS}$ with a hydrogen molar concentration of about 25% (mol.%), when only OS was gasified.

A hydrogen production yield from OS gasification of $1.84 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{kg OS}$ was estimated, nevertheless, when OS and biomass mixtures were used (particularly sugarcane bagasse),

hydrogen production increased to $3.51 \text{ Nm}^3 \text{ H}_2/\text{kg OS}$. Thus, it can be inferred that approximately 37% of total hydrogen required for diesel oil hydrodesulphurization (derived from natural gas steam reforming), could be replaced by hydrogen from OS thermal conversion, through an integrated system between OS/biomass co-gasification and hydrotreatment processes. This proposal represents a promising technological alternative for management and treatment of OS residues from crude oil refinery before final disposal, reducing greenhouse gases emissions by displacement of non-renewable sources like natural gas, which is mainly used in hydrogen production by conventional methods.

Acknowledgements

Authors would like to thank the Committee for Coordination of Improvement in Higher Education (CAPES) and the National Research Council of Brazil (CNPq) for financial support.

REFERENCES

- [1] Hojatollah Ghanimi Fard. *Monthly oil market report - organization of the petroleum exporting countries*, July 2017. Vienna, Austria. 2017.
- [2] Xu N, Wang W, Han P, Lu X. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. *J Hazard Mater* 2009;171:914–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.091>.
- [3] Hu G, Li J, Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: a review. *J Hazard Mater* 2013;261:470–90. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>.
- [4] Wang X, Wang Q, Wang S, Li F, Guo G. Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge. *Bioresour Technol* 2012;111:308–15. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.158>.
- [5] Xiaogang Y, Wei T, Yu B. Demulsification of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the freeze/thaw method. *Energy Fuels* 2009;23:481–6. <https://doi.org/10.1021/ef800600v>.
- [6] Wang Y, Zhang X, Pan Y, Chen Y. Analysis of oil content in drying petroleum sludge of tank bottom. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:18681–4. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.153>.
- [7] Tahhan RA, Ammari TG, Goussous SJ, Al-Shdaifat HI. Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy. *Int Biodeterior Biodegrad* 2011;65:130–4. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.09.007>.
- [8] Mrayyan B, Battikhi MN. Biodegradation of total organic carbons (TOC) in Jordanian petroleum sludge. *J Hazard Mater* 2005;120:127–34. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.033>.
- [9] Rondón M, Bouriat P, Lachaise J, Salager JL. Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. *Energy Fuels* 2006;20:1600–4. <https://doi.org/10.1021/ef060017o>.
- [10] Kriipsalu 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. *J Mater Cycles Waste Manag* 2008;10:79–86. <https://doi.org/10.1007/s10163-007-0188-7>.

- [11] Liu J, Jiang X, Zhou L, Han X, Cui Z. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. *J Hazard Mater* 2009;161:1208–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.072>.
- [12] Zubaidy EAH, Abouelnasr DM. Fuel recovery from waste oily sludge using solvent extraction. *Process Saf Environ Prot* 2010;88:318–26. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2010.04.001>.
- [13] da Silva LJ, Alves FC, de França FP. A review of the technological solutions for the treatment of oily sludges from petroleum refineries. *Waste Manag Res* 2012;30:1016–30. <https://doi.org/10.1177/0734242X12448517>.
- [14] Bezza FA, Beukes M, Chirwa EMN. Application of biosurfactant produced by *Ochrobactrum intermedium* CN3 for enhancing petroleum sludge bioremediation. *Process Biochem* 2015;50:1911–22. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.07.002>.
- [15] Al-Futaisi A, Jamrah A, Yaghi B, Taha R. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *J Hazard Mater* 2007;141:557–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.023>.
- [16] Fonts I, Gea G, Azuara M, Ábrego J, Arauzo J. Sewage sludge pyrolysis for liquid production: a review. *Renew Sustain Energy Rev* 2012;16:2781–805. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.02.070>.
- [17] Sansaniwal SK, Pal K, Rosen MA, Tyagi SK. Recent advances in the development of biomass gasification technology: a comprehensive review. *Renew Sustain Energy Rev* 2017;72:363–84. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.01.038>.
- [18] Hu J, Gan J, Li J, Luo Y, Wang G, Wu L, et al. Extraction of crude oil from petrochemical sludge: characterization of products using thermogravimetric analysis. *Fuel* 2017;188:166–72. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.09.068>.
- [19] Cheng S, Wang Y, Gao N, Takahashi F, Li A, Yoshikawa K. Pyrolysis of oil sludge with oil sludge ash additive employing a stirred tank reactor. *J Anal Appl Pyrolysis* 2016;120:511–20. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.024>.
- [20] Huang Q, Wang J, Qiu K, Pan Z, Wang S, Chi Y, et al. Catalytic pyrolysis of petroleum sludge for production of hydrogen-enriched syngas. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:16077–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.139>.
- [21] Moltó J, Barneto AG, Ariza J, Conesa JA. Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery. *J Anal Appl Pyrolysis* 2013;103:167–72. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2012.09.012>.
- [22] Pánek P, Kostura B, Cepeláková I, Koutníka I, Tomšejc T. Pyrolysis of oil sludge with calcium-containing additive. *J Anal Appl Pyrolysis* 2014;108:274–83. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2014.04.005>.
- [23] Gross M, Wolff J, GmbH KU. Gasification of residue as a source of hydrogen for refining industry in India. 2000 gasif. San Francisco, California, USA: Technol. Conf; 2000. p. 1–12.
- [24] de Sales CAVB, Maya DMY, Lora EES, Jaén RL, Reyes AMM, González AM, 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 Convers Manag* 2017;145:314–23. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.101>.
- [25] Valderrama Rios ML, González AM, Lora EES, Almazán del Olmo OA. Reduction of tar generated during biomass gasification: a review. *Biomass Bioenergy* 2018;108:345–70. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.002>.
- [26] Ersöz A, DurakÇetin Y, Sanoğlu A, Turan AZ, Mert MS, Yüksel F, et al. Investigation of a novel & integrated simulation model for hydrogen production from lignocellulosic biomass. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:1081–93. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.017>.
- [27] Aydin ES, Yucel O, Sadikoglu H. Numerical and experimental investigation of hydrogen-rich syngas production via biomass gasification. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:1105–15. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.11.013>.
- [28] Cao W, Guo L, Yan X, Zhang D, Yao X. Assessment of sugarcane bagasse gasification in supercritical water for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2018;1–9. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.12.013>.
- [29] Nipattummakul N, Ahmed II, Kerdsuwan S, Gupta AK. Hydrogen and syngas production from sewage sludge via steam gasification. *Int J Hydrogen Energy* 2010;35:11738–45. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.08.032>.
- [30] Gai C, Guo Y, Liu T, Peng N, Liu Z. Hydrogen-rich gas production by steam gasification of hydrochar derived from sewage sludge. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:3363–72. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.12.188>.
- [31] Gary JH, Handwerk GE. Petroleum refining - technology and economics. 4th ed. New York: Marcel Dekker, Inc; 2001. <https://doi.org/10.1016/B0-12-227410-5/00556-1>.
- [32] Dufour J, Serrano DP, Gálvez JL, Moreno J, García C. Life cycle assessment of processes for hydrogen production. Environmental feasibility and reduction of greenhouse gases emissions. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:1370–6. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.11.053>.
- [33] Dincer I, Acar C. Innovation in hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:14843–64. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.107>.
- [34] Raja MA, Chen H, Zhao Y, Zhang X, Zhang S. Process simulation and assessment of hydrogen and high valued hydrocarbon fuels products from oil shale. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:4922–34. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.01.101>.
- [35] Basu P. Biomass gasification and pyrolysis practical design and theory. Burlington, USA: Academic press; 2010.
- [36] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. Rio Janeiro. 2015.
- [37] Ji P, Feng W, Chen B. Production of ultrapure hydrogen from biomass gasification with air. *Chem Eng Sci* 2009;64:582–92. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.10.015>.
- [38] Douglas L, Smoot PJS. Coal combustion and gasification. 1 st. New York: Springer Science+ Business; 1985. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9721-3>.
- [39] Westbrook CK, Dryer L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. *Energy Combust Sci* 1984;10:1–57. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(84\)90118-7](https://doi.org/10.1016/0360-1285(84)90118-7).
- [40] Leckner B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36:444–509. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2009.12.002>.
- [41] Choi YC, Li XY, Park TJ, Kim JH, Lee JG. Numerical study on the coal gasification characteristics in an entrained flow coal gasifier. *Fuel* 2001;80:2193–201. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00101-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00101-6).
- [42] Groppi G, Tronconi E, Forzatti P, Berg M. Mathematical modelling of catalytic combustors fuelled by gasified biomasses. *Catal Today* 2000;59:151–62. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00280-7).
- [43] De Souza-Santos ML. Comprehensive modeling and simulation of fluidized bed boilers and gasifiers. *Fuel* 1989;68:1507–22. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90288-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90288-3).
- [44] Morf P, Hasler P, Nussbaumer T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel* 2002;81:843–53. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00216-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00216-2).
- [45] Sreejith CC, Muraleedharan C, Arun P. Air-steam gasification of biomass in fluidized bed with CO₂ absorption : a kinetic

- model for performance prediction. *Fuel Process Technol* 2015;130:197–207. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.040>.
- [46] Jess A. Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels. *Fuel* 1996;75:1441–8. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00136-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00136-6).
- [47] Corella J, Sanz A. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state. *Fuel Process Technol* 2005;86:1021–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.013>.
- [48] Ar I, Dogu G. Calcination kinetics of high purity limestones. *Chem Eng J* 2001;83:131–7. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00258-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00258-8).
- [49] Schmitz C, Datsevitch L, Jess A. Deep desulfurization of diesel oil: kinetic studies and process-improvement by the use of a two-phase reactor with pre-saturator. *Chem Eng Sci* 2004;59:2821–9. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2004.03.015>.
- [50] Amin AM, Croiset E, Epling W. Review of methane catalytic cracking for hydrogen production. *Int J Hydrogen Energy* 2011;36:2904–35. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2010.11.035>.
- [51] He M, Xiao B, Hu Z, Liu S, Guo X, Luo S. Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: influence of temperature on gas yield and composition. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:1342–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.023>.
- [52] Khonde R, Chaurasia A. Rice husk gasification in a two-stage fixed-bed gasifier: production of hydrogen rich syngas and kinetics. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:8793–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.138>.
- [53] Liu J, Jiang X, Han X. Devolatilization of oil sludge in a lab-scale bubbling fluidized bed. *J Hazard Mater* 2011;185:1205–13. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.10.032>.

ANEXO B – Análise exergético da gaseificação de BO de petróleo e geração de energia elétrica



Syngas production from oil sludge gasification and its potential use in power generation systems: An energy and exergy analysis



Aldemar Martínez González^{*}, Electro Eduardo Silva Lora, José Carlos Escobar Palacio

NEST–Excellence Group in Thermal Power and Distributed Generation, Institute of Mechanical Engineering, Federal University of Itajubá, Av. BPS 1303, Itajubá, MG, CEP: 37500-903, Brazil

ARTICLE INFO

Article history:

Received 10 September 2018

Received in revised form

16 November 2018

Accepted 21 November 2018

Available online 23 November 2018

Keywords:

Oil sludge

Gasification

Energy recovery

Exergy efficiency

Exergy destruction

Power generation

ABSTRACT

Thermo-chemical conversion of oil sludge (OS) is a promising technological alternative for management petroleum waste from crude oil refinery. In this study, an energetic and exergetic analysis has been approached, taking into account the exergy destruction by irreversibilities associated with syngas production and its potential use to power generation. A simulation kinetic model with air/steam mixtures by using Aspen-Hysys 8.6[®] software was accomplished to evaluate the effect of gasifying agents on OS gasification parameters. It was noted a decreasing trend of produced syngas LHV when equivalence ratio (ER) and steam to oil sludge ratio (SOS) are increased, reaching values between 5 and 10 MJ/Nm³ for ER > 0.30 ratios and SOS between 0.5 and 1.5, while syngas yield can range from 2.0 to 5.0 Nm³ H₂/kg OS with hydrogen content close to 25% (mol.%) at the same conditions. Furthermore, when an integrated gasification power generation system and exergy balance were taken into account, exergy destruction was increased almost three times with respect to syngas production from OS gasification process, resulting in 64.4% of total exergy input of integrated plant. Considering the thermodynamic analysis, OS gasification process could become an added value technological alternative for oily waste treatment from the crude oil refining.

© 2018 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

The petrochemical industry generates a considerable amount of oil sludge (OS), almost 2.0 kg per each ton of crude oil refined are produced [1]. The United States as the highest crude oil refiner produces the major amount of oily waste, with an annual production of about 4.5×10^6 t, followed by China [2,3]. OS waste corresponds to a complex mixture of water, solids, organic compounds, mostly polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs), resins, asphaltenes and heavy metals [4,5]. Total petroleum hydrocarbon (TPH), water and solids contents in the oily waste can reach 86.2 wt.%, 11.86 wt.% and 1.88 wt.%, respectively. [6], but typical solids and water content in OS can range from 10 to 12 wt.% and 30–50 wt.%, respectively, while oil and hydrocarbons fraction can be in the range of 30–50 wt.% [7]. Presence of asphaltenes, resins and water encourage the formation of the oil-water emulsion with a strong stability [4,8]. This particular emulsion difficult OS treatment by biological and physical means, which leads an increase in

investment and operational cost in comparison with other physicochemical methods [9,10]. In this way, the thermo-chemical mechanism like pyrolysis and gasification are recommended, where an organic compounds and gases mixture is expected, becoming a promising source for hydrogen production and hydrocarbon recovery as a liquid fuel in crude oil refineries [11,12].

Gasification is a promising clean technology for thermochemical conversion of solid fuels into syngas with a considerable chemical energy content and minimum environmental impacts [13]. Generally, gasification process is used to produces a syngas-enriched with H₂, CO and CH₄ mostly, resulting in a potential fuel gas with relatively high calorific value (>8.5 MJ/m³ at 0 °C and 100 kPa) [14]. Accordingly, produced syngas could be burned either in an engine/gas turbine or co-fired in a boiler for energy recovery, aiming heat production and electrical power generation [15]. Nevertheless, chemical composition and energy content of produced syngas is intensely influenced by feedstock, gasifier design, gasifying agent, as well as operational conditions like pressure and gasification temperature [16,17]. It is well known that gasification temperature represents one of the most important operating variables in the performance of integrated biomass gasification and

^{*} Corresponding author.

E-mail address: aldeuis@gmail.com (A. Martínez González).

Abbreviations

A_i	Pre-exponential factor from Arrhenius's equation (1/s)
BOS	Biomass-to-oil sludge ratio
BTX	Benzene Toluene Xylene
ER	Equivalence ratio
E_{ai}	Activation energy (kJ/kmol)
K_{eq}	Equilibrium constant (–)
el	Electrical energy
LHV	Lower heating value
HHV	Higher heating value
HDT	Hydro-desulfurization technology
HSD	High sulfur diesel
OS	Oil Sludge
PAH	Polycyclic aromatic hydrocarbon
R	Ideal gas constant (8.3145 kJ/kmol-K)
r_i	Chemical reaction rate (mol/m ³ -s)
SARA	Saturated aromatic resins asphaltenes
SOS	Steam-to-oil sludge ratio
SS	Steam-to-syngas ratio
SAMR	Steam-to-air mass ratio
TPH	Total petroleum hydrocarbon

T	Absolute temperature (K)
T_0	Reference temperature (298 K)
th	Thermal energy
WGS	Water–gas shift reaction
$[C_xH_y]$	Molar concentration of hydrocarbon (mol/m ³)
$[H_2]$	Molar concentration of hydrogen (mol/m ³)
$[O_2]$	Molar concentration of oxygen (mol/m ³)
$[H_2O]$	Molar concentration of water (mol/m ³)
$[CO_2]$	Molar concentration of carbon dioxide (kmol/m ³)
$[C_{12}H_8S]$	Mass concentration of hydrocarbon dibenzothiophene (ppm)

Greek letter

α	Order of chemical reaction with respect to hydrocarbon (–)
β	Order of chemical reaction with respect to hydrogen (–)
γ	Order of chemical reaction with respect to oxygen (–)
δ	Order of chemical reaction with respect to water (–)
ε	Order of chemical reaction with respect to carbon dioxide (–)
θ	Index of temperature intensity in chemical kinetic

power generation plants as demonstrated by Aziz et al. [18]. They reported a power generation efficiency increase from 11.2 to 24.6% when gasification temperature was increased from 800 to 1000 °C. However, Prabowo et al. [19] showed that power generation efficiency for an integrated biomass gasification and gas turbine system could be increased up to 39% as the CO₂ recycling to the gasifier and high temperatures at turbine inlet are taken into account, particularly for CO₂ to biomass molar ratio of 0.55 and 1200 °C, respectively. From operational and maintenance point of view, one of the main advantages of gasification process over direct combustion is related with retention of some chemical species like oxides of alkali and alkaline-earth metals, which promote corrosion at high temperature and serious fouling problems during direct combustion of solid fuel [14].

On the other hand, gasification performance parameters like cold-gas and hot-gas efficiency indicate how well solid fuel was gasified from the viewpoint of energy recovery and total energy efficiency. Energy and exergy integrated analysis is a thermodynamic tool to evaluate the potential efficiency for a specific process. Exergetic component based on the second law of thermodynamics could give a better description, where the performance of thermochemical conversion process is degraded by the presence of irreversibilities. Eftekhari et al. [20] propose energy and exergy analyses to study the effect of operational parameters on coal underground gasification performance, using steam/oxygen mixtures as gasifying agents. The authors showed that an exergetic efficiency close to 50% could be achieved when a steam to oxygen molar ratio of 2.5 was used at low pressures (300 kPa). Similarly, Maneerung et al. [21] evaluated an integrated downdraft gasification and power generation system, using redwood pellets as feedstock. From thermodynamics analysis and taking into account both electricity and heat generated, the authors found that maximum energy and exergy efficiencies of the integrated plant were 31.9% and 15.6%, respectively. Likewise, Darmawan et al. [22] considered an exergetic analysis to evaluate an integrated system of black liquor evaporation, gasification process, and combined cycle for power generation, where three BL evaporation technologies were considered. Exergetic analysis showed that the integrated

system based on exergy recovery can perform a net energy efficiency of about 34.5%, which was reasonable higher than multi-effect scenarios (24.5%) and conventional boiler (14.7%). He et al. [23] accomplished a steady state kinetic model for fixed-bed coal gasifier, which was used to evaluate the effect of oxygen/coal and steam/coal mass ratio on gasification performance. Furthermore, exergetic analysis based on the second law of thermodynamics was approached, indicating that the highest global exergetic efficiency of coal gasification system was 72.4%, considering an oxygen/coal ratio of 0.19 and a steam/coal ratio of 0.85.

Thermodynamic analysis based on energy quality concept can be extended to other processes like anaerobic digestion of municipal solid waste (MSW) or biorefinery as demonstrated by Aghbashlo et al. [24]. They carried out an exergetic analysis in a lignocellulosic biorefinery annexed to a sugar mill for simultaneous lactic acid and electricity production using sugarcane bagasse and brown leaves as feedstock. The study allowed to identify the main sources of thermodynamic inefficiencies linked to biorefinery refereed, showing that steam generation unit corresponds to the major source of overall exergy destruction (63.32%), while universal and functional exergetic efficiencies for lignocellulosic biorefinery close to 53% and 45%, respectively, were estimated. Similarly, Barati et al. [25] performed a thermodynamic analysis to study the exergetic performance of an integrated anaerobic digestion and gas-engine system to power generation and biofertilizer production from the organic fraction of MSW. They demonstrated that overall exergetic efficiency of the integrated plant was 72.8%, while the contributions of electricity and biofertilizer to the overall exergetic efficiency were found to be 15.4% and 84.6%, respectively. Additionally, gas engine generator achieved the major exergy destruction rate, resulting in a contribution close to 65% of the total irreversibilities associated to the integrated system.

Limited information is available about the thermodynamic evaluation for OS thermo-chemical conversion by using the steam gasification process. Consequently, the energetic/exergetic analysis conducted herein is expected to contribute to the thermodynamic knowledge, giving a broad new information about syngas production from OS gasification and its potential use in a power generation

system. This information could be useful for the waste-to-energy plants' development, with a reasonable thermodynamic performance. In this sense, this work provides an energy and exergy analysis based on energy conservation from the first law of thermodynamics, as well as, the energy quality through the second law of thermodynamics. For this purpose, a simulation for OS gasification processes by using air/steam mixture was done. Kinetic parameters to describe the main gasification chemical reaction were considered in the simulation model, which was used to study the influence of gasifying agents on different gasification performance parameters like syngas yield and ashes specific production, lower heating value (LHV) and syngas chemical composition. Moreover, the simulation model was validated and subsequently used to perform the energy and exergy analysis for syngas production, mainly considering cold-gas, hot-gas and exergy efficiencies.

Energy and exergy analyses were extended to integrated OS gasification and power generation system based on a conventional gas engine. Thermo-chemical conversion of oily waste into useful energy like electrical power is accompanied by an irreversible increase in entropy, which leads to a decreasing in exergy. Therefore, even though the energy is conserved its quality is reduced and less useful work can be produced. Thermodynamic analysis approached in this study offers a better understanding of OS thermochemical conversion process with potential energy recovery, becoming an added value technological alternative for OS treatment in crude oil refineries.

2. Oil sludge thermo-chemical conversion and modeling description

2.1. Syngas production from oil sludge gasification process

In this study, OS production from the refining of crude oil, syngas production through OS gasification using steam/air mixture as gasifying agents and power generation from syngas system were simulated by chemical process simulator Aspen-Hysys 8.6®. Fig. 1

described the simplified layout of integrated OS thermo-chemical conversion and power generation plant. Produced gas is previously cooled down and cleaned, before combustion process with preheated air in a gas engine for power generation. Electrical power generated could be returned to the crude oil refinery or addressed to the electrical network.

In order to simulate syngas production from OS gasification process, two different stages were considered: (i) Oil crude refining for OS production and (ii) OS thermo-chemical conversion process, which consists of four gasification regions: oxidation zone, pyrolysis/gasification zone, char gasification and reduction zone, as shown in Fig. 2. The simulation model was done considering crude oil refining capacity of about 1000 t/h (WTI at 39.6 °API; stream 1), while OS production (stream 7) was calculated as an amount equivalent to 0.20 wt.% of crude oil refined [2]. Others products from crude oil refinery (streams 2–6) were simulated taking into account an energy consumption (Q1) and conversion index reported by Brazilian statistical yearbook on oil, natural gas, and biofuels [26,27].

Petroleum sludge is addressed to gasification system after pumping (stream 8), where one part of it is burned in oxidation zone (stream 10) with a proper equivalence ratio (ER) to supply the thermal energy requirements for the subsequent stages of OS conversion (stream 9). Oxidation zone is simulated through conversion reactor, where partial oxidation reactions between heavy hydrocarbons and air supplied (stream 12) take place to produce combustion gases (stream 14) and char/coke residues (stream 15). Pyrolysis/gasification zone is simulated with an isothermal piston flow tubular reactor, where superheated steam (stream 11) is used as gasifying agent to ensure thermal cracking and steam reforming reactions of heavy organic compounds producing light hydrocarbons (stream 13). Thermal energy requirements for endothermic reactions in this gasification region are provided by oxidation zone through stream Q2. Furthermore, char gasification zone is simulated by using a conversion reactor, where heterogeneous and endothermic chemical reactions in solid/gas phase take place to generate ash (stream 17), non-condensable gas and steam mixture

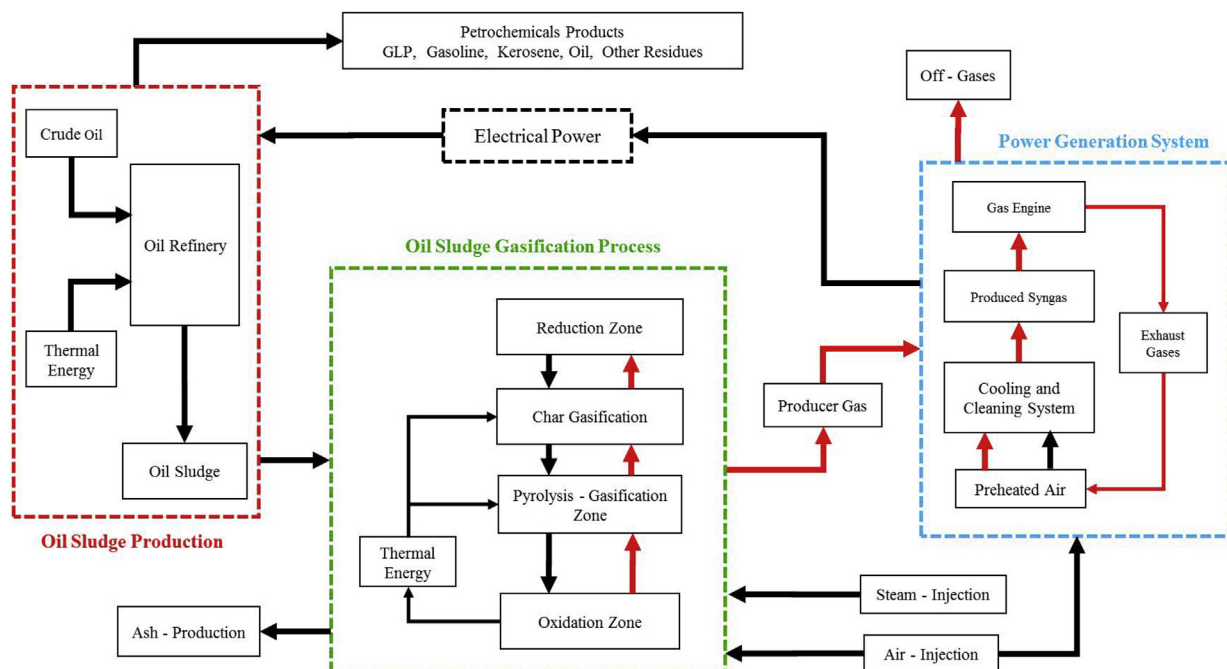


Fig. 1. Simplified layout of the integrated oil refinery, syngas production from oil sludge gasification and power generation plant.

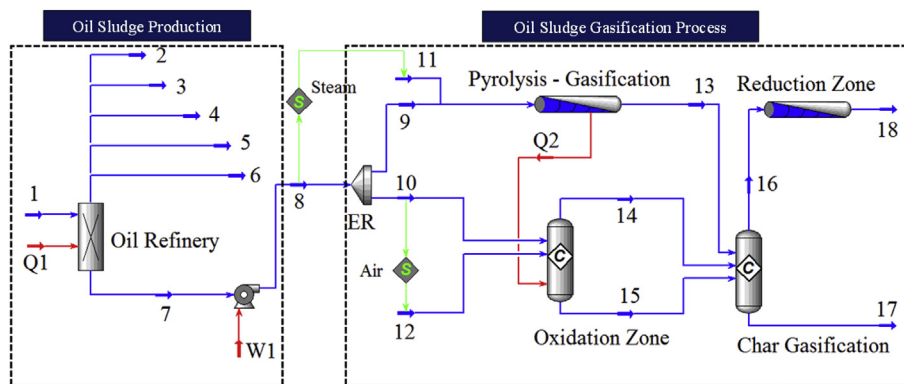


Fig. 2. Scheme of syngas production from oil sludge gasification using steam/air as gasifying agents.

(stream 16). Additionally, for char gasification zone thermal energy requirements are attended by excess energy from oxidation and pyrolysis/gasification zone. Finally, reduction zone is simulated by adiabatic piston flow reactor, where homogenous chemical reactions take place, mostly methane steam reforming and water gas Shift reactions to produce a fuel gases mixture of CH_4 , CO , and H_2 (stream 18). This gasification region is considered thermally self-sufficient.

2.2. Integrated sludge gasification process and power generation system

Syngas production from OS gasification process is extended to power generation by using a conventional gas engine with previous syngas cooling and cleaning process, as recommended by Valderama et al. [17]. Initially, produced gas from gasifier (stream 19) passes through the cyclone separator, where fly ash and particulate matters greater than $5 \mu\text{m}$ are removed (stream 20), shown in Fig. 3. The partially cleaned hot gas (stream 21) is passed through a cooling system to reduce the temperature in the range of $50\text{--}150^\circ\text{C}$ [28,29]. The cooled gas (stream 22) is addressed to cleaning system (based on component splitter), where the remaining tar and liquid impurities are drained (stream 23), while produced gas relatively

cleaned and dried (stream 24) is injected into gas engine to be with preheated air (stream 30) in the range of $50\text{--}250^\circ\text{C}$ by energy recovery from exhaust gases (stream 27) as suggested by Raman et al. [29]. To ensure a complete combustion of fuel syngas compounds (CO , CH_4 , and H_2), stoichiometric air into the gas engine is supplied (stream 29).

For gas engine was considered a conversion reactor, where three stoichiometric reactions related to complete oxidation of CO , CH_4 , and H_2 were added. When homogenous reactions take place into the gas engine, an energy flow is released from the combustion process, then chemical energy is converted into mechanical energy, later a generator device enables the mechanical energy conversion into electrical power as indicated by the stream (W2). Energy conversion efficiency in the gas engine was set to 25%, generating two streams: combustion gases and liquid-solid material from produced gas oxidation, which are described by stream 25 and 26, respectively. Preheating of atmospheric air was accomplished by a heat exchanger, where exhaust gases from syngas combustion process are used for recovery energy before being emitted to the atmosphere. In addition, a description of main operation units and Aspen-Hysys objects considered in the simulation model are shown in Table 1.

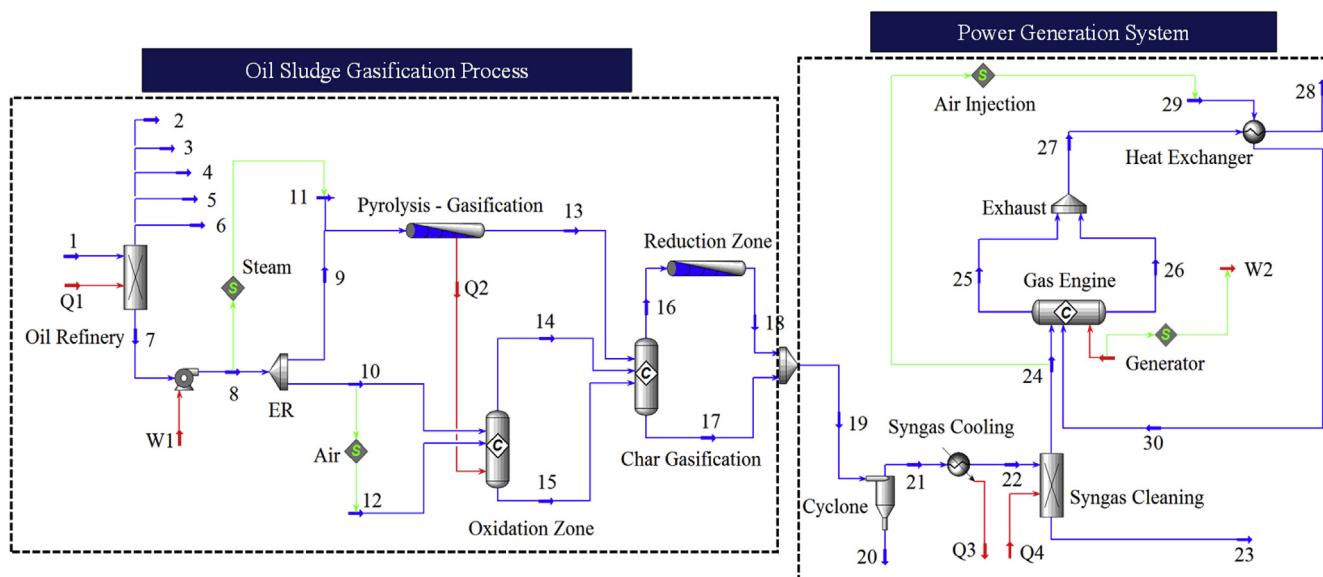


Fig. 3. Scheme of power generation with syngas production from oil sludge gasification process.

Table 1

Description of main operation units and Aspen-Hysys objects for the simulation model.

Operation Unit	Aspen-Hysys Object	Description
Oil Refinery	Component Splitter	Simplified simulation of OS production from crude oil refinery (1000 t/h). Energy flow from the external source is required.
Steam/Air to Gasification	SET	It was added this object to establish the mass flow of steam and air for OS gasification process.
ER	Tee	This object adjusts OS fraction to combustion and gasification process according to ER ratio.
Oxidation Zone	Conversion Reactor	This reactor models OS partial conversion to produce energy demands by pyrolysis-gasification zone.
Pyrolysis - Gasification	Plug Flow Reactor	An adiabatic reactor was chosen to models OS thermo-chemical decomposition into light hydrocarbons.
Char Gasification	Conversion Reactor	This adiabatic reactor models heterogeneous reactions between char/coke and steam/CO ₂ mixtures.
Reduction Zone	Plug Flow Reactor	This adiabatic reactor models methane steam reforming and Shift reaction by rigorous kinetic model
Solids Separation	Cyclone	It was selected a cyclone with high efficiency to separates solids particles from syngas at pressure and temperature.
Syngas Cooling	Cooler	This object was chosen for temperature reduction of produced gas after solids particle separation.
Syngas Cleaning	Component Splitter	This component models the fuel gas separation from liquid and tar. Energy flow from the external source is required.
Gas Engine	Conversion Reactor	This adiabatic reactor models the syngas conversion to obtain an energy flow from the combustion process, aiming to electrical power generation.
Air to Gas Engine	SET	It was added this object to establish the molar flow of air into the gas engine for complete combustion of produced gas.
Heat Exchanger	Heat Exchanger	This object was considered to simulate the air preheating by recovery energy from exhaust gasses from the gas engine.

2.3. Chemical reactions and kinetic parameters for oil sludge gasification

In order to describe crude oil refining products and oily waste compounds in the proposed simulation modeling, hypothetical model components were chosen from Aspen-Hysys database. Table 2 shows ultimate/proximate analysis and calorific value for OS gasification process, taking into account the hypothetical chemical composition in Ref. [27].

Chemical reactions and kinetic parameters were taken from literature according to the main selected OS compound. Table 3 indicates the steam catalytic reforming, thermal cracking and partial oxidation reactions considered for each OS gasification zone considered in Figs. 1 and 2. The overall reaction rate for each one of chemical reactions was performed as described by Eq. (1), which consider a product of two mathematical expressions, one of them represents an Arrhenius function, while the second one corresponds to concentration function. Table 4 shows the main kinetic parameters for each chemical reaction, such as pre-exponential frequency factor of Arrhenius function (A_i), activation energy (E_{ai}), temperature intensity index (θ) and chemical reaction order (α , β , γ , δ , ϵ).

$$r_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R \cdot T}\right) \cdot [C_x H_y]^\alpha \cdot [H_2]^\beta \cdot [O_2]^\gamma \cdot [H_2O]^\delta \cdot [CO_2]^\epsilon \cdot T^\theta \quad (1)$$

Table 2

Ultimate and proximate analysis and calorific value of oil sludge [27].

Ultimate analysis (wt.%) on dry basis	Oil Sludge
Carbon	79.22
Hydrogen	6.15
Oxygen	2.13
Nitrogen	–
Sulfur	1.25
Proximate analysis (wt.%) on dry basis	
Ash	11.25
Volatile Matter	21.13
Fixed Carbon	67.62
Calorific value (MJ/kg) on dry basis	
HHV	39.93 ^a
LHV	38.49 ^a

^a Estimated by Aspen-Hysys according to the hypothetical chemical composition of oil sludge used in the simulation.

On the other hand, Table 5 shows the main input parameter taken into account for OS gasification process and subsequent electrical power generation. The reactor size was defined according to OS gasification capacity (2000 kg/h) with steam/air mixture as gasifying agents.

3. Thermodynamic analysis

3.1. Energy analysis for syngas production and potential use for power generation

A preliminary energy balance for syngas production from OS gasification based on the first law of thermodynamics is described by Eq. (2). Energy content associated with gasifying agents was considered, while heat losses to surrounding were estimated by difference.

$$\dot{E}_{os} + \dot{E}_{air} + \dot{E}_{steam} = \dot{E}_{syn} + \dot{E}_{sen} + \dot{E}_{ash} + \dot{E}_{loss} \quad (2)$$

Where \dot{E}_{os} , \dot{E}_{air} , \dot{E}_{steam} , \dot{E}_{syn} , \dot{E}_{sen} , \dot{E}_{ash} , \dot{E}_{loss} , indicate the energy flow rate (kW) of oil sludge, air/steam gasifying agents, produced syngas, heat sensible of syngas, ash and heat losses, respectively. Energy content in oil sludge was estimated by Eq. (3), while energy flow related to gasifying agents were evaluated as sensible heat by Eqs. (4) and (5), respectively at reference temperature of 25 °C.

$$\dot{E}_{os} = \dot{m}_{os} \cdot LHV_{os} \quad (3)$$

$$\dot{E}_{air} = \dot{F}_{air} \cdot (H_{air} - H_o) = \dot{F}_{air} \cdot \int_{T_{ref}}^{T_{air}} C_{p,air}(T) \cdot dT \quad (4)$$

$$\dot{E}_{steam} = \dot{m}_{steam} \cdot (H_{ss} - H_o) \quad (5)$$

Where, \dot{m}_{os} , \dot{F}_{air} , \dot{m}_{steam} , are the mass flow of oil sludge (kg/s), molar flow of air (kmol/s) and mass flow of steam (kg/s); LHV_{os} , $C_{p,air}$, H_{ss} , and H_o are the lower heating value of oil sludge (kJ/kg), molar heat capacity of air as a temperature function (kJ/kmol-K), specific enthalpy of superheated steam (at 150 °C, 200 kPa) and specific enthalpy of water at reference conditions (25 °C, 100 kPa) in kJ/kg, respectively. On the other side, energy flow associated to stream leaving of gasifier can be estimated by Eqs. (6)–(8).

Table 3

Chemical reactions considered for oil sludge gasification simulation [27].

r_i	Chemical reaction Stoichiometry	Stoichiometric	$\Delta H(\text{kJ/mol})$	Zone ^a
r_1	Phenol partial oxidation	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O} + 4\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	−1300	OZ
r_2	Naphthalene partial oxidation	$\text{C}_{10}\text{H}_8 + 5\text{O}_2 \rightarrow 10\text{CO} + 4\text{H}_2$	−2200	OZ
r_3	Benzene partial oxidation	$\text{C}_6\text{H}_6 + 4.5\text{O}_2 \rightarrow 6\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O}$	−1500	OZ
r_4	Toluene partial oxidation	$\text{C}_7\text{H}_8 + 3.5\text{O}_2 \rightarrow 7\text{CO} + 4\text{H}_2$	−1800	OZ
r_5	Xylene partial oxidation	$\text{C}_8\text{H}_{10} + 4\text{O}_2 \rightarrow 8\text{CO} + 5\text{H}_2$	−2100	OZ
r_6	Anthracene partial oxidation	$\text{C}_{14}\text{H}_{10} + 7\text{O}_2 \rightarrow 14\text{CO} + 5\text{H}_2$	−3000	OZ
r_7	Phenanthrene partial oxidation	$\text{C}_{14}\text{H}_{10} + 7\text{O}_2 \rightarrow 14\text{CO} + 5\text{H}_2$	−3000	OZ
r_8	Pyrene partial oxidation	$\text{C}_{16}\text{H}_{10} + 8\text{O}_2 \rightarrow 16\text{CO} + 5\text{H}_2$	−3200	OZ
r_9	Chrysene partial oxidation	$\text{C}_{18}\text{H}_{12} + 9\text{O}_2 \rightarrow 18\text{CO} + 6\text{H}_2$	−3700	OZ
r_{10}	Partial oxidation of char (C)	$2\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	−110	CG
r_{11}	Total oxidation of CO	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$	−283	O/D
r_{12}	Hydrogen oxidation	$2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	−240	O/D
r_{13}	Partial oxidation of nitrogen	$\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{NO}$	+181	O/D + RZ
r_{14}	Thermal cracking of phenol	$\text{C}_6\text{H}_6\text{O} \rightarrow \text{CO} + 0.4\text{C}_{10}\text{H}_8 + 0.15\text{C}_6\text{H}_6 + 0.10\text{CH}_4 + 0.75\text{H}_2$	+51	PG
r_{15}	Thermal cracking of naphthalene	$\text{C}_{10}\text{H}_8 \rightarrow 6.5\text{C} + 0.5\text{C}_6\text{H}_6 + 0.5\text{CH}_4 + 1.5\text{H}_2$	−150	PG
r_{16}	Benzene steam reforming	$\text{C}_6\text{H}_6 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 1.5\text{C} + 2.5\text{CH}_4 + 2\text{CO}$	−7.8	PG
r_{17}	Toluene steam reforming	$\text{C}_7\text{H}_8 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{C} + 3\text{CH}_4 + 2\text{CO}$	−12	PG
r_{18}	Xylene steam reforming	$\text{C}_8\text{H}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 0.55\text{C}_6\text{H}_6 + 2.667\text{CH}_4$	+90	PG
r_{19}	Anthracene steam reforming	$\text{C}_{14}\text{H}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 0.10\text{C}_6\text{H}_6 + 0.4\text{CH}_4 + 3.7\text{H}_2 + 0.55\text{C}_{10}\text{H}_8 + 5.5\text{C}$	+94	PG
r_{20}	Phenanthrene steam reforming	$\text{C}_{14}\text{H}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 0.10\text{C}_6\text{H}_6 + 0.4\text{CH}_4 + 4.7\text{H}_2 + 0.30\text{C}_{10}\text{H}_8 + 8\text{C}$	+79	PG
r_{21}	Chrysene steam reforming	$\text{C}_{18}\text{H}_{12} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 0.13\text{C}_6\text{H}_6 + 0.33\text{CH}_4 + 4.43\text{H}_2 + 0.63\text{C}_{10}\text{H}_8 + 8.59\text{C}$	+81	PG
r_{22}	Pyrene steam reforming	$\text{C}_{16}\text{H}_{10} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CO} + 0.1\text{C}_6\text{H}_6 + 0.3\text{CH}_4 + 5.7\text{H}_2 + 0.1\text{C}_{10}\text{H}_8 + 12.1\text{C}$	+38	PG
r_{23}	Hydrogenation of char	$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$	−75	CG
r_{24}	Boudouard reaction	$\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$	+170	CG
r_{25}	Gasification of char	$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	+130	CG
r_{26}	CaCO_3 Formation	$\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$	−170	O/D + CG
r_{27}	Methane steam reforming	$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	+206	RZ
r_{28}	Shift reaction	$\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2$	−41	RZ

^a Gasification zone: O/D: Oxidation/Decomposition Zone; PG: Pyrolysis-Gasification; CG: Char/Coke Gasification; RZ: Reduction; OZ: Oxidation Zone.**Table 4**

Kinetic parameters of the main chemical reactions for oil sludge gasification [27].

$r_i(\text{mol/m}^3\text{-s})$	A_i	$E_{ai}(\text{kJ/kmol})$	α	β	γ	δ	ϵ	θ	Reference
r_1	0.655×10^3	80235	0.5	0	1.0	0	0	1	[30]
r_2	0.6546	80235	0.5	0	1.0	0	0	1	[31]
r_3	2.4×10^{11}	1.26×10^5	−0.1	0	1.85	0	0	0	[32]
r_4	2.4×10^{11}	1.26×10^5	−0.1	0	1.85	0	0	0	[32]
r_5	20.7	8.02×10^4	0.5	0	1.0	0	0	1	[32]
r_6	20.7	8.02×10^4	0.5	0	1.0	0	0	1	[33]
r_7	20.7	8.02×10^4	0.5	0	1.0	0	0	1	[33]
r_8	2.08×10^{16}	1.65×10^5	0.5	0	1.0	0	0	1	[33]
r_9	2.08×10^{16}	1.65×10^5	0.5	0	1.0	0	0	1	[33]
r_{10}	3.70×10^{10}	1.50×10^5	1.0	0	0	0	0	0	[34]
r_{11}	3.98×10^{20}	1.67×10^5	1.0	0	0.25	0	0.5	0	[35]
r_{12}	2.19×10^{18}	1.09×10^5	0	1.0	1.0	0	0	0	[35]
r_{13}	1.81×10^{10}	5.59×10^5	1.0	0	0	0	0	0	[36]
r_{14}	1.0×10^7	1.0×10^5	1.0	0	0	0	0	0	[37]
r_{15}	1.0×10^{14}	3.5×10^5	1.6	−0.5	0	0	0	0	[38]
r_{16}	2.0×10^{16}	4.43×10^5	1.3	−0.4	0	0.2	0	0	[30]
r_{17}	3.3×10^{10}	2.47×10^5	1.0	0.5	0	0	0	0	[39]
r_{18}	3.3×10^{10}	2.47×10^5	1.0	0.5	0	0	0	0	[38]
r_{19}	1.7×10^{14}	3.50×10^5	1.6	−0.5	0	0	0	0	[38]
r_{20}	1.7×10^{14}	3.50×10^5	1.6	−0.5	0	0	0	0	[38]
r_{21}	1.7×10^{14}	3.50×10^5	1.6	−0.5	0	0	0	0	[39]
r_{22}	1.7×10^{14}	3.50×10^5	1.6	−0.5	0	0	0	0	[39]
r_{23}	5.03×10^{11}	149	1.0	0	0	0	0	0	[34]
r_{24}	1.05×10^{13}	1.35×10^5	1.0	0	0	0	0	0	[34]
r_{25}	2.0×10^5	49887	1.0	0	0	1.0	0	0	[40]
r_{26}	10.2	1.86×10^5	1.0	0	0	0	0	0	[41]
r_{27}	3.0×10^8	1.25×10^5	1.0	0	0	1.0	0	0	[33]
r_{28}	2.78×10^3	12600	1.0	1.0	0	1.0	1.0	0	[33]

^a For Eq. (1) the concentration $[\text{C}_x\text{H}_y]^z$ is equivalent to $[\text{C}]^z = [\text{CO}]^z = [\text{N}_2]^z = [\text{C}_{12}\text{H}_8\text{S}]^z$.^b Reaction rate for reforming methane ($\text{kmol/m}^3\text{-s}$).^c Shift reaction rate: $r_i = A_i \cdot \exp\left(\frac{-E_{ai}}{R \cdot T}\right) \cdot \left\{ [\text{CO}]^{\alpha} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^{\delta} - \frac{[\text{CO}_2]^{\epsilon} \cdot [\text{H}_2]^{\beta}}{K_{eq}} \right\}$ ($\text{kmol/m}^3\text{-s}$); $\ln(K_{eq}) = -3.54 + \frac{4094}{T}$.

Table 5

Main input parameter for the operational units considered in the simulation model.

Input Parameter	Value	Units
<i>Oil Refinery</i>		
Vapor Fraction for all products	0.0	–
Pressure	100	kPa
Splits for petrochemical products	1.0	–
Crude oil composition (Stream 1)	Taken from Ref. [27]	–
<i>Oil Sludge Pump</i>		
Pressure outlet	200	kPa
Adiabatic efficiency	75%	%
<i>Oxidation Zone</i>		
Pressure drop	25.0	kPa
Reaction temperature	25.0	°C
Set - Air	5.285	kg Air/kg OS
<i>Pyrolysis - Gasification</i>		
Pressure outlet	25.0	kPa
Length of reactor	6.0	m
Diameter of the reactor	1.8	m
Set - Steam	0.30	kg Steam/kg OS
<i>Char Gasification</i>		
Pressure drop	25.0	kPa
Reaction temperature	Evaluated	°C
<i>Reduction Zone</i>		
Pressure outlet	25.0	kPa
Length of reactor	6.0	m
Diameter of the reactor	1.8	m
<i>Cyclone</i>		
Particle efficiency	98%	%
Particle density	1642	kg/m ³
Particle diameter	1.0	mm
<i>Syngas Cooling</i>		
Pressure drop	5.0	kPa
Temperature outlet	50	°C
<i>Syngas Cleaning</i>		
Temperature	50	°C
Pressure	145	kPa
Splits for CO, CO ₂ , CH ₄ , H ₂ , and N ₂	1.0	–
<i>Gas Engine</i>		
Pressure drop	5.0	kPa
Reaction temperature	250	°C
Set - Air Injection	1.85	kmol Air/kmol Syngas
Set - Generator	0.25	kW _{el} /kW _{th}
<i>Heat Exchanger</i>		
The pressure drop from tube and shell side	5.0	kPa
Temperature of preheated air	50	°C

gasification process, the cold-gas efficiency (η_{cold}) can be calculated by Eq. (9). However, when chemical energy and sensible heat from produced syngas are considered, the hot-gas efficiency (η_{hot}) is evaluated through Eq. (10). Both cold and hot gas efficiencies are related to total energy content in OS sample, while any energy contributions by gasifying agents was neglected.

$$\eta_{\text{cold}} = \frac{\dot{E}_{\text{syn}}}{\dot{E}_{\text{os}}} \cdot 100 \quad (9)$$

$$\eta_{\text{hot}} = \frac{\dot{E}_{\text{syn}} + \dot{E}_{\text{sen}}}{\dot{E}_{\text{os}}} \cdot 100 \quad (10)$$

On the other hand, energy balance for integrated gasification and power generation plant include electric power produced (\dot{W}_{ge}) in the gas engine, energy losses by exhaust gasses from syngas combustion (\dot{E}_{exh}) and energy dissipation from syngas cooling and cleaning (\dot{E}_{scc}), as shown by Eq. (11). Energy flow associated to exhaust gasses and syngas cooling was evaluated as sensible heat.

$$\dot{E}_{\text{os}} + \dot{E}_{\text{air}} + \dot{E}_{\text{steam}} = \dot{W}_{\text{ge}} + \dot{E}_{\text{exh}} + \dot{E}_{\text{scc}} + \dot{E}_{\text{ash}} + \dot{E}_{\text{loss}} \quad (11)$$

3.2. Exergy analysis for syngas production and potential use for power generation

Exergy analysis is based on the second law of thermodynamics and is defined as a measure of useful energy available to produce work, considering the irreversibilities related to a specific system. The loss of quality energy is caused mainly by both destruction and dissipation exergy between, specific system at temperature (T_j) and the surroundings at reference temperature (T_0), which are described by terms (\dot{E}_d) and ($T_0 \cdot \frac{\dot{Q}_j}{T_j}$) in Eq. (12), respectively [42–44]. Therefore, exergy balance for a specific system in a transient state can be written by Eq. (12), where (dE/dt) represents the exergy changes of control volume with respect to time, (\dot{W}_{ge}) corresponds to electrical power generation, while (\dot{Q}_j) indicate exergy rate accompanying heat transfer at temperature (T_j), which corresponds to instantaneous temperature on the system boundary.

$$\frac{dE}{dt} = \sum_{\text{inlet}} \dot{m}_i \cdot \text{ex}_i - \sum_{\text{outlet}} \dot{m}_i \cdot \text{ex}_i + \sum_j \dot{Q}_j - \sum_{\text{cv}} T_0 \cdot \left(\frac{\dot{Q}_j}{T_j} \right) - \dot{W}_{\text{ge}} - \dot{E}_d \quad (12)$$

Exergy analysis in this work was performed in a steady stated for both syngas production and power generation scenarios. Moreover, exergy rate related with heat transfer to surroundings in these both cases was neglected. For OS gasification process and syngas production, specific total exergy associated to material stream flow (\dot{m}_i) can be estimated by Eq. (13), where, ex^{ch} , ex^{ph} , ex^{ki} and ex^{po} are the specific chemical, physical, kinetic and potential exergy (kJ/kmol), respectively. Global exergy rate balance for syngas production from OS gasification and electrical power generation scenarios was accomplished by Eqs. (14) and (15), respectively [45].

$$\dot{E}x_i = \dot{m}_i \cdot [\text{ex}_i^{\text{ch}} + \text{ex}_i^{\text{ph}} + \text{ex}_i^{\text{ki}} + \text{ex}_i^{\text{po}}] \quad (13)$$

$$\dot{E}x_{\text{os}} + \dot{E}x_{\text{air}} + \dot{E}x_{\text{steam}} = \dot{E}x_{\text{syn}} + \dot{E}x_{\text{ash}} + \dot{E}_d \quad (14)$$

$$\dot{E}_{\text{syn}} = \dot{N}_{\text{syn}} \cdot \text{LHV}_{\text{syn}} \quad (6)$$

$$\dot{E}_{\text{sen}} = \dot{F}_{\text{syn}} \cdot (H_{\text{syn}} - H_0) = \dot{F}_{\text{syn}} \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot \left[\int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{syn}}} C_{p,i,\text{syn}}(T) \cdot dT \right]_i \quad (7)$$

$$\dot{E}_{\text{ash}} = \dot{F}_{\text{ash}} \cdot (H_{\text{ash}} - H_0) = \dot{F}_{\text{ash}} \cdot \sum_{i=1}^n x_i \cdot \left[\int_{T_{\text{ref}}}^{T_{\text{ash}}} C_{p,i,\text{ash}}(T) \cdot dT \right]_i \quad (8)$$

Where \dot{N}_{syn} , \dot{F}_{syn} , \dot{F}_{ash} correspond to volumetric flow of produced syngas (m³/s at 0 °C and 100 kPa), molar flow of syngas (kmol/s) and molar flow of solid waste generated as ash (kmol/s); LHV_{syn} and $C_{p,i,\text{ash}}$ are the lower heating value of syngas (kJ/m³ at 0 °C and 100 kPa) and the molar heat capacity for each ash compound (kJ/kmol-K), respectively. The syngas molar fraction component is represented by y_i while x_i express the molar fraction of each compound present in produced ash. Considering the chemical energy in produced gas as useful energy available from OS

$$\dot{E}x_{os} + \dot{E}x_{air} + \dot{E}x_{steam} = \dot{W}_{ge} + \dot{E}x_{ash} + \dot{E}x_{tar} + \dot{E}x_{exh} + \dot{E}d \quad (15)$$

Where $\dot{E}x_{os}$, $\dot{E}x_{air}$, $\dot{E}x_{steam}$, $\dot{E}x_{syn}$, $\dot{E}x_{ash}$, $\dot{E}d$, indicate the exergy flow rate (kW) of oil sludge, air/steam gasifying agents, syngas, ash, and exergy destruction by irreversibilities, respectively. \dot{W}_{ge} , $\dot{E}x_{tar}$, and $\dot{E}x_{exh}$, in Eq. (15) correspond to exergy flow rate (kW) associated to electrical power generated (kW), tar/liquid mixture and exhaust gases from gas engine after heat recovery, respectively. Generally, exergy rate balance, universal exergy efficiency and the exergetic improvement potential rate for specific process in the integrated OS gasification plant could be written by Eqs. (16)–(18), respectively, in concordance with Aghbashlo et al. [24].

$$\dot{E}_{F,K} = \dot{E}_{P,K} + \dot{E}_{d,K} \quad (16)$$

$$\varphi_K = \left(\frac{\dot{E}_{P,K}}{\dot{E}_{F,K}} \right) \cdot 100 = \left(1 - \frac{\dot{E}_{d,K}}{\dot{E}_{F,K}} \right) \cdot 100 \quad (17)$$

$$IP = (1 - \varphi_K) \cdot (\dot{E}_{F,K} - \dot{E}_{P,K}) \quad (18)$$

Where $\dot{E}_{F,K}$, and $\dot{E}_{P,K}$ corresponds to the total fuel and product exergy rate of Kth component (kW), respectively, while $\dot{E}_{d,K}$ is the exergy destruction rate of the k-th component (kW), φ_K indicates the universal exergy efficiency and IP denotes the exergy amount that could be enhanced (kW) of each component in the integrated system. To evaluate exergy flow related to oil sludge, physical exergy (ex^{ph}), kinetic exergy (ex^{ki}) and potential exergy (ex^{po}) were neglected, thus, only specific chemical exergy term (ex^{ch}) was taken into account, which was calculated from oil sludge LHV and the factor β , as showed by Eqs. (19)–(21) [42,45].

$$\dot{E}x_{os} = \dot{m}_{os} \cdot ex_{os}^{ch} \quad (19)$$

$$ex_{os}^{ch} = LHV_{os} \cdot \beta \quad (20)$$

$$\beta = \frac{1.044 + 0.016 \cdot \left(\frac{x_H}{x_C} \right) - 0.3493 \cdot \left(\frac{x_O}{x_C} \right) \cdot \left[1 + 0.0531 \cdot \left(\frac{x_H}{x_C} \right) \right] + 0.0493 \cdot \left(\frac{x_N}{x_C} \right)}{1 - 0.4124 \cdot \left(\frac{x_O}{x_C} \right)} \quad (21)$$

For gaseous streams like gasifying agents (superheated steam and air) and produced syngas, specific total exergy involved was calculated by using Eqs. (22)–(26) [42,46]. In case of air, total exergy (kJ/kmol) is calculated considering only chemical exergy contribution; nevertheless, for specific total exergy related to superheated steam (kJ/kg) and produced syngas (kJ/kmol), both physical and chemical exergy terms were taken into account.

$$ex_{gas}^{ch} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot e_i^0 + R \cdot T_{ref} \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot \ln(y_i) \quad (22)$$

$$ex_{gas}^{ph} = \sum_{i=1}^n y_i \cdot (H_i - H_o) - T_{ref} \cdot \sum_{i=1}^n y_i \cdot (S_i - S_o) \quad (23)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i \cdot (H_i - H_o) = \sum_{i=1}^n y_i \cdot \left[\int_{T_{ref}}^{T_{gas}} C_{p_i}(T) \cdot dT \right]_i \quad (24)$$

$$\sum_{i=1}^n y_i \cdot (S_i - S_o) = \sum_{i=1}^n y_i \cdot \left[\int_{T_{ref}}^{T_{gas}} \frac{C_{p_i}(T)}{T} \cdot dT \right]_i \quad (25)$$

$$ex_{steam}^{ch} = \frac{1}{M} \cdot \left\{ \left[G_{H_2O(l)} - G_{H_2O(g)} \right] + R \cdot T_{ref} \cdot \ln \left(\frac{1}{y_{H_2O}^e} \right) \right\} \quad (26)$$

Where (y_i) and (e_i^0) represents the molar fraction and standard chemical exergy (kJ/kmol) for gas-phase compounds; H_i , S_i , H_o , S_o are the specific enthalpy and entropy at operational conditions, specific enthalpy, and entropy at reference conditions (kJ/kmol-K) of gas-phase compounds, respectively. For steam chemical exergy calculation, a mole fraction of water vapor ($y_{H_2O}^e$) of 0.0250 in reference environment was considered. (M) corresponds to molecular weight of water and (R) indicates to ideal gas constant, while $G_{H_2O(l)}$ and $G_{H_2O(g)}$ represents the Gibbs function of water formation at 298 K and 100 kPa for liquid and gas phase, respectively. Regard to specific total exergy in solid-phase, Song et al. [47] proposed an unified simple correlation for estimating specific chemical exergy for solid and liquid fuels, including inorganic matter and ash. In this study, chemical and physical exergy contribution from ash composition were taken into account by using Eqs. (22)–(25) according to main ash inorganic compounds. In order to evaluate the molar heat capacity for each component involve in this thermodynamic analysis, a general polynomial as a temperature function $C_{p_i}(T)$ in kJ/kmol-K was considered. Table 6 shows the correlation parameters for molar heat capacity according to Eq. (27), where temperature is given in K, furthermore, Table 7 indicate the standard chemical exergy (kJ/kmol) for gas and solid phase compounds used in this work, as well as the Gibbs function of water formation at 298 K and 100 kPa.

$$C_{p_i}(T) = A_i + B_i \cdot T + C_i \cdot T^2 + \frac{D_i}{T^2} \quad (27)$$

4. Results and discussion

Influence of air equivalent ratio (ER) and superheated steam to sludge ratio (SOS) on different OS gasification performance parameters like the calorific value of produced gas, chemical composition and syngas yield, energy, and exergy efficiencies were evaluated. Initially, Aspen-Hysys model for OS thermo-chemical conversion process was validated by using extra-heavy oil (Orimulsion TM) as feedstock in the present simulation. Table 8 shows the main operating conditions and feedstock characteristic considered for simulation model validation, while Table 9 shows the

Table 6

Parameters of molar heat capacity correlation in Eq. (27).

Components	A	B	C	D	Temperature (K)	References
Cp-H ₂	34.62	3.40×10^{-3}	0	0	273–2500	[48]
Cp-O ₂	34.62	1.08×10^{-3}	0	-7.86×10^5	300–5000	[48]
Cp-CH ₄	22.35	4.80×10^{-2}	0	0	273–1200	[48]
Cp-CO	27.62	5.00×10^{-3}	0	0	273–2500	[48]
Cp-CO ₂	43.28	1.14×10^{-2}	0	-8.18×10^5	273–1200	[48]
Cp-H ₂ O _{steam}	34.4	6.28×10^{-4}	5.20×10^{-6}	0	300–2500	[48]
Cp-N ₂	27.21	4.20×10^{-3}	0	0	300–5000	[48]
Cp-SO ₂	47.38	6.66×10^{-3}	0	0	298–2000	[49]
Cp-Benzene	−1.713	3.25×10^{-1}	-1.10×10^{-4}	0	298–1500	[49]
Cp-Toluene	2.411	3.91×10^{-1}	-1.30×10^{-4}	0	298–1500	[49]
Cp-CxHy	17.04	4.17×10^{-1}	-1.39×10^{-4}	0	298–1500	[49]
Cp-Carbon	14.73	6.41×10^{-3}	0	0	298–2000	[49]
Cp-S	34.21	-1.44×10^{-2}	0	0	298–2000	[49]
Cp-CaO	50.75	3.68×10^{-3}	0	0	298–2000	[49]
Cp-CaCO ₃	104.53	2.19×10^{-2}	0	0	298–1200	[49]

Table 7

Standard chemical exergy for each component considered in gas-solid phase.

Component	(e_f^0) - kJ/kmol	Molar Mass (kg/kmol)	(e_f^0) - kJ/kg	References
H ₂	2.36×10^5	2.0	1.18×10^5	[42]
O ₂	3.97×10^3	32.0	1.24×10^2	[42]
CH ₄	8.32×10^5	16.0	5.20×10^4	[42]
CO	2.75×10^5	28.0	9.83×10^3	[42]
CO ₂	1.99×10^4	44.0	4.52×10^2	[42]
H ₂ O	9.50×10^3	18.0	5.28×10^2	[42]
N ₂	7.20×10^2	28.0	2.57×10^1	[42]
SO ₂	3.13×10^5	64.0	4.90×10^3	[50]
Benzene	3.30×10^6	78.0	4.24×10^4	[50]
Toluene	3.94×10^6	92.0	4.29×10^4	[51]
Phenol	3.13×10^6	94.0	3.33×10^4	[51]
o-Xylene	4.57×10^6	106.0	4.31×10^4	[51]
Anthracene	7.22×10^6	178.0	4.06×10^4	[51]
Chrysene	7.20×10^6	228.0	3.16×10^4	[51]
Pyrene	7.22×10^6	202.0	3.57×10^4	[51]
Phenanthrene	7.20×10^6	178.0	4.05×10^4	[51]
Naphthalene	5.26×10^6	128.0	4.11×10^4	[51]
Carbon	4.10×10^5	12.0	3.42×10^4	[51]
S_Rhombic	6.10×10^5	32.0	1.91×10^4	[51]
CaO	1.10×10^5	56.0	1.97×10^3	[51]
CaCO ₃	1.00×10^3	100.0	1.00×10^1	[51]
^a G _{H2O(l)}	-2.37×10^5	18.0	-1.32×10^4	[50]
^b G _{H2O(g)}	-2.29×10^5	18.0	-1.27×10^4	[50]

^a Gibbs function of water formation (liquid-phase) at 298 K and 100 kPa.^b Gibbs function of water formation (gas-phase) at 298 K and 100 kPa.

comparison between simulation results from Aspen-Hysys model in this work and some references about experimental/theoretical studies for thermo-chemical conversion of extra-heavy oil. Fuel gas composition in produced syngas like H₂, CO, CH₄, process temperature, calorific value of gas and H₂/CO ratio were compared.

According to comparative analysis reported in Table 9, pure oxygen as gasifying agent tend to promote thermal cracking and steam reforming reactions of heavy hydrocarbon. As a result, a greater concentration of CO and H₂ in produced gas is attained, and some differences between references reviewed and proposal Aspen-Hysys model could be expected, mainly in hydrogen composition. Nevertheless, when other gasification parameters were compared, significant differences between simulation model and references were not observed.

The evaluated alternative in this work get relatively close results from the referred papers, which could be considered as a reasonable validation. Furthermore, a mass and energy balance for integrated plant of OS gasification process (based on capacity of 2000 kg/h of OS feed) along with power generation system can be

Table 8

Operating conditions for extra-heavy oil gasification used in Aspen-Hysys model validation.

Parameter	Value	Units
Equivalence ratio	0.4	—
Gasification pressure	18.75	atm
Gasifying agent	Oxygen	—
Gasifying agent temperature	25	°C
Feedstock temperature (Orimulsion™)	25	°C
Higher heating value of feedstock	29.76	MJ/kg
Ultimate Analysis of the Feedstock		
Carbon	84.28	%
Hydrogen	10.33	%
Oxygen	0.55	%
Nitrogen	0.64	%
Sulfur	3.95	%
Proximate Analysis of the Feedstock		
Water	28.80	%
Ash	0.18	%
Residual carbon	12.84	%
Total sulfur	2.81	%
Volatiles	55.37	%

observed in Table 10, where an ER and SOS ratio of 0.30 and 0.50 as gasifying agents were used, respectively.

4.1. Syngas calorific value and gas yield from oil sludge gasification

In a general way, Fig. 4 shows a decreasing trend of syngas lower heating value (LHV) as ER and SOS ratios were increased. It was found a significant value of syngas LHV close to 30 MJ/m³ (at 0 °C and 100 kPa) for ER ratios <0.15, due to produced pyrolysis-gas from thermo-chemical decomposition of heavy hydrocarbons at lower temperatures. This is due to the considerable extent of organic compounds like phenol, benzene, toluene, and xylene with meaningful calorific content are generated. Nonetheless, when steam was supplied into gasifier at SOS ratios >0.2, a reduction of syngas LHV from 30 to 10 MJ/m³ was observed. Lower amounts of air as gasifying agent constrain oxidation reaction (exothermic reactions) and consequently, thermal cracking and steam reforming reactions (endothermic reactions) are limited too. Thus, lower gasification temperature is promoted as SOS ratios are increased, which leads to syngas production with lower energy content, as shown in Fig. 4. To achieve higher thermo-chemical conversion efficiencies (up to 90%), higher gasification temperatures (1300 °C), ER and SOS ratios of 0.30 and 0.50, are required respectively, as a result, a syngas production with relatively higher calorific value could be obtained, in concordance with [27].

Table 9

Comparative results between Aspen-Hysys simulation and experimental/theoretical studies for extra-heavy oil gasification.

References	Experimental	Theoretical Studies						
	[52]	[53]	[54]	[55]	[56]	[57]	[58]	This Work
Thermal conversion process	OG	OG	OG	OG	OG	OG	OG	OG
<i>Syngas components</i>								
CO (vol.%)	38.70	39.83	36.14	36.25	36.20	39.24	35.23	40.57
CO ₂ (vol.%)	8.67	8.90	10.93	9.07	9.12	10.11	10.09	8.71
H ₂ (vol.%)	39.40	39.77	37.53	38.26	40.24	40.40	39.26	45.64
CH ₄ (vol.%)	0.08	0.01	0.10	1.09	0.08	0.01	1.09	1.96
Others. (vol.%)	0.38	0.15	0.40	0.94	1.95	0.44	0.94	0.27
H ₂ /CO Ratio	1.02	1.00	1.04	1.06	1.11	1.03	1.11	1.12
<i>Calorific value of syngas</i>								
HHV (MJ/kg)	10.5	10.3	10.0	11.2	12.5	10.7	11.2	12.1
LHV (MJ/kg)	9.7	9.5	9.2	10.4	11.7	9.9	10.4	11.1

OG: Gasification process with pure oxygen as gasifying agent; n.a.: not available.

Table 10

Mass and energy balance for syngas production from oil sludge gasification.

Stream	Name	Vapor fraction	Temperature (°C)	Pressure (kPa)	Molar flow (kmol/h)	Mass flow (kg/h)	Energy flow (kJ/h)
1	Petroleum	0.0	25	150	6375	1.0×10^6	-2.05×10^9
2	GLP	0.0	-42	100	1358	59900	-1.73×10^8
3	Gasoline	0.0	125	100	2005	2.29×10^5	-4.46×10^8
4	Kerosene	0.0	173	100	339	48200	-8.43×10^7
5	Oil	0.0	285	100	2305	5.214×10^5	-6.80×10^8
6	Other Products	0.0	458	100	330	1.395×10^5	-8.29×10^7
7	Oil sludge (OS)	0.0	86	100	38	2000	-7.67×10^6
8	OS feed	0.0	86	200	38	2000	-7.67×10^6
9	OS gasification	0.0	86	200	27	1400	-5.37×10^6
10	OS oxidation	0.0	86	200	12	600	-2.30×10^6
11	Steam gasification	1.0	150	200	33	600	-7.92×10^6
12	Air gasification	1.0	25	200	110	3171	-1.78×10^3
13	Pyrolysis/gasification	0.7	1366	175	117	2000	-5.96×10^6
14	Oxidation gases	1.0	25	175	120	3376	-3.75×10^6
15	Oxidation solids	0.0	25	175	19	395	-5.65×10^6
16	Char gasification	1.0	468	175	242	5417	-1.30×10^7
17	Ash/coke mixture	0.0	468	175	11	354	-2.31×10^6
18	Produced gas	1.0	537	150	242	5417	-1.30×10^7
19	Produced gas/Ash mix.	1.0	529	150	253	5771	-1.54×10^7
20	Ash removed	0.0	529	150	11	345	-2.17×10^6
21	Hot produced gas	1.0	529	150	242	5426	-1.32×10^7
22	Cooled produced gas	1.0	50	145	242	5426	-1.71×10^7
23	Tar/liquid mixture	0.0	50	145	7	197	-1.74×10^6
24	Cleaned Syngas	1.0	50	145	235	5229	-1.57×10^7
25	Combustion gases	1.0	250	140	617	17781	-5.43×10^7
26	Solids material	0.0	250	140	0	0	0.0
27	Exhaust gases	1.0	250	140	617	17781	-5.43×10^7
28	Exhaust gases cooled	1.0	234	135	617	17781	-5.47×10^7
29	Ambient air	1.0	25	150	435	12553	-5.28×10^3
30	Preheated air	1.0	50	145	435	12553	3.14×10^5
Q1	Crude Oil Refinery	—	—	—	—	—	5.74×10^8
Q2	Pyrolysis - Gasification	—	—	—	—	—	-7.09×10^6
Q3	Syngas Cooling	—	—	—	—	—	3.94×10^6
Q4	Syngas cleaning	—	—	—	—	—	-2.77×10^5
W1	OS pumping	—	—	—	—	—	2.72×10^2
W2	Electrical Power	—	—	—	—	—	9.75×10^6
Qc	Combustion Heat	—	—	—	—	—	-3.90×10^7

When ER ratio was increased ($ER > 0.25$), syngas LHV shows a reduction from 10 to 5 MJ/m³, where a continues air supplying promotes exothermic reactions and gasification temperature increases. Then heavy hydrocarbons reforming reactions into lighter compounds like CO, CH₄, and H₂ are favored as superheated steam is supplied. For a particular case of $ER = 0.30$ and $SOS = 0.20$, a calorific value of produced gas close to 9.7 MJ/m³ could be obtained. Nevertheless, if both ER and SOS ratios values further increase, syngas LHV shows a slight decreasing trend, which could be decrease close to 22% (7.7 MJ/m³), as presented in Fig. 4. Moreover, Fig. 5 shows the variation of syngas yield from OS gasification process with ER and SOS ratios. It was demonstrated an increasing

trend when ER and SOS ratios were increased from 0.05 to 0.6 and 0.2 to 1.5, respectively. Heavy hydrocarbons decomposition and reforming reactions are encouraged as superheated steam is supplied into reactor. As a result, a significant amount of produced gas close to 4.0 m³/kg OS (at 0 °C and 100 kPa) is generated, resulting in an increase in syngas yield of about 51% in comparison with syngas obtained at lower ER and SOS ratios. Although, ER ratios > 0.40 leads to higher nitrogen content and consequently a notorious reduction in lower energetic value of produced gas is attained.

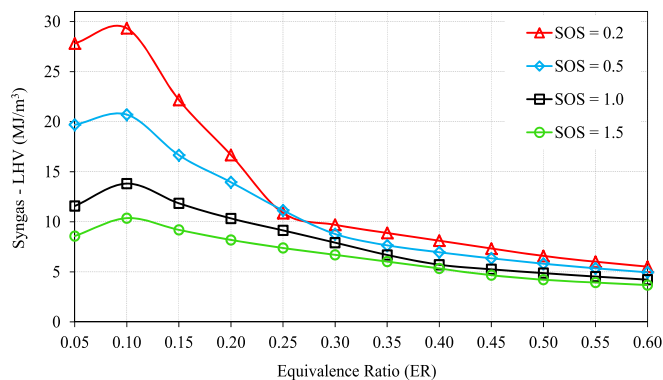


Fig. 4. Syngas LHV profile from OS gasification process considering different ER and SOS ratios.

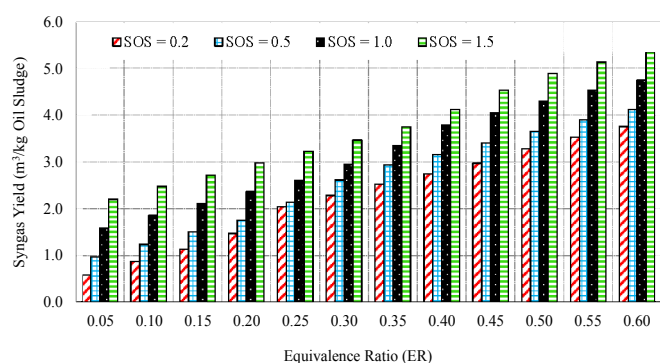


Fig. 5. Syngas yield from OS gasification process at different ER and SOS ratios.

4.2. Syngas chemical composition from oil sludge gasification

Fig. 6 shows the molar composition of produced syngas from OS thermo-chemical conversion at different ER ratios and considering a SOS ratio of about 0.5 kg steam/kg OS. In a general way, increasing of ER ratio favors thermal cracking, partial oxidation, and steam reforming reactions, which reduces the molar concentration of CxHy and light hydrocarbons. The highest molar concentration of H₂, CH₄, CO and CO₂ in produced syngas was reached by ER ratios in the range between 0.25 and 0.35, in concordance with Ruta et al. [59] and Martínez et al. [27].

Accordingly, to simulation results, a considerable increase of hydrogen molar concentration in produced gas from 8.7 to 24.8 mol.% was noted as ER ratio was increased from 0.10 to 0.30, respectively, which is in agreement with Maoyun et al.'s results [60]. It could be explained due to high temperature steam and air mixtures as gasifying agent, which promote steam reforming reactions of heavy hydrocarbons into CH₄, CO, light hydrocarbons and H₂. When OS gasification process is carried out at ER > 0.30 light hydrocarbons like methane are reformed or partially oxidized, enhancing CO and H₂ production, however, an increase of ER ratio leads to reduction of syngas energetic quality by dilution effect, mainly by nitrogen content.

4.3. Influences of gasifying agents on energy and exergy efficiency

Fig. 7 shows the variation of cold-gas efficiency with different ER and SOS ratios. This parameter allows measuring the OS gasification performance, taking into account syngas chemical energy (chemical contribution of fuel gases like H₂, CO, CH₄, and CxHy) and total energy content from OS fed to gasifier. It was demonstrated a

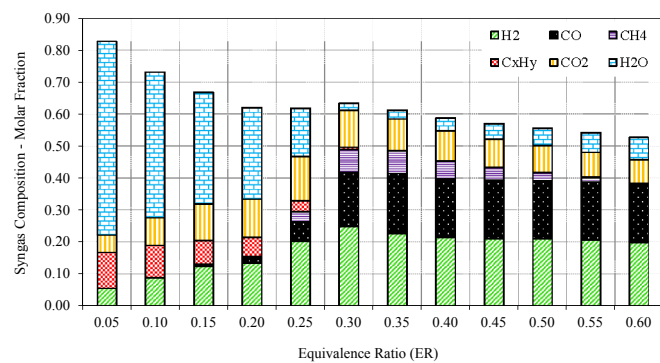


Fig. 6. Chemical composition of produced syngas at different ER ratios and SOS of 0.5.

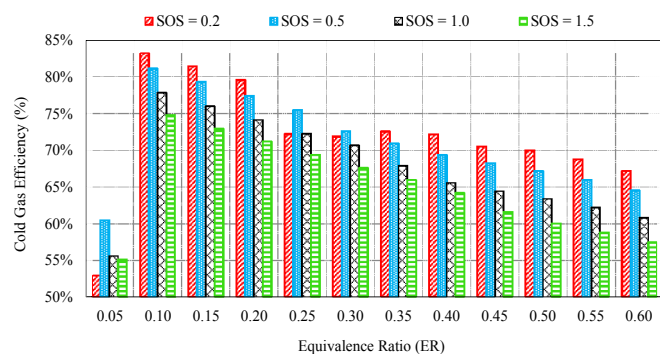


Fig. 7. Cold gas efficiency from OS gasification process at different ER and SOS ratios.

decreasing trend of cold-gas efficiency as ER ratio was increased, considering different SOS ratios. This could be explained by encouragement of hydrocarbons partial oxidation and reforming reactions as steam/air mixtures were supplied, which leads to fuel gases production with lower chemical energy content than OS volatile organic compounds.

Furthermore, the air continuous supply into gasifier and nitrogen presence conducts to syngas dilution effect. As a result, fuel gases content in produced gas is reduced and cold-gas efficiency decreases from 83.3% to 57.5%, mainly for ER ratios in the range of 0.10 and 0.60. Nevertheless, continues increases of superheated steam (SOS ratios > 0.20), a decreasing trend in cold-gas efficiency with ER ratio was observed, as shown in Fig. 6. In this case, steam reforming reactions of CO, CH₄ and light hydrocarbons are favored to hydrogen production, which improves the syngas chemical energy, however, excess amount of steam into gasifier leads to gasification temperature reduction, which restrict thermal cracking and endothermic reactions and syngas energy quality could be diminished by dilution effect.

Hot-gas efficiency presented a more stable behavior than cold-gas efficiency as ER and SOS ratio was increased. In general way, it was found values of hot-gas efficiency close to 85% when ER < 0.25 and ER > 0.45 ratios were used, though, hot-gas efficiency was reduced to 75% as superheated steam was supplied into gasifier (SOS ratios > 0.20), as shown in Fig. 8. When lower ER ratios are considered, oxidation and thermal cracking reactions in OS gasification process take place, then a reasonable amount of organic volatile compounds and light hydrocarbons are generated at moderated temperatures, resulting in an increases of syngas chemical energy, which leads to higher hot-gas efficiencies for OS gasification process.

For higher ER ratios (up to 0.45) supplied into gasifier, hydrocarbons partial oxidations and exothermic reactions are promoted before steam reforming reaction take place. Then, higher

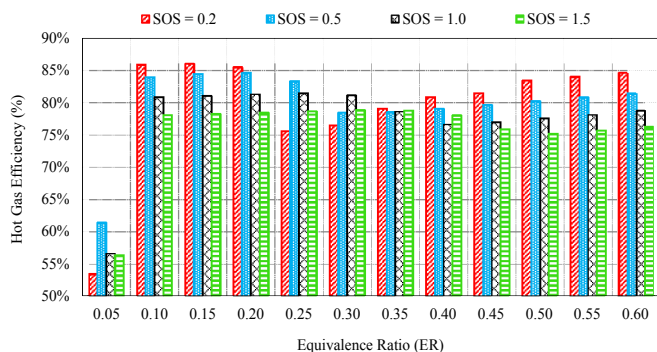


Fig. 8. Hot gas efficiency from OS gasification process at different ER and SOS ratios.

temperature in reduction zone could be achieved and thus syngas sensible heat becomes a remarkable thermal contribution on hot-gas efficiency, even though decreasing of syngas calorific content. When steam/air mixtures were considered into OS gasification process, an increasing on hot-gas efficiency were observed, particularly for SOS ratios from 0.2 to 1.5 and ER ratios in the range of 0.25–0.35. For this operational conditions, simultaneous thermal cracking and steam reforming reactions are encouraged, where a large extent of fuel gases such as CO, H₂, CH₄, and light C_xH_y are produced at higher temperature, therefore, a considerable sensible heat from produced gas could be expected, giving an increase in hot-gas efficiency, as shown in Fig. 8.

Fig. 9 shows the behavior of functional exergy efficiency from syngas production with different ER and SOS ratios. It was observed a decreasing trend as ER ratio was increased, where oxidant excess reacts with fuel gases produced in gasification previous stages, restraining the steam reforming reactions in reduction zone. Moderate steam/air mixtures favor exothermic reactions like partial oxidation or water gas Shift reaction, where gasification temperature is enhanced. As a result, endothermic reaction like hydrocarbon thermal cracking and steam reforming reaction take place and a considerable amount of light hydrocarbons and fuel gases are generated, giving a higher exergetic performance.

In this way, when ER ratio of 0.10 was used as gasifying agent, the highest exergy efficiency (close to 82%) was achieved, however, significant differences in exergy efficiency were not observed, mainly for ER ratios in the range of 0.10–0.20 and SOS ratios between 0.50 and 1.5. Steam reforming reactions at low temperatures without a proper catalyst do not take place and a lesser amount of destroyed exergy by irreversibilities is generated. For ER ratio increases, partial oxidation and thermal cracking reactions take place and more exergy destruction are produced, giving a lower

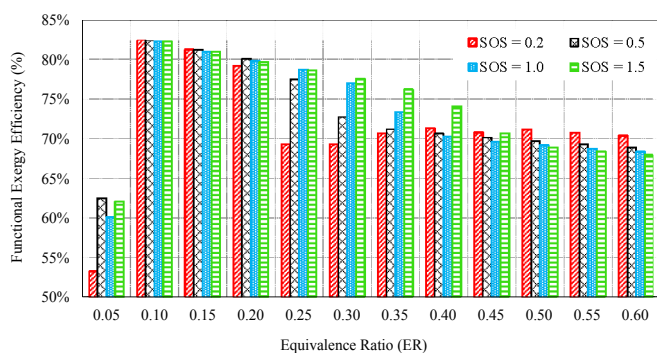


Fig. 9. Functional exergy efficiency from OS gasification process at different ER and SOS ratios.

exergy efficiencies.

For particular case of ER ratios between 0.25 and 0.40, lower exergy efficiencies between 69 and 78% were reached, however, the influence of SOS ratio on exergy efficiency was more significant than ER ratios in the range between 0.10 and 0.2. Superheated steam supply at higher gasification temperature promote thermal cracking and steam reforming reactions of heavy organic compounds, becoming it more predominant than partial oxidation reactions, then light fuel gases like H₂, CH₄, and CO are produced with lower irreversibilities than products obtained from oxidation reaction of C–H compounds. As ER ratio was increased from 0.40 to 0.60, exergy efficiency was stabilized in a value close to 68% at different SOS ratios.

Fig. 10 shows the variation of energy efficiency (based on hot-gas efficiency), exergy efficiency and the exergy destruction from syngas production with steam to air mass ratio (SAMR). It was observed a slightly decreasing of 3.6% on energy efficiency when SAMR ratio was increased from 0.10 to 0.20. It could be explained by exothermic and endothermic reactions synergy, where thermal energy released from OS partial oxidation is used for thermal cracking reactions, resulting in a high presence of heavy hydrocarbons in gas-phase at low gasification temperature. Therefore, a decreasing on sensible heat of produced gas and energy efficiency are expected. Otherwise, exergy efficiency showed an increase of 5.3% when SAMR ratios was increased from 0.10 to 0.20. Steam presence as gasifying agent promote heavy hydrocarbon reforming and carbon gasification reactions, which leads to increase of organic compound in gas-phase, thus syngas chemical energy content and exergy efficiency are enhanced.

SAMR ratio increases from 0.20 to 0.60, an increasing trends for both energy and exergy efficiencies was found, in concordance with Zhang et al. [42]. Progressive steam supplies increases to OS gasification process, which favor to heavy hydrocarbon conversion into slight fuel gases (like CO, CH₄, and H₂) and water gas Shift reaction (exothermic reaction). As a result, a produced syngas with higher calorific content and remarkable sensible heat at gasifier outlet is obtained. In this way, a reasonable OS gasification conversion can be achieved at SAMR ratio around 0.30. On the other hand, for SAMR ratio increases, an opposite behavior of exergy destruction was observed, where a reduction of about 39.0% could be reached, mainly by using a SAMR ratio close to 0.60, while SAMR ratio between 0.30 and 0.60, both energy and exergy efficiencies are relatively stabilized around of 86.0% and 82.0%, respectively. Moreover, exergy destruction associate to irreversibilities during syngas production from OS gasification process trends to stabilized too, achieving a value close to 17.0% of total exergy entering to OS gasifier.

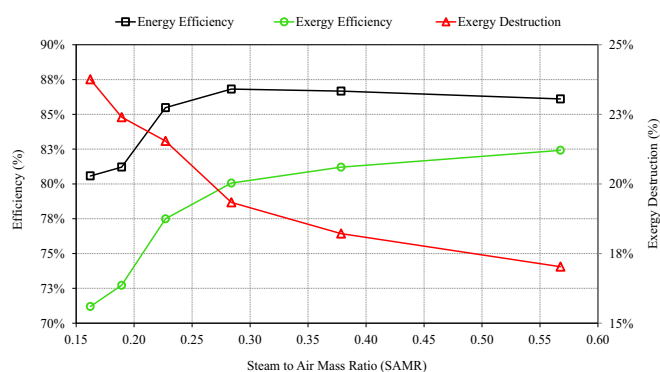


Fig. 10. Cold-gas and exergy efficiency and irreversibilities at different SAMR ratios.

4.4. Integrated oil sludge gasification and power generation system

Considering that the highest hydrogen concentration in produced syngas was obtained at ER and SOS ratios of 0.30 and 0.50, respectively, Fig. 11 shows the distribution for both energy and exergy rate balances to syngas production from OS gasification process. It was found that produced gas showed a higher contribution of the gasifier energy/exergy input (70–80%), while energy losses and exergy destruction demonstrated a lower contribution close to 20.0% and 23.0%, respectively. Ash production presented the lowest contribution of total energy/exergy at gasifier inlet (0.5–5.0%), while overall universal exergy efficiency from OS gasification process was estimated in 77.6%, considering the exergy rate from syngas production and inorganic solid waste.

Electricity consumption linked to pumping and thermal energy flows from exothermic and endothermic reactions for energy/exergy rate balances were neglected. Nonetheless, it was taken into account for thermo-chemical conversion, process of hydrocarbon compounds through oxidation and pyrolysis-gasification zone, respectively. Thermo-chemical conversion of petroleum residues leads to enthalpy rate increasing of produced syngas, which is transformed into useful energy by integrated gasification-power plant as shown in Fig. 12. It was noted that enthalpy rate and process temperature of integrated plant ranged between -8.0 – 8.0 MW and 50 – 1300 °C, respectively.

Thermodynamic analysis was extended to syngas use in a power generation system. Fig. 12 shows the distribution percentages of total energy/exergy input, where exhaust gases showed a lower contribution on exergy rate balance, achieving 7.0% of total exergy input. Furthermore, tar/liquid mixture from cleaning system and ash production achieved about of 10.0% of total exergy input

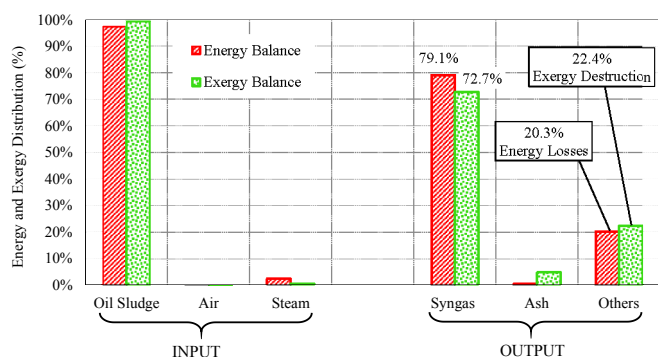


Fig. 11. Energy and exergy distribution of the OS gasification process.

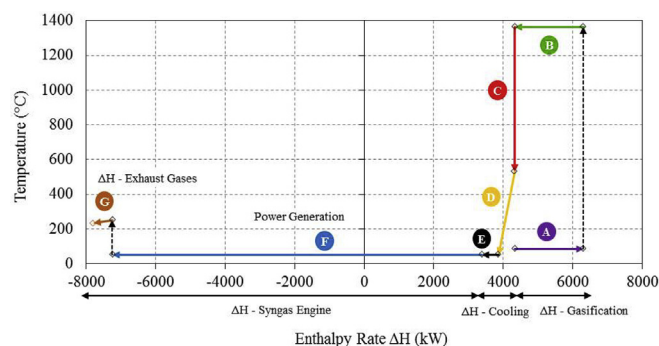


Fig. 12. Enthalpy-Temperature diagram of the integrated gasification-power system. (A) Oxidation Zone, (B) Pyrolysis-Gasification Zone, (C) Char Gasification and Reduction Zone, (D) Syngas Cooling, (E) Syngas Cleaning, (F) Syngas Combustion-ICE, (G) Exhaust Gases.

(18.1 MW). From energy conservation, the greatest extent of energy dissipated is associated with energy losses during electrical power generation from syngas combustion, resulting in 68.1% of total energy input. According to energy quality point of view, the major component on exergy rate balance corresponds to exergy destruction related to irreversibilities during power generation in gas engine, resulting in 64.4% of total exergy input. Hence, when produced gas was extended to power generation, an increase of about three times of exergy destruction for syngas production was observed, as shown in Fig. 13. Taking into account the net electricity produced, it was estimated an electric generation index of about 1.35 kWh/kg OS by integrated gasification-power scheme. This energetic indicator is close to results obtained by Orhan et al. [61] and Domenichini et al. [62] from a thermodynamic analysis of integrated gasification-gas turbine system for power generation. They reported 1.54 kWh/kg feedstock and 1.90 kWh/kg feedstock, when petroleum coke and heavy oil as feedstock processes were used, respectively.

Fig. 14 depicts the Grassmann diagram for exergy rate balance of the integrated gasification-power generation plant, where electricity generation in syngas-engine had the highest exergy destruction rate (7.4 MW) in the integrated plant, resulting in 60.7% of the total irreversibilities occurred. OS gasification process and syngas production performed a lower contribution than power generation, giving a value of about 33.6% (4.1 MW) of the total irreversibilities in the integrated system. Moreover, syngas treatment through cooling/cleaning system achieved the lowest exergy destruction rate (0.1 MW), which corresponds to 5.7% of total destroyed exergy. It was noted that 3.8% and 6.9% of the total input exergy supplied to integrated OS gasification-power generation system was lost to the environment through cooling/cleaning system and exhaust gases, respectively. This close to results reported by Barati et al. [25], where 7.1% of total input exergy supplied to the integrated plant (biogas engine-coupled anaerobic digestion) was lost to surroundings through hot flue gas.

Fig. 15 illustrates the universal and functional exergetic efficiencies for each intermediary process of the integrated gasification-power plant. It was noted that syngas treatment reached the highest universal and functional exergetic efficiencies in the range 87–99%. On the contrary, syngas combustion during power generation achieved lower universal and functional exergetic efficiencies than other operational units of the integrated plant, giving values of about 35% e 24%, respectively. Taking into account the total exergy destruction of the integrated plant, overall universal exergy efficiency was found to be 35.6%, while overall functional exergy efficiency was calculated close to 15.0%, based on the net electricity generated (2.7 MW).

On the other hand, it was observed that overall exergetic improvement potential rate of the integrated plant was found to be 5.8 MW, which corresponds to 32.0% of total exergy rate supplied to

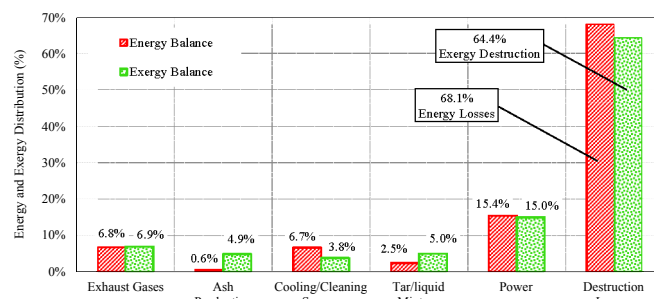


Fig. 13. Energy and exergy distribution of the integrated gasification-power plant.

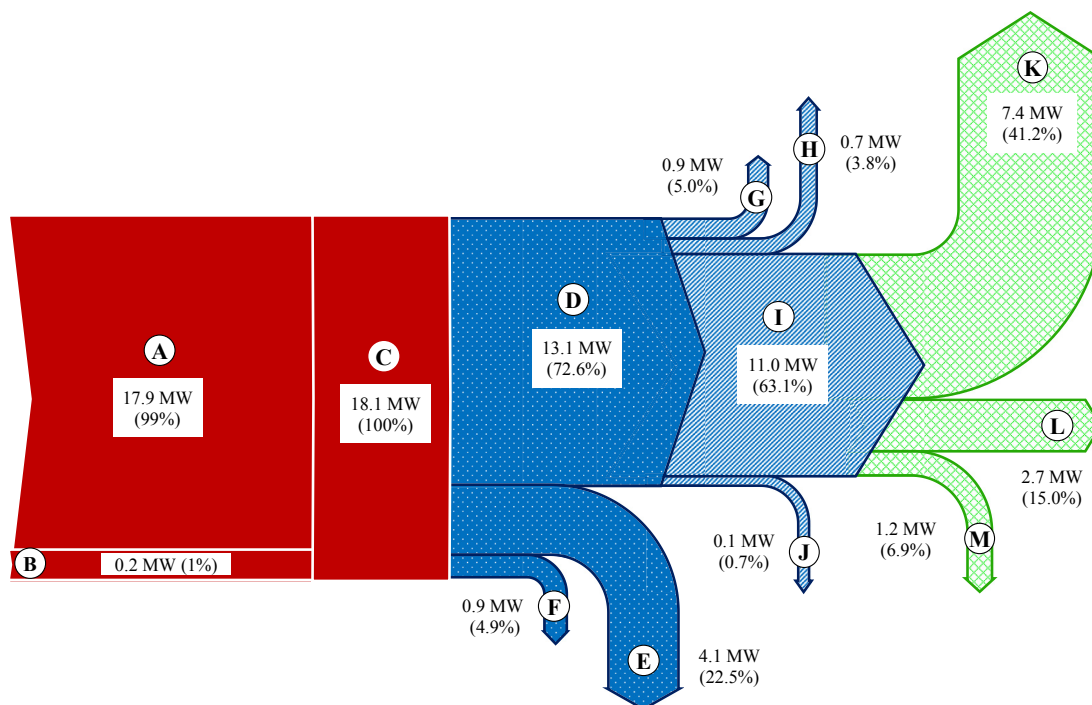


Fig. 14. Grassmann diagram for exergy rate balance of the integrated gasification-power plant. (A) Oil sludge, (B) Gasifying agents, (C) Gasifier input, (D) Syngas, (E) Destroyed exergy from gasifier, (F) Ash production, (G) Tar/liquid mixture, (H) Cooling/Cleaning syngas, (I) Treated syngas, (J) Destroyed exergy from syngas treatment, (K) Destroyed exergy from ICE, (L) Power, (M) Exhaust gases.

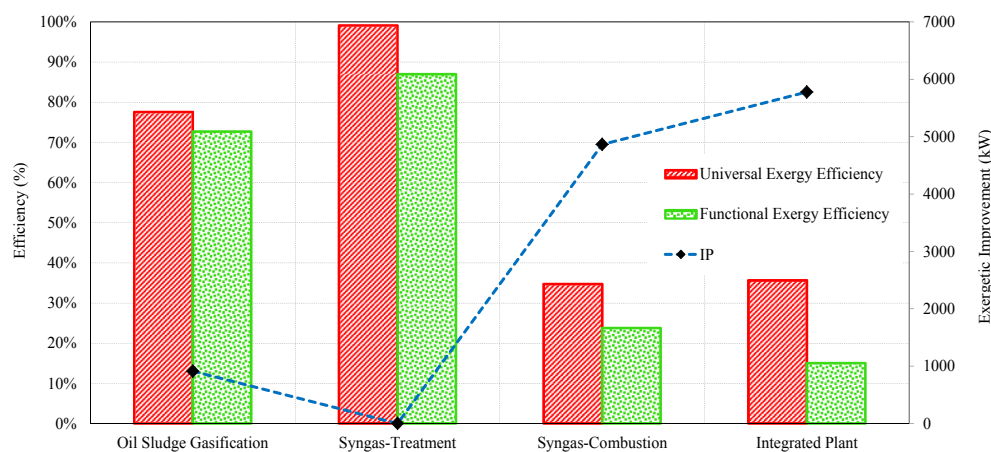


Fig. 15. Universal and functional exergetic efficiencies of the integrated gasification-power plant.

gasification-power system. Power generation showed the highest exergetic improvement potential rate (4.9 MW) due to high rate of generated irreversibilities during syngas combustion. The exergetic enhancement potential rate for this process represents 26.9% and 84.2% of the total exergy input to integrated system and the total exergetic improvement potential rate, respectively, demonstrating a considerable opportunity for improvement from the thermodynamic viewpoint. Lower exergetic improvement potential rate in OS gasification was identified (912 kW), which is equivalent to 15.8% of the total exergetic improvement potential rate. The results obtained through exergy analysis indicate that upcoming works should be mainly focused on the improvement of the syngas combustion and power generation, followed by OS gasification process.

5. Conclusions

This study considered the possibility of thermochemical conversion of petroleum sludge from crude oil refinery, aiming at energy recovery through the use of produce gas in a power generation system, based on conventional gas engine. To evaluate the effect of gasifying agent on OS gasification process, a simulation model with air/steam mixture was done, by using Aspen-Hysys 8.6 software, as well as an energy and exergy analysis based on the first and second law of thermodynamics was accomplished, respectively. Results from simulation showed a decreasing trend of produced syngas LHV when ER and SOS ratios are increased, reaching values between 5 and 10 MJ/m³ (at 0 °C and 100 kPa) for ER > 0.30 ratios and SOS between 0.50 and 1.5. It was found that syngas yield increase as ER

and SOS ratio were increased, then values between 2.0 and 5.0 m³/kg OS (at 0 °C and 100 kPa) could be obtained. Hydrogen content in syngas produced from OS gasification achieved a molar concentration of about 20–25% (mol.%) when ER > 0.25 ratios were used.

From thermodynamic analysis to syngas production from OS gasification, a cold-gas and hot-gas efficiencies in the range of 57–84% and 75–87% were estimated, respectively, by considering ER > 0.10 and SOS > 0.2 ratios. With respect to exergy efficiency from syngas production, it was observed a decreasing trend from 82% to 68% as ER ratio was increased. The highest exergy destruction associated to syngas production were estimated close to 24% of gasifier exergy input at lower SAMR ratio (<0.16), which indicates that lower SOS and higher ER are not recommended to OS conversion. Otherwise, the exergy destruction is stabilized when SAMR ratio was increased, achieving a lower percentage around 18% of total exergy at gasifier inlet by using a SAMR ratio value higher than 0.40. This indicates that superheated steam supplied to gasifier enhances the syngas production from OS thermo-chemical conversion with lower exergy destruction.

Thermodynamic analysis for syngas production from OS gasification showed how well OS gasification process was carried out, considering the exergy destruction associated to irreversibilities from OS thermo-chemical conversion and subsequent power generation. In addition, thermodynamic analysis for integrated gasification and power generation system showed a significant increase of exergy destruction (almost three times of exergy destruction in syngas production from OS gasification process), which represent close to 64.4% of total exergy input. Energy and exergy analyses addressed in this study allowed locating and quantifying the main resources of energy dissipation and exergy destruction related to integrated plant. This demonstrated that syngas combustion and power generation showed the highest exergetic improvement potential rate (4.9 MW), which represents 26.9% and 84.2% of the total exergy input to integrated system and the total exergetic improvement potential rate, respectively. Thus, a better performance for OS thermo-chemical conversion and power generation could be reached as energetic critical points identified by thermodynamic analysis can be overcome. In this way, energy recovery from OS gasification could be represent a promising technological alternative for management and treatment of petroleum waste from the refining of crude oil before final disposal, where a fuel syngas with reasonable higher calorific content could be produced and eventually to be used in a power generation system. In addition, future works that include gasification of biomass/OS mixture and combine-cycle power plant based on gas turbine to increase power generation index are recommended. Similarly, exergy based studies like exergoeconomic and exergoenvironmental performed in Refs. [63,64], as well as life cycle assessment, are suggested to explore the most cost-effective and eco-friendly technologies for OS treatment, considering some issues like energy recovery and the potential reduction of greenhouse gas emissions. These complementary analyses will allow evaluating the sustainability of integrated OS gasification and power generation plant proposed in this study, as a strategy for oily waste management from crude oil refineries.

Acknowledgment

The authors wish to express their thanks to the National Council for Scientific and Technological Development of Brazil (CNPq) by specific grants (310674/2015-8 and 311481/2014-0), the Research Support Foundation of the State of Minas Gerais (FAPEMIG - Process APQ-02763-16) and the Coordination for the Improvement of Higher Education Personnel (CAPES). Finally, the authors also would like to thank the PETROBRAS for the financial support

(technical project with SAP number: 4600532323 and legal number: 0050.0100714.16.9).

References

- [1] Xu N, Wang W, Han P, Lu X. Effects of ultrasound on oily sludge deoiling. *J Hazard Mater* 2009;171:914–7. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.091>.
- [2] Hu G, Li J, Zeng G. Recent development in the treatment of oily sludge from the petroleum industry: a review. *J Hazard Mater* 2013;261:470–90. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2013.07.069>.
- [3] Wang X, Wang Q, Wang S, Li F, Guo G. Effect of biostimulation on community level physiological profiles of microorganisms in field-scale biopiles composed of aged oil sludge. *Bioresour Technol* 2012;111:308–15. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2012.01.158>.
- [4] Xiaogang Y, Wei T, Yu B. Demulsification of asphaltenes and resins stabilized emulsions via the freeze/thaw method. *Energy Fuels* 2009;23:481–6. <https://doi.org/10.1021/ef800600v>.
- [5] Wang Y, Zhang X, Pan Y, Chen Y. Analysis of oil content in drying petroleum sludge of tank bottom. *Int J Hydrogen Energy* 2017;42:18681–4. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.04.153>.
- [6] Tahhan RA, Ammari TG, Goussous SJ, Al-Shdaifat HI. Enhancing the biodegradation of total petroleum hydrocarbons in oily sludge by a modified bioaugmentation strategy. *Int Biodeterior Biodegrad* 2011;65:130–4. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2010.09.007>.
- [7] Ramaswamy B, Kar DD, De S. A study on recovery of oil from sludge containing oil using froth flotation. *J Environ Manag* 2007;85:150–4. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2006.08.009>.
- [8] Rondón M, Bouriat P, Lachaise J, Salager JL. Breaking of water-in-crude oil emulsions. 1. Physicochemical phenomenology of demulsifier action. *Energy Fuels* 2006;20:1600–4. <https://doi.org/10.1021/ef060017o>.
- [9] Al-Futaisi A, Jamrah A, Yaghi B, Taha R. Assessment of alternative management techniques of tank bottom petroleum sludge in Oman. *J Hazard Mater* 2007;141:557–64. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.07.023>.
- [10] Liu J, Jiang X, Zhou L, Han X, Cui Z. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. *J Hazard Mater* 2009;161:1208–15. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.04.072>.
- [11] Cheng S, Wang Y, Gao N, Takahashi F, Li A, Yoshikawa K. Pyrolysis of oil sludge with oil sludge ash additive employing a stirred tank reactor. *J Anal Appl Pyrolysis* 2016;120:511–20. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2016.06.024>.
- [12] Huang Q, Wang J, Qiu K, Pan Z, Wang S, Chi Y, et al. Catalytic pyrolysis of petroleum sludge for production of hydrogen-enriched syngas. *Int J Hydrogen Energy* 2015;40:16077–85. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.09.139>.
- [13] Gross M, Wolff J, GmbH KU. Gasification of residue as a source of hydrogen for refining industry in India. In: 2000 gasif. Technol. Conf., San Francisco, California, USA; 2000. p. 1–12.
- [14] Kalisz S, Pronobis M, Baxter D. Co-firing of biomass waste-derived syngas in coal power boiler. *Energy* 2008;33:1770–8. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.08.001>.
- [15] Elsner W, Wysocki M, Niegodajew P, Borecki R. Experimental and economic study of small-scale CHP installation equipped with downdraft gasifier and internal combustion engine. *Appl Energy* 2017;202:213–27. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.148>.
- [16] de Sales CAVB, Maya DMY, Lora EES, Jaén RL, Reyes AMM, González AM, 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 Convers Manag* 2017;145:314–23. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.04.101>.
- [17] Valderrama Rios ML, González AM, Lora EES, Almázan del Olmo OA. Reduction of tar generated during biomass gasification: a review. *Biomass Bioenergy* 2018;108:345–70. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2017.12.002>.
- [18] Aziz M, Kurniawan T, Oda T, Kashiwagi T. Advanced power generation using biomass wastes from palm oil mills. *Appl Therm Eng* 2017;114:1378–86. <https://doi.org/10.1016/j.applthermaleng.2016.11.031>.
- [19] Prabowo B, Aziz M, Umeki K, Susanto H, Yan M, Yoshikawa K. CO₂-recycling biomass gasification system for highly efficient and carbon-negative power generation. *Appl Energy* 2015;158:97–106. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.08.060>.
- [20] Eftekhari AA, Wolf KH, Rogut J, Bruining H. Energy and exergy analysis of alternating injection of oxygen and steam in the low emission underground gasification of deep thin coal. *Appl Energy* 2017;208:62–71. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.10.063>.
- [21] Maneerung T, Li X, Li C, Dai Y, Wang C-H. Integrated downdraft gasification with power generation system and gasification bottom ash reutilization for clean waste-to-energy and resource recovery system. *J Clean Prod* 2018;188:69–79. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.287>.
- [22] Darmawan A, Hardi F, Yoshikawa K, Aziz M, Tokimatsu K. Enhanced process integration of black liquor evaporation, gasification, and combined cycle. *Appl Energy* 2017;204:1035–42. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.05.058>.
- [23] He C, Feng X, Chu KH. Process modeling and thermodynamic analysis of Lurgi fixed-bed coal gasifier in an SNG plant. *Appl Energy* 2013;111:742–57. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.05.045>.
- [24] Aghbashlo M, Mandegari M, Tabatabaei M, Farzad S, Mojarab Soufiyan M,

- Görgens JF. Exergy analysis of a lignocellulosic-based biorefinery annexed to a sugarcane mill for simultaneous lactic acid and electricity production. *Energy* 2018;149:623–38. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.02.063>.
- [25] Barati MR, Aghbashlo M, Ghanavati H, Tabatabaei M, Sharifi M, Javadirad G, et al. Comprehensive exergy analysis of a gas engine-equipped anaerobic digestion plant producing electricity and biofertilizer from organic fraction of municipal solid waste. *Energy Convers Manag* 2017;151:753–63. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2017.09.017>.
- [26] Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Anuário estatístico brasileiro do petróleo, gás natural e biocombustíveis. Rio Janeiro. 2015.
- [27] Martínez González A, Silva Lora EE, Escobar Palacio JC, Almazán del Olmo OA. Hydrogen production from oil sludge gasification/biomass mixtures and potential use in hydrotreatment processes. *Int J Hydrogen Energy* 2018;43:7808–22. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.03.025>.
- [28] Lee U, Balu E, Chung JN. An experimental evaluation of an integrated biomass gasification and power generation system for distributed power applications. *Appl Energy* 2013;101:699–708. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.07.036>.
- [29] Raman P, Ram NK, Gupta R. A dual fixed bed downdraft gasifier system to produce cleaner gas for power generation: design, development and performance analysis. *Energy* 2013;54:302–14. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2013.03.019>.
- [30] Ji P, Feng W, Chen B. Production of ultrapure hydrogen from biomass gasification with air. *Chem Eng Sci* 2009;64:582–92. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2008.10.015>.
- [31] Douglas Smoot PJS L. Coal combustion and gasification. 1 st. New York: Springer Science+ Business; 1985. <https://doi.org/10.1007/978-1-4757-9721-3>.
- [32] Westbrook CK, Dryer L. Chemical kinetic modeling of hydrocarbon combustion. *Energy Combust Sci* 1984;10:1–57. [https://doi.org/10.1016/0360-1285\(84\)90118-7](https://doi.org/10.1016/0360-1285(84)90118-7).
- [33] Gómez-Barea A, Leckner B. Modeling of biomass gasification in fluidized bed. *Prog Energy Combust Sci* 2010;36:444–509. <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2009.12.002>.
- [34] Choi YC, Li XY, Park TJ, Kim JH, Lee JG. Numerical study on the coal gasification characteristics in an entrained flow coal gasifier. *Fuel* 2001;80:2193–201. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00101-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00101-6).
- [35] Groppi G, Tronconi E, Forzatti P, Berg M. Mathematical modelling of catalytic combustors fuelled by gasified biomasses. *Catal Today* 2000;59:151–62. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(00\)00280-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00280-7).
- [36] De Souza-Santos ML. Comprehensive modeling and simulation of fluidized bed boilers and gasifiers. *Fuel* 1989;68:1507–22. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(89\)90288-3](https://doi.org/10.1016/0016-2361(89)90288-3).
- [37] Morf P, Hasler P, Nussbaumer T. Mechanisms and kinetics of homogeneous secondary reactions of tar from continuous pyrolysis of wood chips. *Fuel* 2002;81:843–53. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(01\)00216-2](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(01)00216-2).
- [38] Sreejith CC, Muraliedharan C, Arun P. Air-steam gasification of biomass in fluidized bed with CO₂ absorption: a kinetic model for performance prediction. *Fuel Process Technol* 2015;130:197–207. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2014.09.040>.
- [39] Jess A. Mechanisms and kinetics of thermal reactions of aromatic hydrocarbons from pyrolysis of solid fuels. *Fuel* 1996;75:1441–8. [https://doi.org/10.1016/0016-2361\(96\)00136-6](https://doi.org/10.1016/0016-2361(96)00136-6).
- [40] Corella J, Sanz A. Modeling circulating fluidized bed biomass gasifiers. A pseudo-rigorous model for stationary state. *Fuel Process Technol* 2005;86:1021–53. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2004.11.013>.
- [41] Ar I, Dogu G. Calcination kinetics of high purity limestones. *Chem Eng J* 2001;83:131–7. [https://doi.org/10.1016/S1385-8947\(00\)00258-8](https://doi.org/10.1016/S1385-8947(00)00258-8).
- [42] Zhang Q, Wu Y, Dor L, Yang W, Blasiak W. A thermodynamic analysis of solid waste gasification in the Plasma Gasification Melting process. *Appl Energy* 2013;112:405–13. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2013.03.054>.
- [43] Wu Y, Yang W, Blasiak W. Energy and exergy analysis of high temperature agent gasification of biomass. *Energies* 2014;7:2107–22. <https://doi.org/10.3390/en7042107>.
- [44] Giuffrida A, Romano MC, Lozza G. Thermodynamic analysis of air-blown gasification for IGCC applications. *Appl Energy* 2011;88:3949–58. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.04.009>.
- [45] Wang JJ, Yang K, Xu ZL, Fu C. Energy and exergy analyses of an integrated CCHP system with biomass air gasification. *Appl Energy* 2015;142:317–27. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.12.085>.
- [46] Xiang Y, Zhou J, Lin B, Xue X, Tian X, Luo Z. Exergetic evaluation of renewable light olefins production from biomass via synthetic methanol. *Appl Energy* 2015;157:499–507. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2015.05.039>.
- [47] Song G, Xiao J, Zhao H, Shen L. A unified correlation for estimating specific chemical exergy of solid and liquid fuels. *Energy* 2012;40:164–73. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.02.016>.
- [48] Basu P. Biomass gasification and pyrolysis practical design and theory. Burlington, USA: Academic press; 2010.
- [49] Smith J. Introduction to chemical engineering thermodynamics. 2001.
- [50] Moran MJ, Shapiro HN, Boettner DD, Margaret BD. Fundamentals of engineering thermodynamics, vol. 53. Seventh; 2013. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [51] Morris DR, Szargut JAN. Standard chemical exergy of some elements and compounds on the planet earth. *Energy* 1986;11:733–55. [https://doi.org/10.1016/0360-5442\(86\)90013-7](https://doi.org/10.1016/0360-5442(86)90013-7).
- [52] Ashizawa M, Hara S, Kidoguchi K, Inumaru J. Gasification characteristics of extra-heavy oil in a research-scale gasifier. *Energy* 2005;30:2194–205. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2004.08.023>.
- [53] Vaezi M, Passandideh-Fard M, Moghiman M, Charmchi M. Gasification of heavy fuel oils: a thermochemical equilibrium approach. *Fuel* 2011;90:878–85. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.10.011>.
- [54] Ghassemi H, Beheshti SM, Shahsavan-Markadeh R. Mathematical modeling of extra-heavy oil gasification at different fuel water contents. *Fuel* 2015;162:258–63. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.09.018>.
- [55] Peng B, Farahani MR, Gao W. Aspen Plus simulation of steam-gasification of different crude oils: a detailed comparison. *Petrol Sci Technol* 2017;35:332–7. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1255642>.
- [56] Yang X, Hamidzadeh A, Ilkhani M, Foroughi A, Esfahani MJ, Motahari-Nezhad M. Aspen plus simulation of heavy oil gasification in a fluidized bed gasifier. *Petrol Sci Technol* 2016;34:1530–3. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1208227>.
- [57] Beheshti SM, Ghassemi H, Shahsavan-Markadeh R. A comprehensive study on gasification of petroleum wastes based on a mathematical model. *Petrol Sci Technol* 2014;32:2674–81. <https://doi.org/10.1080/10916466.2014.923455>.
- [58] Yue X-G, Esfahani MJ, Akbari H, Foroughi A. A kinetic model for gasification of heavy oil with in situ CO₂ capture. *Petrol Sci Technol* 2016;34:1833–6. <https://doi.org/10.1080/10916466.2016.1227837>.
- [59] Khonde R, Chaurasia A. Rice husk gasification in a two-stage fixed-bed gasifier: production of hydrogen rich syngas and kinetics. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:8793–802. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.138>.
- [60] He M, Xiao B, Hu Z, Liu S, Guo X, Luo S. Syngas production from catalytic gasification of waste polyethylene: influence of temperature on gas yield and composition. *Int J Hydrogen Energy* 2009;34:1342–8. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.12.023>.
- [61] Orhan O, Is G, Alper E. Gasification of oil refinery waste for power and hydrogen production. In: *Int. Conf. Ind. Eng. Oper. Manag., Bali, Indonesia; 2014. p. 1404–14*.
- [62] Domenichini R, Gallio M, Lazzaretto A. Combined production of hydrogen and power from heavy oil gasification: pinch analysis, thermodynamic and economic evaluations. *Energy* 2010;35:2184–93. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.02.004>.
- [63] Aghbashlo M, Rosen MA. Exergoeconomic and environmental analysis as a new concept for developing thermodynamically, economically, and environmentally sound energy conversion systems. *J Clean Prod* 2018;187:190–204. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.214>.
- [64] Aghbashlo M, Tabatabaei M, Hosseinpour S. On the exergoeconomic and exergoenvironmental evaluation and optimization of biodiesel synthesis from waste cooking oil (WCO) using a low power, high frequency ultrasonic reactor. *Energy Convers Manag* 2018;164:385–98. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.086>.