

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

Análise e Otimização da Gaseificação de Borrás de Petróleo Utilizando
Modelagem CFD

Letícia de Oliveira Silva Della Colletta

Itajubá, dezembro de 2023

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

Letícia de Oliveira Silva Della Colletta

Análise e Otimização da Gaseificação de Borrás de Petróleo Utilizando
Modelagem CFD

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

Área de concentração: Térmica, fluidos e máquinas de fluxo

Orientador: Osvaldo José Venturini

Co-orientador: Rubenildo Vieira Andrade

Dezembro de 2023

Itajubá

Dedicatória

À minha família, meus pais, irmão e marido.

Agradecimentos

A Deus por me dar força e determinação durante toda a realização deste trabalho.

Aos meus orientadores, Professor Dr. Osvaldo José Venturini e Professor Dr. Rubenildo Vieira Andrade, pela orientação, auxílio, paciência, confiança e amizade.

Ao Professor Dr. Ramiro Gustavo Ramirez Camacho e ao Dr. Nelson Jose Díaz Gautier pelo auxílio e disponibilidade.

Aos funcionários e técnicos da Universidade Federal de Itajubá, por toda a ajuda e solicitude.

Ao meu marido, pelo amor, compreensão e companhia todos os dias, principalmente nos mais difíceis.

Aos meus pais, Denise e Carlos, e ao meu irmão Lucas, pelo amor, apoio e incentivo.

À Universidade Federal de Itajubá e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica pelos recursos oferecidos.

À Petrobrás e à ANEEL (Agencia Nacional de Energia Elétrica) pelo suporte financeiro através do Projeto de Pesquisa “Avaliação Teórico-Experimental da Gaseificação de Borrás de Petróleo Visando a Produção de Gás de Síntese com Especificações para a Geração de Energia Elétrica” (Projeto nº2017/00234-2 (5850.010.961.17.9)).

Resumo

A gaseificação de borra oleosa de petróleo é uma tecnologia relativamente nova e pouco utilizada, principalmente quando comparada com técnicas de disposição como incineração e aterramento. Este trabalho apresenta o estudo da gaseificação da borra de petróleo utilizando ar como agente de gaseificação, através da modelagem CFD, com a otimização das características do gaseificador e parâmetros de operação onde se pretende maximizar o poder calorífico do gás resultante. A partir da caracterização deste material, foram calculados sua energia de ativação e fator pré-exponencial, também sendo desenvolvido um método de modelagem para a reação de devolatilização da borra oleosa. Estes dados foram introduzidos no modelo CFD para seu ajuste ao material. A geometria utilizada foi desenvolvida com base no gaseificador presente no Laboratório de Gaseificação de Combustíveis Sólidos da UNIFEI. Foi desenvolvido um modelo reativo multifásico bidimensional Euler-Lagrangiano, utilizando o modelo de transporte de espécies para a descrição da cinética química dentro do gaseificador. Inicialmente o fator de ar foi variado dentro da faixa de gaseificação, sendo encontrado o maior poder calorífico com 0,38 de fator de ar, obtendo-se um gás de $3,8 \text{ MJ/Nm}^3$. Após a análise inicial, foi realizada a otimização dos parâmetros de operação e dimensionais para encontrar o ponto de maior poder calorífico, com variação da altura do gaseificador, diâmetro de partícula combustível e temperatura de parede, além do fator de ar. O maior poder calorífico do gás foi encontrado para 1,85 m de altura do gaseificador, partícula combustível com 0,1 mm de diâmetro, temperatura de parede de $337 \text{ }^\circ\text{C}$ e 0,23 de fator de ar. Neste ponto o poder calorífico foi elevado para $5,32 \text{ MJ/Nm}^3$, sendo um aumento de 42% em relação ao melhor resultado obtido antes da otimização. A otimização demonstrou como a variação dos parâmetros pode ajudar a elevar a quantidade de energia produzida neste sistema ainda que utilizando apenas ar como agente oxidante, assim como apresenta um ponto de partida para futura aumento de escala na produção de gás combustível a partir de resíduos da indústria de petróleo.

Palavras-chave: Borra de petróleo, gaseificação, modelagem, otimização, CFD.

Abstract

The gasification of petroleum sludge is a relatively new and underutilized technology, especially when compared to disposal techniques such as incineration and landfilling. This study presents the gasification of petroleum sludge using air as the gasification agent, through Computational Fluid Dynamics (CFD) modeling, with the optimization of gasifier characteristics and operating parameters aimed at maximizing the heating value of the resulting gas. Characterization of this material included the calculation of its activation energy and pre-exponential factor, and a modeling method was developed for the devolatilization reaction of petroleum sludge. These data were incorporated into the CFD model for adjustment to the material. The geometry used was developed based on the gasifier present in the Laboratory of Solid Fuel Gasification at UNIFEI. A two-dimensional Euler-Lagrangian multiphase reactive model was developed, using the species transport model to describe chemical kinetics within the gasifier. Initially, the air factor was varied within the gasification range, and the highest heating value was found with an air factor of 0.38, resulting in a gas with 3.8 MJ/Nm^3 . After the initial analysis, the operational parameters were optimized to find the point of maximum heating value, varying the gasifier height, fuel particle diameter, wall temperature, and air factor. The highest gas heating value was found for a gasifier height of 1.85 m, a fuel particle with a 0.1 mm diameter, a wall temperature of $337 \text{ }^\circ\text{C}$, and an air factor of 0.23. At this point, the heating value was increased to 5.32 MJ/Nm^3 , a 42% increase compared to the best result obtained before optimization. The optimization showed how these parameters variation can help increase the energy produced in this system, even when using only air as the oxidizing agent. It also provides a starting point for future scale-up in the production of combustible gas from petroleum industry waste.

Key words: Oil sludge, gasification, modeling, optimization, CFD.

Lista de figuras

Figura 2.1. Principais métodos de recuperação e disposição de borra de petróleo (fonte: Adaptado de HU; LI; ZENG, 2013)	24
Figura 2.2. Esquema simplificado dos principais tipos de gaseificadores (Fonte: Adaptado de BUDHATHOKI, 2013)	25
Figura 2.3. Procedimento do processo do Algoritmo Genético (Adaptado de WILSON; MANTOOTH, 2013)	39
Figura 3.1. Amostra de borra oleosa de petróleo de fundo de tanque de óleo combustível	41
Figura 3.2. Distribuição da viscosidade da borra oleosa de petróleo com o aumento da temperatura.....	42
Figura 3.3. Curva de perda de massa por temperatura utilizando N, com diferentes taxas de aquecimento	45
Figura 3.4. Curvas de conversão do material e curvas diferenciais da conversão para as diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20, 50 °C/min)	46
Figura 3.5. Gráfico aproximado das curvas de conversão do material e curvas diferenciais da conversão para as diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20 °C/min)	46
Figura 3.6. DSC, conversão e derivada da curva de massa por temperatura para a taxa de aquecimento de 20°C/min em uma atmosfera de nitrogênio.	48
Figura 3.7. Espectro tridimensional de FTIR dos gases resultantes da pirólise da borra oleosa de petróleo a três taxas de aquecimento (5, 10 e 20 °C/min)	52
Figura 3.8. Espectro FTIR dos gases formados durante a pirólise da borra oleosa de petróleo nas temperaturas relativas aos picos máximo de absorção.....	53
Figura 3.9. Gráfico de $\ln(\beta/Tm^2)$ vs $1/Tm$, utilizando quatro taxas de aquecimento diferentes (5, 10, 20, e 50 °C/min) nos pontos máximos de conversão Tm	54
Figura 3.10. Gráfico logaritmo $dadt$ vs. inverso da temperatura para quatro taxas de aquecimento usando o método Friedman	55
Figura 3.11. Logaritmo da taxa de aquecimento vs. inverso da temperatura para diferentes pontos de conversão	56
Figura 3.12. Resultados da energia de ativação segundo o aumento da conversão	57
Figura 3.13. Distribuição da energia de ativação por conversão segundo dados da literatura, comparado a este trabalho.....	58
Figura 3.14. Gaseificador de leito fluidizado borbulhante (esquerda) e desenho do projeto do gaseificador com os pontos de tomada de pressão e temperatura aproximadas (direita).....	59
Figura 4.1. Malha e geometria definidas para o desenvolvimento do modelo com as condições de contorno do modelo.	63
Figura 4.2. Três malhas desenvolvidas para o estudo de convergência de malha, com a malha menos refinada à esquerda e a malha mais refinada à direita	64
Figura 4.3. Esquema da decomposição de partícula seguindo o modelo.	68
Figura 4.4. Fluxograma de determinação dos coeficientes estequiométricos da reação de devolatilização (Modificado de NAKOD et al., 2013)	72
Figura 5.1. Avaliação comparativa entre os resultados experimentais de Ashizawa et al. (2005) e dos resultados obtidos com o modelo neste trabalho.....	74
Figura 5.2. Contorno de temperatura, fração volumétrica de monóxido de carbono e hidrogênio, respectivamente.	76
Figura 5.3. Fluxograma da geração dos resultados do modelo CFD desenvolvido	77
Figura 5.4. Condição de contorno inicial das simulações utilizado borra de petróleo como combustível.	78

Figura 5.5. Contornos de temperatura para cada razão estequiométrica	80
Figura 5.6. Distribuição da temperatura ao longo do centro do reator para diferentes ER.	80
Figura 5.7. Distribuição das temperaturas na saída do gaseificador segundo o RE utilizado	81
Figura 5.8. Contorno do tempo de residência de partículas dentro do reator	82
Figura 5.9. Composição volumétrica do gás na saída do gaseificador	83
Figura 5.10. Composição volumétrica do gás de saída seco	83
Figura 5.11. Contorno de fração volumétrica de metano dentro do gaseificador.	84
Figura 5.12. Contorno de fração volumétrica de monóxido de carbono dentro do gaseificador.....	85
Figura 5.13. Contorno de fração volumétrica de dióxido de carbono dentro do gaseificador.....	85
Figura 5.14. Contorno da fração volumétrica de hidrogênio para o RE de 0,35.....	86
Figura 5.15. Composição volumétrica do gás na saída do gaseificador	87
Figura 5.16. Conversão de carbono (CC) e eficiência do gás a frio (CGE) calculadas para as diferentes faixas de RE.	88
Figura 5.17. Taxa de reação média das reações de gaseificação utilizadas no modelo segundo a RE.	89
Figura 6.1. Fluxograma de obtenção do ponto otimizado	91
Figura 6.2. Contorno das frações de monóxido de carbono, hidrogênio e metano, e contorno de temperatura	96
Figura 6.3. Tempo de residência de partícula resultado do ponto ótimo.....	97
Figura 6.4. Taxa de reação média das reações de gaseificação utilizadas no modelo segundo a RE, adição do ponto ótimo.....	98
Figura 6.5. Sensibilidade Local no ponto de máxima encontrado pelo metamodelo,	99
Figura 6.6. Matriz de correlação entre os parâmetros estudados no caso.....	100
Figura 6.7. Variação do poder calorífico inferior com a variação da RE para os valores otimizados	100
Figura 6.8. Variação do poder calorífico inferior com a variação da temperatura para os valores otimizados	101
Figura 6.9. Superfícies de resposta para o PCI do gás gerado segundo a variação dos parâmetros de entrada (continua).....	102

Lista de Tabelas

Tabela 3.1. Composição elementar (base trabalho), imediata e poder calorífico da borra oleosa de petróleo.	43
Tabela 3.2. Composição elementar e imediata de borra oleosa reportadas na literatura em base de trabalho	43
Tabela 3.3. Picos de FTIR reportados para gases da pirólise da borra oleosa, com suas faixas de temperatura e temperaturas máximas de intensidade de pico.....	49
Tabela 3.4. Vazões de borra de petróleo.	60
Tabela 4.1. Dados das malhas e resultados do GCI.....	65
Tabela 4.2. Reações utilizadas no modelo	69
Tabela 4.3. Resumo dos modelos e métodos de solução utilizados	70
Tabela 5.1. Composição do Orimulsion TM (ASHIZAWA, 2005)	73
Tabela 5.2. Composição do gás de saída experimental em relação ao modelo, erro relativo dos resultados deste trabalho em comparação aos dados experimentais de Ashizawa et al. (2005).....	75
Tabela 5.3. Composição volumétrica do gás de saída seco e poder calorífico inferior do gás	83
Tabela 6.1. Resultados do Erro Médio Quadrático (RMSE) para cada função de base radial utilizada	94
Tabela 6.2. Ponto ótimo para o caso de estudo	94
Tabela 6.3. Composição do gás seco considerando no ponto ótimo.....	96

Lista de abreviaturas e siglas

ACV	Análise de Ciclo de Vida
BO	Borra oleosa de petróleo
CC	Conversão de Carbono
CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i> (Dinâmica dos Fluidos Computacionais)
CGE	<i>Cold Gas Efficiency</i> (Eficiência do Gás a Frio)
DTG	Termogravimetria Derivada
DSC	<i>Differential Scanning Calorimetry</i> (Calorimetria Diferencial de Varredura)
FA	Fator de ar
FN	Malha refinada
FTIR	<i>Fourier-Transform Infrared Spectroscopy</i> (Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier)
GA	<i>Genetic Algorithm</i> (Algoritmo Genético)
GCI	<i>Grid Convergence Index</i> (Índice de Convergência de Malha)
GR	Malha grossa
HP POX	Gaseificador de Oxidação Parcial de Alta Pressão
IGCC	<i>Integrated Gasification Combined Cycle</i> (Ciclo Combinado de Gasificação Integrada)
IPGCC	<i>Integrated Plasma Gasification Combined Cycle</i> (Ciclo Combinado de Gasificação por Plasma Integrado)
LES	<i>Large Eddy Simulation</i> (Simulação de Grandes Vórtices)
LFB	Leito Fluidizado Borbulhante
LFC	Leito Fluidizado Circulante
PCI	Poder calorífico inferior [kJ/kg]
PCS	Poder calorífico superior [kJ/kg]
PFR	<i>Plug Flow Reactor</i> (Reator de Fluxo Contínuo)
RANS	<i>Reynolds Average Navier-Stokes</i> (Equações de Navier-Stokes Médias de Reynolds)
RBF	<i>Radial Basis Functions</i> (Funções de Base Radial)
RE	Razão de equivalência
REF	Malha de referência
RMSE	<i>Root Mean Square Error</i> (Erro Quadrático Médio)
SAS	<i>Scale-Adaptative Simulations</i> (Simulações Adaptativas de Escala)
STR	<i>Stirred Tank Reactor</i> (Reator Tanque Agitado)
TGA	<i>Thermogravimetric Analysis</i> (Análise Termogravimétrica)

TPS *Thin Plate Spline* (Spline de Placa Fina)
UDF *User Defined Function* (Função Definida pelo Usuário)

Lista de símbolos

Letras latinas

A	Constante empírica/Fator pré-exponencial	
C	Carbono	
$C_{1\varepsilon}, C_{2\varepsilon}$	Constantes	
C_l	Coeficiente de sustentação	
C_{vm}	Coeficiente de massa	
C_{wl}	Coeficiente de lubrificação da parede	
$C_{j,r}$	Concentração molar da espécie j na reação r	
d_p	Diâmetro da esfera com o mesmo volume que a partícula	m
D_r	Diâmetro da secção transversal do reator	m
$D_{i,m}$	Coeficiente de difusividade mássica para a espécie i	
$D_{T,i}$	Coeficiente de difusividade térmica para a espécie i	
E_a	Energia de ativação	MJ/mol
f_{seg}	Fator de segurança	
f_a	Fator de atrito	
$f_{td,limiting}$	Fator para limitar a função da força de turbulência de dispersão	
\vec{F}	Força externa	N
\vec{F}_{lift}	Força de sustentação	N
\vec{F}_{td}	Força de dispersão turbulenta	N
\vec{F}_{vm}	Força de massa	N
\vec{F}_{wl}	Força de lubrificação da parede	N
g	Aceleração da gravidade	m/s ²
G_k	Energia cinética turbulenta produzida devido ao gradiente de velocidade	kJ
G_b	Energia cinética turbulenta produzida devido ao empuxo	kJ
h	Entalpia específica	kJ
h_{lv}	Entalpia de vaporização da água a 25°C	kJ
h_{pq}	Entalpia entre fases p e q	kJ
h^f	Entalpia de formação	kJ
H	Hidrogênio	
k	Taxa de reação em função de temperatura	mol/s
k_{eff}	Condutividade térmica efetiva	W/mK

K	Coeficiente de troca de momento entre as fases sólidas	
\dot{m}	Fluxo de massa	kg/s
M_t	Número de Mach	
N	Nitrogênio	
\vec{n}_w	Componente unitário normal a parede	
O	Oxigênio	
p_s	Pressão dos sólidos s	Pa
P	Pressão	Pa
\vec{q}	Fluxo de calor	W/m ²
Q_{pq}	Intensidade da troca de calor entre as fases p e q	W/m ²
R	Constante universal dos gases	J/mol.K
R_i	Taxa de produção da espécie <i>i</i>	mol/s
R_ε	Termo incluído na equação de transporte pelo modelo RNG	
S	Enxofre	
S_q	Termo que inclui as fontes de entalpia	kJ
S_k, S_ε	Termos fonte	
S_i	Taxa de criação por adição das fases dispersas para fase <i>i</i>	
Sc_t	Número de Schmidt	
S	Módulo do tensor de stress de força	
\vec{u}	Velocidade da fase	m/s
u_z	Velocidade de fricção	m/s
u_τ	Velocidade de fricção	m/s
u^+	Velocidade normalizada	m/s
\vec{U}	Velocidade	m/s
U	Velocidade do escoamento	m/s
\vec{v}	Velocidade	m/s
\vec{v}_{dr}	velocidade <i>drift</i> .	m/s
y	Distância da parede	m
Y_M	Termo de efeito da dilatação e compressão do fluido	
Y	Fração mássica das espécies	

Letras gregas

α	Conversão de massa	
β	Taxa de aquecimento/variação da ordem	°C/min

ΔP	Perda de carga	Pa
ε_q	Taxa de dissipação	
γ	Coeficiente politrópico	
η	Eficiência	
$\eta'_{j,r}$	Expoente para a espécie j reagente na reação r	
$\eta''_{j,r}$	Expoente para a espécie j produto da reação r	
ρ	Massa específica	kg/m ³
λ	Tensão de cisalhamento da fase	
μ	Viscosidade dinâmica	kg/m.s
μ_t	Viscosidade de turbulência	m ² /s
$\bar{\tau}$	Tensor	N/m ²
$(\tau_{ij})_{eff}$	Tensor de estresse	N/m ²

Subscritos

O_0	Condições iniciais
O_g	Gás
O_l	Líquido
O_p	Partículas sólidas, fase p
O_P	Espécies produto
O_q	Fase q
O_R	Espécies reagentes
O_s	Sólido

Sumário

Resumo.....	5
Abstract	6
Lista de figuras	7
Lista de Tabelas.....	9
Lista de abreviaturas e siglas.....	10
Lista de símbolos.....	12
1 Introdução.....	18
1.1 Objetivo.....	20
1.2 Estrutura da tese	20
2 Revisão Bibliográfica.....	22
2.1 Borra de petróleo e tratamentos disponíveis	22
2.2 Gaseificação e gaseificadores	24
2.3 Gaseificação da borra de petróleo.....	26
2.4 Utilização de modelos para descrever a gaseificação	29
2.5 Métodos de otimização	36
3 Caracterização da borra	41
3.1 Dados da literatura	41
3.2 Viscosidade	42
3.3 Composição elementar, imediata e poder calorífico.....	42
3.4 Análise termogravimétrica e análise FTIR	44
3.5 Cálculo da Energia de ativação da borra oleosa de petróleo	53
3.6 Gaseificador e parâmetros iniciais de gaseificação	59
4 Modelagem computacional	61
4.1 Desenvolvimento da malha.....	61
4.2 Desenvolvimento do modelo	65

5	Resultados do modelo de gaseificação de borra oleosa	73
5.1	Testes para validação do modelo	73
5.2	Modelo utilizando a borra oleosa de petróleo	76
5.3	Resultados da modelagem da borra de petróleo	79
6	Otimização	90
6.1	Design experimental (DOE) e geração do banco de dados.....	91
6.2	Funções de base radial utilizadas	93
6.3	Resultados da otimização com algoritmos genéticos.....	94
6.4	Análise de sensibilidade.....	98
7	Conclusão e trabalhos futuros	104
7.1	Conclusões	104
7.2	Trabalhos futuros	106
8	Referências Bibliográficas	108
	APÊNDICE A	117
	APÊNDICE B	119
	ANEXO A	121
1	Equações de continuidade e momento	121
2	Equação da Energia	122
3	Modelo de Turbulência	123
3.1	Transferência convectiva de calor e massa	125
4	Modelo de transporte de espécies.....	125
4.1	Difusividade mássica em escoamentos laminares	126
4.2	Difusividade mássica em escoamentos turbulentos	126
5	Modelo de fase discreta.....	127
5.1	Equação de movimento de partículas	127
5.2	Modelo de coeficiente de arraste	128
5.3	Leis de troca de calor e massa.....	128

5.4	Taxas de reação.....	131
ANEXO B	133
1	Método Kissinger.....	133
2	Método Friedman.....	135
3	Ozawa-Flynn-Wall method.....	136
ANEXO C	140
ANEXO D	143

1 Introdução

Até o ano de 2050 está previsto um aumento de aproximadamente 48% da demanda mundial de energia devido ao crescimento populacional (IEO, 2019). Atualmente, a maior parte desta energia provém de combustíveis fósseis, como carvão (21%), gás natural (32%) e petróleo (28%). No Brasil, apesar de termos uma grande parte da matriz energética baseada em fontes renováveis (48%), devido ao grande uso de hidroelétricas (12,5%), ainda existe uma grande utilização de derivados do petróleo (35,7%), carvão (4,6%) e gás natural (10,5%) (EPE, 2023).

Nestas condições é necessária a busca por novas formas de produção de energia, assim como a busca por diferentes tipos de combustível e o aumento na eficiência dos processos já existentes. A utilização de materiais considerados resíduos, como por exemplo a borra de petróleo, visando a produção de energia é uma área de interesse por ao mesmo tempo que agrega a produção de energia também dá uma destinação à um material que seria descartado, geralmente reduzindo seu potencial dano ao meio ambiente assim como seu volume para descarte.

No ano de 2021 foram produzidos diariamente aproximadamente 89,9 milhões de barris de petróleo em todo o mundo, sendo 3 milhões somente no Brasil (ANP, 2022). Uma quantidade considerável de borra oleosa pode ser gerada a partir da indústria de refino do petróleo durante as etapas de exploração, produção, transporte, armazenamento e refino de petróleo. Aproximadamente uma tonelada de borra de petróleo é gerada para cada 500 toneladas de petróleo processado (0,2%) (HU *et al.*, 2013).

Geralmente a borra de petróleo é composta de 40 a 52% de alcanos, 28 a 31% de hidrocarbonetos aromáticos, 8 a 10% de asfaltenos e 7 a 22,4% de resinas (JOHNSON e AFFAM, 2019). Como resultado de diversas composições químicas na borra de petróleo, suas propriedades físicas, como densidade, viscosidade e poder calorífico, podem variar significativamente dependendo da fonte ou tempo (U.S. EPA, 2010).

Segundo a ABNT NBR ISO 10004:2004, a borra de petróleo é classificada como um resíduo perigoso, devido se tratar de um material recalcitrante, com a presença de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos carcinogênicos, metais pesados e materiais radioativos, apresentando alto risco ao meio ambiente e à saúde humana, sendo considerado o maior contaminante entre os resíduos da indústria do petróleo (GAO *et al.*, 2020; HU *et al.*, 2020).

Devido à natureza altamente tóxica desta substância, um dos maiores desafios do setor é sua disposição adequada. A recuperação de óleo é uma opção ambiental desejável para o tratamento da borra com alto teor de petróleo bruto (superior a 10% em peso) (LIANG *et al.*, 2017). Vários processos térmicos, como pirólise, gaseificação e combustão, foram propostos para o tratamento de borra de petróleo, uma vez que podem destruir as frações orgânicas do lodo e converter as frações inorgânicas em cinza estável ou escória. Os processos térmicos são considerados os métodos mais promissores para o tratamento deste material (GOMEZ *et al.*, 2009).

Embora a gasificação da borra não seja comum, esta tecnologia é considerada uma tecnologia limpa para conversão de energia, com menor impacto ambiental quando comparada à disposição direta do material em aterros ou à incineração. Outra vantagem são os baixos custos de operação e a alta possibilidade de utilização do gás de síntese obtido durante o processo de gaseificação para produção de energia (AYDIN *et al.*, 2018).

Atualmente a modelagem da gaseificação pode ser realizada utilizando diferentes ferramentas como modelos cinéticos, modelos de equilíbrio termodinâmico, modelos de Dinâmica dos Fluidos Computacionais (CFD) e redes neurais artificiais (RAMOS, MONTEIRO, ROUBOA, 2019).

Os modelos de equilíbrio termodinâmico são modelos nos quais se obtêm a máxima concentração possível dos produtos de reações químicas. Apesar de adequados em certos casos, são modelos zero-dimensional, que não consideram a geometria do reator e, dessa forma, não é possível utilizá-los para a análise e otimização do projeto dimensional de um gaseificador (PATRA & SHETH, 2015; AHMAD *et al.*, 2016).

Diferentemente dos modelos de equilíbrio químico, os modelos CFD tem base na geometria e na hidrodinâmica do gaseificador (BARUAH & BARUAH, 2014). Versteeg & Malalasekera (2007) definem CFD como a análise de sistemas envolvendo escoamento de fluidos, transferência de calor, associado a fenômenos como reações químicas através de uma simulação computacional.

Os modelos em CFD são uma das ferramentas mais avançadas na análise da gaseificação, a partir de simulações pode-se obter o perfil de temperaturas de fase sólida e gasosa, assim como obter o acoplamento de modelos químico e fluido-mecânicos na análise do leito (RAMOS, MONTEIRO, ROUBOA, 2019).

Neste trabalho, a partir de dados da literatura, principalmente de Ashizawa (2005), em conjunto com uma caracterização experimental da borra de petróleo, foi desenvolvido um modelo em CFD para a avaliação do processo, com a validação do modelo através dos dados experimentais da literatura. As condições do modelo foram otimizadas em relação à altura do gaseificador, diâmetro de partículas de combustível, temperatura de parede e razão estequiométrica, para a geração de um gás com elevado poder calorífico.

1.1 Objetivo

1.1.1 Objetivo Geral

Desenvolvimento de um estudo da gaseificação de Borras Oleosas de Petróleo utilizando dinâmica dos fluidos computacionais (CFD), o qual será utilizado para a otimização dos parâmetros operacionais da gaseificação e do dimensionamento do gaseificador para diferentes cenários, visando a maximização do poder calorífico do gás produzido.

1.1.2 Objetivos específicos

- Caracterização físico-química e análise da borra oleosa de petróleo.
- Desenvolvimento de modelo CFD de gaseificação de borra de petróleo, utilizando como base a geometria e características do gaseificador existente no laboratório de gaseificação do NEST/UNIFEL.
- Estabelecimento de cenários de operação, tendo como base possíveis modificações no gaseificador e nas condições de alimentação e operação do gaseificador.
- Otimização dos parâmetros operacionais e da geometria do gaseificador para cada cenário determinado, utilizando o modelo CFD desenvolvido, para maximização do PCI do gás gerado.

1.2 Estrutura da tese

O Capítulo 2 apresenta uma descrição da borra de petróleo e dos tratamentos disponíveis atualmente para sua disposição final, uma breve revisão do processo de gaseificação, apresentação de trabalhos experimentais e estudos realizados utilizando ferramentas de CFD para a modelagem do processo de gaseificação, com o foco em estudos que utilizam a borra oleosa de petróleo ou materiais similares como combustível. Também é apresentada uma breve revisão de trabalhos de otimização utilizando modelos CFD para casos de gaseificação.

No Capítulo 3 é descrita a caracterização da borra oleosa de petróleo, apresentando resultados dos testes experimentais realizados para a determinação da composição elementar e imediata, poder calorífico superior, viscosidade, análise termogravimétrica e por espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). A partir desses dados foi possível a análise cinética e também uma análise qualitativa dos gases resultantes da degradação termogravimétrica do material.

No Capítulo 4 é apresentada a construção do modelo de gaseificação de borra oleosa de petróleo, passando pelas pela construção da geometria e malha para o caso de estudo, assim como os modelos utilizados. Neste capítulo também foi incluído o desenvolvimento do modelo para determinação da reação de devolatilização da borra de petróleo.

O Capítulo 5 apresenta a validação do modelo, assim como os resultados das simulações obtidos a partir da introdução da borra oleosa como combustível.

No Capítulo 6 foi apresentada a otimização da altura do gaseificador, assim como de parâmetros operacionais como temperatura de parede, diâmetro de partícula combustível e razão estequiométrica, utilizando o modelo CFD desenvolvido. A otimização foi desenvolvida a partir de amostras geradas com o método de Amostragem por Hipercubo Latino, sendo gerado um metamodelo a partir de funções de base radial e otimizado utilizando o Algoritmo Genético.

No Capítulo 7 estão apresentadas as conclusões do trabalho.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Borra de petróleo e tratamentos disponíveis

A borra oleosa de petróleo se trata de um material recalcitrante, sendo uma emulsão estável de água e óleo, contendo sólidos, hidrocarbonetos e metais (MAZLOVA & MESHCHERYAKOV, 1999). Este material é um produto residual de diversas etapas da indústria de petróleo, como extração do petróleo bruto, transporte, armazenamento e refino (ROLDÁN-CARRILLO *et al.*, 2012). Além de um material recalcitrante, é extremamente tóxico à saúde e ao meio ambiente. A evaporação da fração volátil deste material pode causar irritação na pele e olhos, assim como dificuldades respiratórias. Em contato com o solo pode afetar o crescimento de plantas, atingir corpos d'água subterrânea e afetar a microfauna do solo (GONG *et al.*, 2018). Estima-se que a produção global de borra oleosa supera 60 milhões de toneladas por ano (LI *et al.*, 2020).

A composição da borra depende da fonte, do tipo de processo, equipamentos e reagentes utilizados no refino. Dessa forma, as propriedades físico-químicas de um tipo de borra não podem ser consideradas constantes para amostras de diferentes fontes, dias ou locais (API, 2010). Em geral, a borra apresenta pH na faixa de 6,5 e 7,5, com total de hidrocarbonetos podendo variar de 5 a 86,2% em massa, com conteúdo de água variando de 30 a 85% e de sólidos de 5 a 46% (ABDULQAWI *et al.*, 2023). Com relação aos hidrocarbonetos, a borra de petróleo é geralmente composta de 40 a 52% de alcanos, 28 a 31% de hidrocarbonetos aromáticos, 8 a 10% de asfaltenos e 7 a 22,4% de resinas (HU *et al.* 2013).

As características físicas como viscosidade, densidade e poder calorífico também podem variar significativamente. São encontradas viscosidades de 0,89 a 52 Pa.s (HANXUAN *et al.*, 2023; ZHENG *et al.*, 2017), uma massa específica média de 930 kg/m³ (LIMA *et al.*, 2011; VDOVENKO *et al.*, 2015) e uma faixa de poder calorífico de 8,3 a 28,3 MJ/kg (CHENG *et al.*, 2019; QIN *et al.*, 2015).

Atualmente existe maior atenção às técnicas de tratamento de efluentes da indústria de petróleo, devido à sua composição perigosa, que exige que as indústrias tenham uma destinação adequada para este tipo de resíduo. Existem diversos tipos de tratamentos para a borra oleosa de petróleo (Figura 2.1), sendo que alguns têm como objetivo apenas a disposição final do resíduo, como, por exemplo, a incineração, a estabilização, a oxidação e a biodegradação, com uso de materiais microbianos e biodegradáveis. Outros tratamentos, além de uma disposição

adequada, têm a finalidade de reaproveitamento do resíduo, com recuperação de combustíveis, como a centrifugação, extração por solvente, uso de surfactantes, liquefação por micro-ondas, tratamento com ultrassom, pirólise e gaseificação (HU *et al.*, 2013; JOHNSON& AFFAM, 2019).

HU *et al.*(2020) apresenta a comparação de dois tratamentos tradicionais sem nenhum tipo de recuperação (incineração e disposição em aterro sanitário) e dois tratamentos com recuperação (extração por solventes e pirólise) através de uma análise de ciclo de vida (ACV). O estudo mostra que as técnicas com recuperação e reutilização da borra de petróleo apresentam impacto ambiental significativamente menor, principalmente considerando o potencial de eutrofização, efeitos carcinogênicos e ecotoxicidade.

Processos térmicos, como pirólise, gaseificação e combustão, foram propostos para o tratamento de borra de petróleo, uma vez que podem destruir as frações orgânicas da borra e converter as frações inorgânicas em cinza estável ou escória. Os processos térmicos são considerados os métodos mais promissores por apresentarem diversas vantagens, como a ausência de métodos de separação de alto custo, possibilidade do processamento do material *in natura* com alto conteúdo de cinzas, evita o uso de solventes e microrganismos, reduzem a quantidade de resíduos utilizados no processo, tem a capacidade de processamento de grande quantidade e um tempo de processamento relativamente rápido (HU *et al.* 2013; PETROVSKY *et al.*, 2019).

Chu et al. (2023) definem a gaseificação da borra oleosa como uma forma de redução, reciclagem e diminuição do risco no processo de tratamento, sendo um método eficiente de recuperação de recursos e aumento da recuperação de energia, possibilitando a redução de emissões de gases do efeito estufa, apontando que devido à sua complexidade ainda há uma lacuna entre testes experimentais em escala laboratorial e escala real, assim como de plantas industriais de utilização deste método.

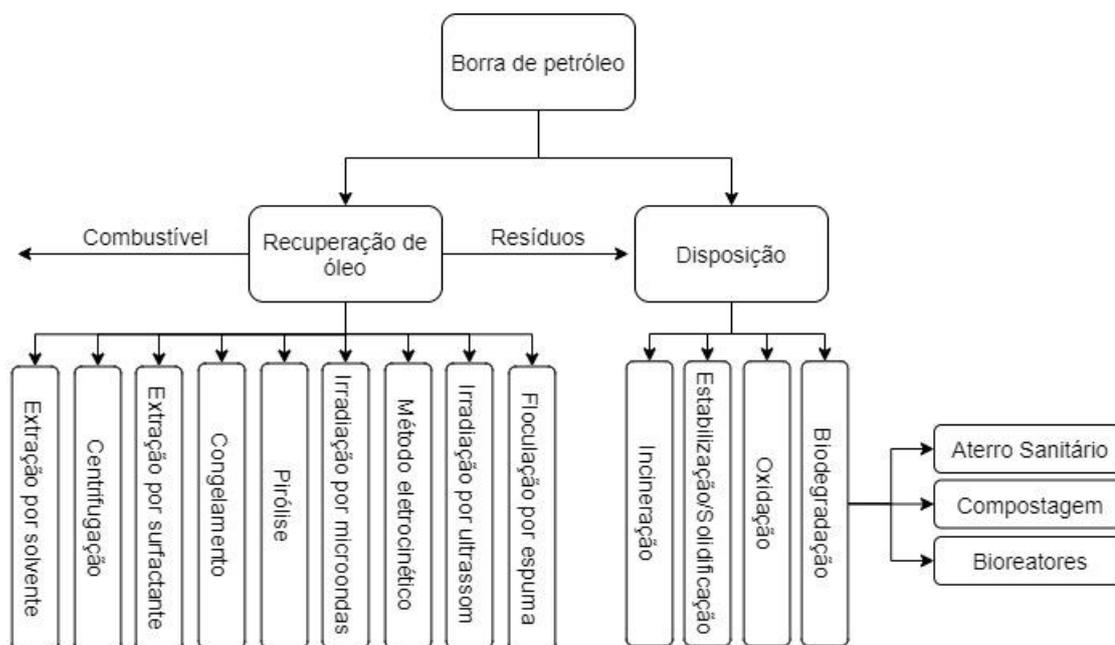


Figura 2.1. Principais métodos de recuperação e disposição de borra de petróleo (fonte: Adaptado de HU; LI; ZENG, 2013)

2.2 Gaseificação e gaseificadores

A gaseificação tem por objetivo a transformação de um sólido ou líquido em um gás combustível, um insumo que pode ser utilizado para produção de energia a partir de sua queima ou para a síntese de produtos químicos de valor comercial (BASU, 2013a). Nesse processo, um combustível com carbono em sua composição é transformado em um gás combustível através um processo de degradação termoquímica, a partir da oxidação parcial do combustível, com o objetivo de máxima conversão de carbono e hidrogênio em monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e metano (CH₄), quando se visa a utilização do gás para geração de calor ou energia. As vantagens são a redução do volume de resíduos, remoção de compostos orgânicos tóxicos e fixação de metais pesados nos sólidos resultantes (SRIVASTAVA, 2013).

As reações de gaseificação ocorrem a altas temperaturas (entre 500 e 1300°C) e em uma escala de pressão que varia da pressão atmosférica até a ordem de 30 bar (MORRIN *et al.*, 2012). Algumas destas reações são endotérmicas, sendo necessária a introdução de calor no sistema ou, em geral, a utilização de parte da energia da combustão para suprir as demandas energéticas destas reações. Ao contrário da pirólise, é necessária a introdução de um agente de gaseificação (ar, vapor de água e/ou oxigênio) para que ocorra a gaseificação em condições abaixo da condição estequiométricas, com fator de ar que varia geralmente entre 0,2 e 0,4 (RAMOS; MONTEIRO & ROUBOA, 2019).

Os tipos de gaseificadores são divididos basicamente pelo contato gás-sólido e pelo meio gaseificante (agente de gaseificação). Basu (2013) divide os gaseificadores em três grupos principais: de leito fixo, de leito fluidizado e leito arrastado, sendo ainda subdivididos em leito fixo co-corrente, leito fixo contracorrente, leito fixo de fluxo cruzado, leito fluidizado borbulhante (LFB), leito fluidizado circulante (LFC) e leito fluidizado duplo, leito arrastado coaxial e leito arrastado de jato oposto. Na Figura 2.2 podem ser observados cinco destes tipos de gaseificadores.

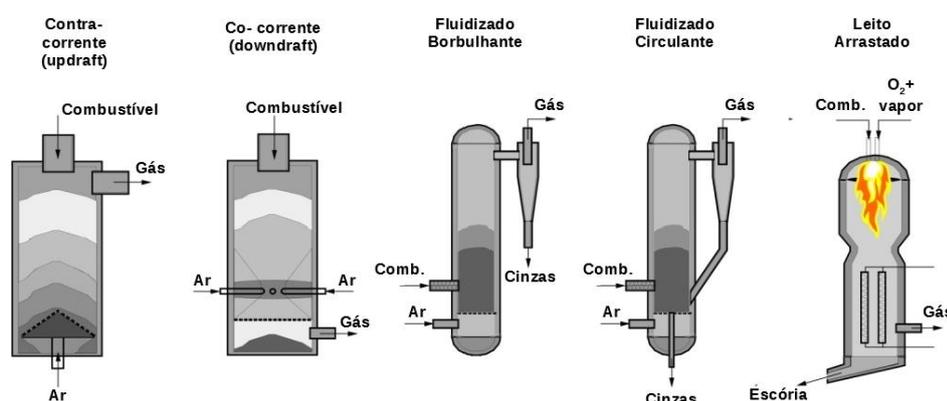


Figura 2.2. Esquema simplificado dos principais tipos de gaseificadores (Fonte: Adaptado de BUDHATHOKI, 2013)

Gaseificadores de leito fixo trabalham com materiais de maior granulometria entre (10 e 100mm), formando um leito com maior porosidade que permite a passagem do agente de gaseificação e sua distribuição de forma homogênea. A alimentação de combustível é feita em ciclos pela parte superior do reator, sendo fechado posteriormente para o início do processo (BASU, 2006). Devido a seus parâmetros operacionais, este tipo de gaseificador não é apropriado para o manejo de combustíveis líquidos como a borra oleosa de petróleo, uma vez que não haveria possibilidade do contato gás-líquido ao longo de todo o reator. Dessa forma, os gaseificadores de leito fluidizado e leito arrastado são os mais indicados para este tipo de material, uma vez que neles a alimentação pode ser feita em forma de aspersão de gotículas de forma contínua.

Em gaseificadores de leito fluidizado, as partículas do leito e combustível se comportam como um fluido, sendo suspensas com a introdução de um agente de gaseificação no reator. Além de permitir a utilização de combustíveis líquidos, este processo oferece a vantagem de uma distribuição de temperatura uniforme, melhores taxas de contato gás-combustível e maior

transferência de calor (BASU, 2015). Estes gaseificadores são geralmente equipados com ciclones para remoção de partículas do gás produzido.

Os gaseificadores de leito fluidizado operam tipicamente em temperaturas máximas de 800 a 900 °C para evitar a formação de cinzas. Outra vantagem deste tipo de gaseificador a sua elevada inércia térmica e alta mistura das fases sólida e gasosa, permitindo a gaseificação de diferentes tipos de materiais (CANABARRO *et al.*, 2013).

Dentre os gaseificadores de leito fluidizado, o gaseificador LFB é o tipo mais simples em relação à sua construção e operação, o que geralmente significa uma redução de custo (BREEZE, 2015). Um leito de partículas inertes é adicionado para facilitar a fluidização de partículas do combustível, melhorando o processo e reduzindo a quantidade de alcatrão. Além disso, mantém as partículas de combustível no leito por mais tempo, evitando que o tempo de retenção seja muito curto (BASU, 2013a).

2.3 Gaseificação da borra de petróleo

Os tratamentos térmicos para borra de petróleo ainda são considerados tratamentos novos, apesar disso, a gaseificação é considerada uma tecnologia de conversão de energia limpa, de baixo impacto ambiental, que pode utilizar diversos tipos de materiais como biomassa, resíduos industriais, urbanos ou agrícolas como combustível para obtenção de um gás combustível rico em hidrogênio, monóxido de carbono, além da possibilidade de síntese de compostos químicos como metanol (HU *et al.*, 2020). Outra vantagem é a possibilidade de comercialização do gás de síntese obtido durante o processo de gaseificação, como base para geração de energia (AYDIN *et al.*, 2018).

A gaseificação se apresenta como uma das melhores tecnologias para o tratamento da borra oleosa de petróleo, pois gera menor impacto ambiental, reduzindo a quantidade de resíduos a serem dispostos e fixando parte dos poluentes nas cinzas resultantes do processo (SPEIGHT, 2020). Além de um tratamento, a gaseificação é uma forma de produção de energia e subprodutos como metanol e outros compostos, sendo utilizada principalmente para produção de eletricidade em refinarias na Europa, Estados Unidos e Ásia (HU *et al.*, 2013). Neste item estão apresentados trabalhos nos quais foi realizada a gaseificação direta da borra de petróleo, assim como outros que apresentam a pirólise, co-gaseificação, sendo estas análises feitas de forma experimental ou utilizando modelos, para a obtenção de mais dados do tratamento térmico da BO.

O estudo experimental da gaseificação de óleo extrapesado emulsificado, chamado OrimulsionTM, foi desenvolvido por Kidoguchi *et al.* (2002), em um gaseificador pressurizado de fluxo arrastado, com capacidade para a gaseificar 100 kg/h, a uma pressão de operação de 1,9 MPa. Utilizando oxigênio como agente oxidante, os autores realizaram testes com razões de equivalência de 0,37, 0,39 e 0,41. Os gases resultantes apresentaram poder calorífico entre 9,5 e 10,5 MJ/m³, com eficiência do gás a frio variando de 75 a 80%, e eficiência na conversão de carbono de até 97 %. Como resultado destes testes foi obtido um gás com alta concentração de hidrogênio e monóxido de carbono, 39,4 e 38,7, respectivamente. Com os resultados experimentais também foi possível calcular as constantes de equilíbrio das reações de gaseificação para o material, visando sua utilização em modelos de simulação numérica.

Ashizawa *et al.* (2005) também utilizaram o OrimulsionTM em testes de gaseificação em um reator de bancada. Neste estudo, a gaseificação do material foi analisada com diferentes razões de equivalência, com a medição de temperatura, fluxo de calor e cálculo da eficiência a frio. Este estudo teve como objetivo obter dados experimentais para serem utilizados na modelagem e na construção de um gaseificador de maior escala. As concentrações de gases se aproximam daquelas esperadas com base em cálculos de equilíbrio para a reação de quebra de água “*shift*”. No entanto, a constante de equilíbrio (*k*), calculada a partir das concentrações dos gases amostrados no centro do gaseificador, difere da constante de equilíbrio teórica conforme as reações de gaseificação do coque progridem. Assim como no trabalho de Kidoguchi *et al.* (2002), os autores tinham como objetivo a obtenção de dados para o desenvolvimento de modelos para o suporte do desenvolvimento de gaseificadores de diferentes escalas, destacando que o gaseificador deve ser projetado com base na composição e temperatura do gás de saída, entre outros parâmetros desejados. Os dados experimentais apresentados foram utilizados no presente trabalho para a validação do modelo CFD desenvolvido.

Moltó *et al.* (2013) estudaram a gaseificação e a pirólise de dois tipos de borra residuais de uma refinaria de petróleo. A “borra físico-química” é produzida após os efluentes líquidos da refinaria passarem por um sistema de coagulação-floculação, o qual elimina parte dos poluentes da borra. Depois do sistema físico-químico, a água residual passa por um sistema de nitrificação-desnitrificação, para eliminação das espécies nitrogenadas e, através de um reator biológico, que decompõe a matéria orgânica, seguido da separação de parte da água, é gerada a “borra biológica”. Foram analisadas duas velocidades de aquecimento (4 e 10 K/s) e diferentes tempos de contato entre o oxidante e a borra, bem como a presença de oxigênio, além de diferentes características das borras. A presença de oxigênio reduziu a quantidade de hidrogênio

e aumentou a quantidade de monóxido de carbono no gás resultante, sendo assim a pirólise gera um gás de melhor qualidade. A maior taxa de aquecimento resultou em menor fração de hidrogênio e maior produção de metano e dióxido de carbono.

Santiago (2020) desenvolveu um estudo sobre a gaseificação de borra oleosa de petróleo de fundo de tanque de óleo combustível utilizando o software Aspen Plus. O trabalho foi validado utilizando os resultados experimentais de Ashizawa *et al.* (2005). A partir da validação foram realizados diferentes cenários de gaseificação com diferentes agentes de gaseificação, sendo ar, oxigênio, mistura ar/vapor e mistura oxigênio/vapor, com variação da razão de equivalência (RE) de 0,25 a 0,45. Os resultados mostram que as frações de H₂ e CO apresentaram um comportamento próximo para ar, oxigênio e mistura ar/vapor, com melhores valores nas faixas de RE entre 0,35 e 0,4, a fração de CH₄ foi maior para RE de 0,25 e reduzindo conforme a RE aumenta. Para a mistura oxigênio/vapor os valores das concentrações de CO e CH₄ se mantiveram relativamente constantes com o aumento da RE, sendo que a de H₂ diminui. Para todos os agentes de gaseificação o PCI do gás resultante diminuiu com o aumento da RE. O gás resultante da gaseificação de borra foi fornecido a três acionadores primário (motor de combustão interna, microturbina a gás e ciclo Rankine), sendo que o motor de combustão interna apresentou os melhores resultados, com potências na faixa de 183 a 335 kW, concluindo que a gaseificação se apresenta como uma alternativa viável ao tratamento da borra oleosa de petróleo, permitindo ainda a geração de eletricidade.

GAO *et al.* (2020) analisaram a pirólise de borra oleosa de petróleo com a adição de cinzas de carvão (*fly ash*) em um gaseificador de leito fixo a 600 °C, para a produção de óleo e gás. A adição de cinzas se apresenta como um fator positivo na pirólise da borra, sendo que a máxima produção de óleo e gás foi na razão de 50 % em peso de cinzas para borra, sendo seguido por 30,43 % e 11,57 %, respectivamente. O hidrogênio foi o elemento dominante no gás resultante, sendo sua porcentagem de aproximadamente 50 % em volume sem adição de cinzas e reduzindo para aproximadamente 30% com a adição de cinzas na razão de 50 %. O poder calorífico do gás produzido se manteve na faixa de 16,62 e 19,88 MJ/Nm³. O trabalho mostrou que vários óxidos metálicos presentes nas cinzas, tais como o Al₂O₃, Fe₂O₃, CaO, K₂O e BaO podem ser utilizados como catalisadores na pirólise da borra.

2.4 Utilização de modelos para descrever a gaseificação

Para a análise de gaseificadores os modelos se apresentam como uma forma de avaliação tanto de seu projeto quanto de suas condições operacionais (LOHA et al., 2014). Apesar de experimentos físicos resultarem em dados mais confiáveis, eles podem ser restritos às dimensões e condições do gaseificador de estudo, ou seja, as condições ótimas de operação resultantes do experimento não necessariamente serão válidas para outros gaseificadores (BASU, 2013a).

Law (2015) define modelo como a representação de um sistema real através de um conjunto de condições operacionais e de hipóteses que retratem de forma simplificada o comportamento e a estrutura deste sistema. Geralmente o modelo é desenvolvido através de um conjunto de relações matemáticas ou lógicas e podem ter solução analítica ou solução por meio de simulações. Os métodos analíticos são métodos matemáticos a partir dos quais se obtêm informações exatas sobre o modelo; já as simulações são métodos estatísticos que consistem na variação de parâmetros de entrada do modelo para a obtenção de estimativas das respostas do sistema a essas variações, em sua maioria, feita computacionalmente.

A modelagem matemática se mostra como uma ótima ferramenta para o estudo e otimização de gaseificadores, uma vez que além de possibilitar a simulação de diferentes condições de operação, otimizando o processo e reduzindo o risco de dano ao equipamento. Entre os principais modelos disponíveis atualmente devem ser ressaltados o modelo de equilíbrio termodinâmico, modelos cinéticos e modelos CFD (RAMOS; MONTEIRO; ROUBOA, 2019).

2.4.1 Modelos de equilíbrio químico

Os modelos de equilíbrio termodinâmico são utilizados para o estudo paramétrico e a análise termodinâmica da gaseificação, uma vez que é utilizado um sistema de reações complexo e é pouco exigente computacionalmente. A partir deste tipo de modelo é possível prever a quantidade máxima de cada componente do gás resultante da gaseificação, assim como realizar a análise da influência de parâmetros de operação importantes, como temperatura, agente de gaseificação, razão de equivalência, entre outros. Entretanto este tipo de modelo é zero-dimensional e de estado permanente, sendo, portanto, independente da geometria do gaseificador, e desconsidera a cinética das reações e a hidrodinâmica do reator (LOHA et al., 2014). Basicamente, estes modelos assumem que as reações no sistema atingiram um estado onde as taxas de reação diretas e inversas são iguais e que a concentração dos reagentes e

produtos se tornam constantes ao longo do tempo, não sendo possível a observação da variação da concentração ao longo do tempo, assim como do espaço de reação.

Através de um modelo permanente e zero-dimensional, que tem base na minimização da energia livre de Gibbs, Beheshti et al. (2014) realizaram o estudo da gaseificação de óleo pesado. Para a análise foi considerada a influência da pressão, razão de equivalência e temperatura na composição do gás, eficiência a frio e poder calorífico do gás, assim como a influência da introdução de calcário para a redução da produção de alcatrão. Os resultados mostram que a maior concentração de CO, H₂ e CH₄ são encontradas na faixa de 0,3 a 0,4 de razão de equivalência. Os maiores valores de poder calorífico do gás foram encontrados para maiores valores de razão de equivalência e maiores valores de pressão, sendo que a pressão não afeta de forma significativa a composição do gás combustível.

Com os dados experimentais de Ashizawa *et al.* (2005), Vaezi et al. (2011) desenvolveram um modelo de equilíbrio termoquímico para a simulação do processo de gaseificação de óleo pesado. O modelo utiliza equilíbrio químico e termodinâmico da reação global de gaseificação para a determinação da distribuição de espécies no gás resultante. Demonstraram através de um estudo paramétrico que a gaseificação de óleo combustível pesado com razão de equivalência de 0,32 resulta em um gás de síntese com poder calorífico considerável, em torno de 15 MJ/ m³. A razão H₂/CO foi de aproximadamente 0,76, sendo a fração de H₂ de 42,5%. Um gás com alta quantidade de hidrogênio pode ser utilizado para a síntese de metanol e para produção de gás hidrogênio de alta pureza, para utilização em células combustível.

A gaseificação de borra seca foi avaliada por Ahmed *et al.* (2014), através de uma avaliação termodinâmica. Foi analisado o processo em um gaseificador co-corrente à pressão atmosférica, utilizando ar como agente oxidante e avaliando a injeção secundária de ar na zona de gaseificação, com diferentes razões de equivalência (0; 0,5; 1; 1,5), com razão ótima de 0,195. As eficiências a frio, eficiência energética e eficiência exergética da gaseificação da borra seca estão nas faixas de 22,9-55,5%, 43,7-72,4% e 42,5-50,4%, respectivamente. A injeção secundária de ar aumentou as eficiências a frio, energia e exergia, sendo que com a razão de 0,5 de ar secundário para ar primário resultou nos melhores valores para os três parâmetros.

González *et al.* (2019) estudaram a gaseificação de borra de petróleo e biomassa pela ferramenta computacional Aspen Hysys[®], considerando-se diferentes modelos cinéticos para avaliar a produção de hidrogênio. Os resultados mostraram que a conversão térmica do sistema operacional precisa de uma temperatura de trabalho acima de 1300 °C para garantir uma alta conversão (> 90 %) dos compostos, estimando que a necessidade de energia térmica para

gaseificação está entre 0,80 e 1,25 kWh/kg borra, considerando a relação ar e relação vapor/borra entre 0,25 até 0,37 e 0,2 até 1,5 kg vapor/kg borra, respectivamente. Determinaram que o rendimento de gás foi de 2,28 Nm³/kg borra, com um teor de H₂ próximo a 25 % v/v, para uma produção potencial de H₂ de cerca de 1,84 Nm³ H₂/kg borra. No entanto, quando misturas de borra de petróleo e biomassa foram utilizadas, a produção de hidrogênio aumentou para 3,51 Nm³ H₂/kg borra, significando 37 % de H₂ necessário para a hidrodessulfuração do óleo diesel.

O trabalho de Mazzoni et al. (2020) apresenta um modelo de co-gaseificação utilizando borra de petróleo e resíduos sólidos urbanos (RSU) através do software Aspen Plus. O modelo de Ciclo Combinado Integrado de Gaseificação por Plasma (*Integrated Plasma Gasification Combined Cycle* - IPGCC) é comparado com o de Gaseificação em Leito Arrastado (*Integrated Gasification Combined Cycle* - IGCC), através de um modelo de equilíbrio. Foram comparadas seis razões de borra/RSU, variando de 50 % de até 100 % de RSU, e também diferentes razões de ar e oxigênio. Os resultados mostram que a mistura com a mesma quantidade de borra e RSU (50 % de RSU) apresenta a maior eficiência do gás a frio chegando a 73 %, maior fração de hidrogênio, chegando a 28 % e 33 %, e monóxido de carbono, atingindo 47 % e 54 %, para IGCC e IPGCC, respectivamente. Considerando a mistura com 90% de RSM a quantidade de energia gerada seria de 81 MW e 100 MW, com eficiência de 33,6 % e 41,4 % para IPGCC e IGCC, respectivamente. Apesar da tecnologia de IPGCC parecer menos atraentes, estes dados podem variar, dependendo da variedade da composição das matérias primas.

2.4.2 Modelos cinéticos

Os modelos cinéticos, diferentemente dos modelos de equilíbrio, consideram a cinética química das reações que acontecem no processo de gaseificação assim como a influência da hidrodinâmica, permitindo o cálculo da composição do gás em diferentes posições no interior do gaseificador, bem como na saída do mesmo, ao longo do tempo. Também pode ser utilizado para o cálculo da temperatura e desempenho de um gaseificador a partir de suas configurações e condições de operação, no caso de um modelo zero-dimensional (LOHA et al., 2014).

Quando comparado a modelos de equilíbrio, o modelo cinético tem melhor predição quando o tempo de residência das partículas dentro do reator é longo, com taxas de reação menores a sob baixas temperaturas. Este tipo de modelo pode ser zero-dimensional (*Stirred Tank Reactor*-STR), unidimensional (*Plug Flow Reactor*-PFR), bi ou tridimensional. Modelos

cinéticos têm grande acurácia, entretanto tem alto custo computacional. A complexidade do modelo aumenta segundo a quantidade de resultados e precisão esperados. Para uma redução do custo computacional é necessária a introdução de simplificações do modelo (BARUAH; BARUAH, 2014).

Um modelo cinético da gaseificação de OrimulsionTM foi desenvolvido por Ghassemi *et al.* (2015) para a avaliação da influência da umidade do combustível e da razão de equivalência na quantidade de alcatrão, temperatura, poder calorífico do gás de saída, conversão de carbono e eficiência a frio. Utilizou-se oxigênio como agente de gaseificação, com pressão de 18,75 atm. O modelo foi validado segundo os trabalhos de Ashizawa *et al.* (2005) e Vaezi *et al.* (2011). Os resultados mostraram que a maior eficiência a frio é encontrada para as menores razões de equivalência e umidade do combustível, entretanto a umidade não teve influência significativa na concentração de alcatrão, conversão de carbono e temperatura de gaseificação. A razão de equivalência mais alta (0,38) resultou nos maiores valores de conversão de carbono e menores concentrações de alcatrão, entretanto o poder calorífico do gás resultante foi maior com os menores valores de umidade (30 %) do combustível e razão de equivalência (0,2).

2.4.3 Modelo CFD (*Computational Fluid Dynamics*)

A modelagem CFD se baseia na solução de equações de conservação de massa, momento, energia, hidrodinâmica e modelo de turbulência dentro de uma determinada região, envolvendo diversos métodos numéricos para a descrição da fase sólida, fase fluida e de suas misturas (PATRA & SHETH, 2015). Para sistemas reativos, os modelos CFD podem utilizar ambos modelos de equilíbrio químico e modelos cinéticos para a descrição das reações que acontecem no gaseificador.

Segundo Versteeg & Malalasekera (2007) os códigos CFD são estruturados em algoritmos numéricos que podem representar casos de escoamentos fluidos, estes códigos podem ser divididos em três fases principais, o pré-processamento, solução e o pós-processamento.

No pré-processamento é definida a geometria da região de interesse do caso, chamada domínio computacional. Este domínio é então dividido em uma malha formada por células individuais, chamados subdomínios ou volumes de controle. A precisão do modelo, assim como a demanda computacional são definidas pelo grau refinamento da malha. Malhas mais refinadas geram soluções melhores, que se aproximam mais da realidade, entretanto tem um custo

computacional muito alto. Dessa forma, é necessário definir o refinamento da malha de forma a gerar resultados suficientemente representativos, dentro de um espaço de tempo coerente (TU; YEOH; LIU, 2018).

Em seguida são determinadas as propriedades dos fluídos e sólidos que serão utilizados, assim como os parâmetros físicos e químicos que devem ser modelados, definindo as condições de contorno do problema. Neste ponto são definidos os modelos que serão utilizados para a descrição do escoamento e da transferência de massa e calor. Entre as principais técnicas de solução numérica utilizadas, a solução pelo método dos volumes finitos é a que está integrada na maior parte dos principais códigos comerciais disponíveis, como ANSYS Fluent® e CFX, PHOENICS, STAR-CD, MFX, entre outros.

O método dos volumes finitos é fundamentado na integração das equações que governam o fluxo através de todos os volumes de controle que formam o domínio, que são convertidas em um sistema de equações algébricas que são resolvidas por um método iterativo. A conservação de uma variável qualquer do fluxo dentro de um dos volumes finitos de controle pode ser expressa como um balanço entre entrada e saída, em outras palavras é expressa pela análise de fatores que contribuirão para o aumento ou redução dessa variável. A taxa de mudança de um parâmetro será igual à um somatório formado pela taxa de variação deste parâmetro devido à convecção, sua taxa de variação devido à difusão e sua taxa de geração dentro do volume de controle. (VERSTEEG; MALALASEKERA, 2007).

Quanto à turbulência, as principais aproximações utilizadas são a simulação numérica direta (DNS), simulação de grandes escalas (*Large Eddy Simulation* -LES) e modelos que tem base na decomposição de Reynolds (*Reynolds Averaged Navier-Stokes*-RANS), assim como modificações destes, como o SAS (*Scale-Adaptative Simulations*). Os modelos SAS e LES, apresentam uma precisão maior na descrição de diferentes tamanhos de escala de um escoamento turbulento, enquanto os modelos RANS são descritos por uma média. Entretanto, os modelos SAS e LES têm uma grande exigência computacional, não justificando sua utilização em casos que não exigem extrema precisão (ANDERSSON et al., 2012).

Os escoamentos são geralmente divididos em laminares ou turbulentos, podendo ser monofásicos ou multifásicos. Quando se trata de escoamentos multifásicos, mais precisamente quando se tem a mistura de uma fase gasosa e uma fase sólida, os modelos Euleriano-Euleriano e o Euleriano-Lagrangiano são as principais abordagens utilizadas. No primeiro, ambas as fases são consideradas como fases contínuas, sendo a fase sólida tratada como um pseudo-fluido, sendo analisado o conjunto de partículas como um todo. No segundo, a fase fluida é tratada

como uma fase contínua, entretanto, a fase sólida é tratada como discreta, sendo possível monitorar a movimentação de um conjunto de partículas através do campo de escoamento, assim como monitorar as partículas separadamente (ARIYARATNE et al., 2016). Os modelos Euler-Lagrange têm sido amplamente utilizados para a gaseificação de combustível em leito fluidizado, assim como para a análise da decomposição das partículas através do leito (LOHA et al., 2014, P et al., 2023).

Como trabalhos desenvolvidos com a modelagem CFD utilizando a borra de petróleo ou materiais similares destacam-se os trabalhos de Watanabe *et al.* (2002), Sreedharan (2012) e Bader *et al.* (2018).

Utilizando o código comercial CFX-4 e os dados experimentais de Kidoguchi *et al.* (2002), Watanabe *et al.* (2002) desenvolveram um modelo numérico CFD. O trabalho divide o processo de gaseificação em quatro etapas diferentes: a primeira é a atomização do combustível, a segunda são as reações de pirólise, a terceira as reações de gaseificação do coque e, em quarto, são modeladas as reações homogêneas, que acontecem apenas na fase gasosa. Foram comparados os resultados de composição do gás, distribuição de temperatura ao longo do reator, poder calorífico, e eficiência de conversão de carbono, concluindo-se que o modelo representa bem os dados experimentais, sendo uma ótima ferramenta para a análise do processo de gaseificação.

Com base nos dados experimentais e de simulação de Watanabe *et al.* (2002) e Ashizawa et al. (2005), Sreedharan (2012) desenvolveu e validou um modelo CFD bidimensional de gaseificação de óleo pesado. O modelo foi desenvolvido utilizando o código comercial ANSYS Fluent® v.12.1, com o modelo de fase discreta, sendo a modelagem Euleriana-Lagrangeana. A variação dos resultados da temperatura interna máxima do gaseificador do modelo em relação aos dados reais não excedeu 5%. As frações resultantes de hidrogênio e monóxido de carbono apresentaram valores até 9% a menos, em relação aos dados experimentais, já as frações de vapor de água e dióxido de carbono apresentam um valor até 53% superior. O erro na temperatura máxima observada na zona de combustão do gaseificador não excedeu 5%, obtendo previsões mais convincentes para as frações de monóxido de carbono e hidrogênio (menor erro percentual) em comparação com dióxido de carbono e hidrogênio. Por outro lado, o modelo superestimou as frações molares de vapor de água e dióxido de carbono.

Bader *et al.* (2018) realizaram um estudo experimental e numérico da gaseificação de óleo pesado em uma instalação industrial HP POX (Gaseificador de Oxidação Parcial de Alta Pressão) com capacidade de 5 MWt. Um modelo CFD bidimensional foi desenvolvido para a

representação do reator. Para a distribuição de partículas foi utilizado um modelo Euler-Lagrange a partir de modelo de partículas discretas. Para a construção do modelo foi utilizado o código comercial ANSYS Fluent[®] 17.2 e para a validação do modelo foram utilizados dois casos, o primeiro com base em um gaseificador de leito arrastado pressurizado e o segundo com base em um gaseificador para combustíveis líquidos. Após a validação, foi feita a análise da influência dos injetores no processo de gaseificação e na qualidade do gás de síntese. Foram utilizadas duas configurações de injetores, uma com formato circular e uma centralizada, ambas com a introdução de oxigênio. Conclui-se que a distribuição do combustível neste tipo de gaseificador tem grande influência nas características de gaseificação. O injetor centralizado resultou em maior conversão de carbono e menor concentração de fuligem no gás resultante. A distribuição do tamanho de partícula no gaseificador de leito arrastado tem um alto impacto nas características da gaseificação, indicando ser um fator de atenção neste tipo de simulação.

Liu, Jiang e Han (2011) realizaram um estudo da velocidade de devolatilização de amostras de borra oleosa de petróleo em um reator de pirólise, através de testes experimentais utilizando *pellets* de diferentes diâmetros. A partir dos testes foi desenvolvida uma função do tempo de devolatilização em relação ao diâmetro de partícula, sendo observada a maior concentração de gases combustíveis em um tempo em torno de 50 segundos, para partículas de 9,5 mm de diâmetro.

Ghezalchi & Wu (2018) analisaram a gaseificação de um bio-óleo utilizando vapor através de um modelo CFD tridimensional. Apesar da diferença do material, o trabalho apresenta uma análise interessante da influência do diâmetro de partícula no tempo de retenção, assim como da influência do ponto de injeção de combustível na mistura entre as fases e no desenvolvimento das reações. Os resultados mostram que o diâmetro de partícula tem grande influência no tempo de retenção, assim como na distribuição dos gases ao longo do gaseificador, sendo que para diâmetros de 500 μm houve um carreamento de partículas que não sofreram a queima para fora do gaseificador. Os melhores resultados foram obtidos para partículas de 100 μm de diâmetro, com tempo de retenção de 0,12 s, se aproximando de dados experimentais.

Os estudos apresentados destacam a relevância da caracterização completa do material utilizado como combustível, a qual deve incluir a determinação das suas características químicas e cinéticas. Para a construção de um modelo preciso, é fundamental obter informações detalhadas sobre a distribuição de partículas no material e as taxas de reação envolvidas no processo, como taxas de reação e reação de devolatilização que, por sua vez, referem-se à velocidade com que ocorrem as reações químicas e a perda de voláteis durante o processo. A

compreensão dessas taxas é fundamental para o desenvolvimento de um modelo que possa prever com precisão o comportamento do material em diferentes condições.

A distribuição de partículas refere-se à análise das dimensões e formas das partículas presentes introduzidas no reator, bem como à distribuição dos diâmetros destas. Isso é importante porque afeta diretamente as propriedades físicas do material, tais como a área superficial disponível para reação e a permeabilidade às substâncias envolvidas, o que interfere na decomposição do material durante a gaseificação.

Portanto, é evidente que a caracterização completa do material é crucial para o desenvolvimento de um modelo confiável, capaz de prever com precisão o seu comportamento em diferentes cenários. A análise cuidadosa das características químicas e cinéticas, incluindo a distribuição de partículas e as taxas de reação e relação de devolatilização, é essencial para garantir a precisão e a confiabilidade do modelo construído. Como demonstrado por Watanabe *et al.* (2002) e Sreedharan (2012), a análise bidimensional, assim como o modelo de turbulência RANS, é suficiente para a análise dos fenômenos que ocorrem dentro do reator, possibilitando a realização de múltiplas simulações, para a otimização dos parâmetros operacionais e características do gaseificador.

Neste trabalho foi realizada a caracterização físico-química da borra oleosa de petróleo, assim como uma análise cinética do material, para possibilitar a utilização de um modelo de cinética química para a descrição das reações que ocorrem durante o processo. Foi utilizado o modelo de transporte de espécies (*finite rate/eddy dissipation*) que leva em consideração tanto os dados cinéticos das reações de gaseificação quanto as características hidrodinâmicas do reator, além do diâmetro de partículas combustível introduzidas no gaseificador.

2.5 Métodos de otimização

No projeto, construção ou utilização de qualquer sistema é necessário tomar muitas decisões para o gerenciamento do processo. O objetivo dessas decisões é minimizar o esforço/investimento ou maximizar um resultado. Uma vez que estes parâmetros podem ser expressos como uma função de variáveis de entrada do processo, a otimização pode ser definida como a metodologia para encontrar as condições que fornecem o valor máximo ou mínimo desta função. Existem diversos algoritmos que podem ser adaptados para cada tipo de problema.

Uma das definições iniciais para a otimização de um problema é o objetivo. Com base no objetivo os processos são comumente classificados como mono-objetivo ou multi-objetivo. As

otimizações mono-objetivo possuem uma única função objetivo, a partir desta função é possível encontrar os pontos de máximo ou mínimo da função, assim como definir um objetivo numérico, obtendo-se os possíveis valores das variáveis de entrada. Já nos processos multi-objetivo existem dois ou mais objetivos a serem atingidos, conflitantes entre si. Dessa forma, o objetivo é encontrar um conjunto de soluções que atendam da melhor forma os múltiplos objetivos do caso, sendo que nem sempre é possível realizar a otimização de todos. Dentre as definições de otimizações multi-objetivo, dependendo dos objetivos e se possuem ou não restrições, são encontradas sub-categorias como otimização multi-objetivo sem restrições, otimização multi-objetivo com restrições de igualdade e desigualdade e problema de programação convexa. Estas são basicamente as divisões das técnicas clássicas de otimização (LOCKETT, 2020).

Estes métodos clássicos de otimização são úteis para encontrar a solução ótima de funções contínuas e diferenciáveis. Esses métodos são analíticos e fazem uso das técnicas de cálculo diferencial para localizar os pontos de máxima ou mínima. Uma vez que alguns problemas práticos envolvem funções objetivos que não são contínuas e/ou diferenciáveis, as técnicas clássicas de otimização têm escopo limitado em aplicações práticas. No entanto, o estudo dos métodos de cálculo da otimização forma a base para o desenvolvimento da maioria das técnicas numéricas de otimização desenvolvidas nos últimos anos (RAO, 2020).

Existem métodos de otimização que são conceitualmente diferentes das técnicas tradicionais de programação matemática. Esses métodos são colocados como modernos ou métodos não tradicionais de otimização. A maioria desses métodos é baseada em certas características e comportamentos de sistemas biológicos, moleculares, enxames de insetos e neurobiológicos, destacando-se os métodos por algoritmos genéticos, de recozimento simulado, de otimização por enxame de partículas, otimização por colônia de formigas, otimização de sistemas Fuzzy.

A maioria desses métodos se tornaram populares para a solução de problemas complexos de engenharia. A maioria deles requer apenas os valores da função (e não das derivadas). Os algoritmos genéticos (GA) são fundamentados nos princípios da genética e seleção natural, onde a partir de um conjunto de indivíduos inicial é procurado o melhor indivíduo na reprodução e evolução das gerações subsequentes. O recozimento simulado é uma analogia à termodinâmica, tomando como base a simulação do recozimento térmico de sólidos aquecidos criticamente, sendo um método de busca local probabilístico. Tanto os algoritmos genéticos

quanto o recozimento simulado são métodos que podem encontrar o ótimo global com uma alta probabilidade e são naturalmente aplicáveis para a solução de problemas de otimização discreta. A otimização por enxame de partículas é baseada no comportamento de um conjunto de seres vivos, como um enxame, um bando de pássaros ou um cardume. A otimização por colônia de formigas é baseada no comportamento cooperativo de colônias reais de formigas, que conseguem encontrar o caminho mais curto do seu ninho até uma fonte de alimento. Em muitos sistemas práticos, a função objetivo, as restrições e os dados de projeto são conhecidos apenas em termos vagos e linguísticos. Métodos de otimização fuzzy foram desenvolvidos para resolver esses problemas. Nos métodos embasados em redes neurais, o problema é modelado como uma rede composta por vários neurônios, sendo que a rede é treinada para resolver o problema de otimização a partir de uma base de dados anterior (RAO, 2020).

Não há um método único disponível para resolver eficientemente todos os problemas de otimização. Portanto, vários métodos de otimização foram desenvolvidos para resolver diferentes tipos de problemas. Neste trabalho foi selecionado os algoritmos genéticos para a otimização da gaseificação da BO. Devido à característica randômica deste método, que não precisa da especificação explícita das características do problema (como derivadas da função), este é um método essencial para aplicações complicadas como é o caso do processo de gaseificação, onde os problemas de otimização frequentemente envolvem muitas variáveis ou soluções potenciais a serem avaliadas, nos quais os cálculos derivativos seriam difíceis ou impossíveis (ALONSO; DEL VALLE; RAMIREZ, 2020).

2.5.1 Algoritmos genéticos

Os algoritmos genéticos são um tipo de algoritmo evolutivo, onde um conjunto de soluções ou população de indivíduos é modificada repetidamente ao longo do processo. Em cada passo, o algoritmo genético seleciona indivíduos da população para serem “pais” baseado em certos critérios. Os pais são então utilizados para produzir a próxima geração de indivíduos, chamados de “descendentes”. Após sucessivas gerações, a população evolui para uma solução ótima.

Este é um dos algoritmos mais utilizados devido à sua versatilidade, podendo trabalhar com diferentes tipos de otimização, seja com funções objetivo estacionárias e não-estacionárias, lineares e não-lineares, contínuas ou descontínuas, ou com ruído aleatório. Os múltiplos descendentes em uma população atuam como agentes independentes, então a população (ou qualquer subgrupo) pode explorar o espaço de busca em várias direções ao mesmo tempo. Essa

característica faz com que seja ideal para a paralelização do algoritmo para implementação, sendo que diferentes parâmetros podem ser manipulados ao mesmo tempo (YANG, 2018).

O princípio do GA envolve a codificação de uma função objetivo como uma variedade de partes ou de linhagens que representam cromossomos, a manipulação de operações de linhagens por operadores genéticos e a seleção destes de acordo com seu ajuste ao objetivo do tratamento do problema. Geralmente o procedimento é feito seguindo os passos: (1) codificação dos dados em linhagens; (2) criação de populações de indivíduos e avaliação de seu ajuste à função; (3) definição de uma função e seleção de critérios; (4) evolução da população pela geração de novas soluções utilizando cruzamento, mutação, elitismo; (5) seleção de novas soluções de acordo com o ajuste da função e substituição da antiga população por melhores indivíduos; (6) decodificação dos resultados obtidos das soluções do problema. Como mostrado na Figura 2.3, é definido um critério de finalização do algoritmo, sendo geralmente a falta de evolução nas próximas gerações, ou seja, em um número pré-definido de gerações ou um número final de gerações obtidas não é encontrado um indivíduo superior ao último encontrado. Quando o critério de finalização é atingido é obtido o melhor indivíduo ou ponto ótimo.



Figura 2.3. Procedimento do processo do Algoritmo Genético (Adaptado de WILSON; MANTOOTH, 2013)

O cruzamento entre duas linhas de pais é o principal operador com a maior probabilidade e é realizado trocando um segmento de um cromossomo por outro segmento correspondente em outro cromossomo em uma posição aleatória. A operação de mutação é realizada invertendo os bits selecionados aleatoriamente e a probabilidade de mutação geralmente é pequena. A seleção de um indivíduo em uma população é realizada pela avaliação de seu ajuste e ele pode permanecer na nova geração se um certo limiar de ajuste for alcançado ou a reprodução de uma população for proporcional ao ajuste. Ou seja, os indivíduos que melhor se ajusta tem maior probabilidade de se reproduzirem. Alternativamente, as melhores soluções com melhor ajuste podem ser garantidas para serem passadas para a próxima geração, o que é essencialmente uma forma de elitismo (MESSAC, 2015). Este é um método comumente aplicado quando o espaço de busca é amplo e a superfície de resposta é complexa.

3 Caracterização da borra

A caracterização da borra oleosa de petróleo é uma etapa essencial para o conhecimento das características físico-químicas e comportamento do material, assim como das condições de gaseificação que serão utilizadas no estudo. Neste capítulo, foram apresentados dados de composição elementar e imediata, poder calorífico, viscosidade, análise termogravimétrica da BO, acoplada com uma análise por FTIR dos gases resultantes da análise termogravimétrica. Essas técnicas fornecem informações valiosas sobre as características do material, como sua composição química, características cinéticas, sua capacidade energética e sua estrutura molecular. A partir destes dados foi feita a análise cinética do material, que foi utilizada para o desenvolvimento do modelo de gaseificação da BO.

3.1 Dados da literatura

Para o estudo da gaseificação da borra oleosa de petróleo inicialmente foi realizada a caracterização do material, para a obtenção dos parâmetros de operação adequados. Alguns dados descritos neste item foram apresentados por Santiago (2020). As amostras utilizadas são provenientes de fundo de tanques de óleo combustível da refinaria de Gabriel Passos (REGAP) da Petrobrás S.A.

As amostras de borra de petróleo obtidas (Figura 3.1) se apresentam inicialmente como um material escuro, de alta viscosidade, de consistência pastosa à temperatura ambiente.



Figura 3.1. Amostra de borra oleosa de petróleo de fundo de tanque de óleo combustível

3.2 Viscosidade

À temperatura ambiente a borra se apresenta em estado líquido, entretanto tem consistência altamente pastosa. O teste de viscosidade foi realizado em uma faixa de 60 a 80°C. Quando a amostra atinge 80°C a viscosidade varia de 7,08 Pa.s, chegando ao valor mínimo de 2,74 Pa.s (Figura 3.2). É observado que a viscosidade tem uma queda constante com pontos onde houve uma rápida queda em algumas temperaturas, como observado em 66 °C, 69 °C, 74 °C e, finalmente, a 80 °C.

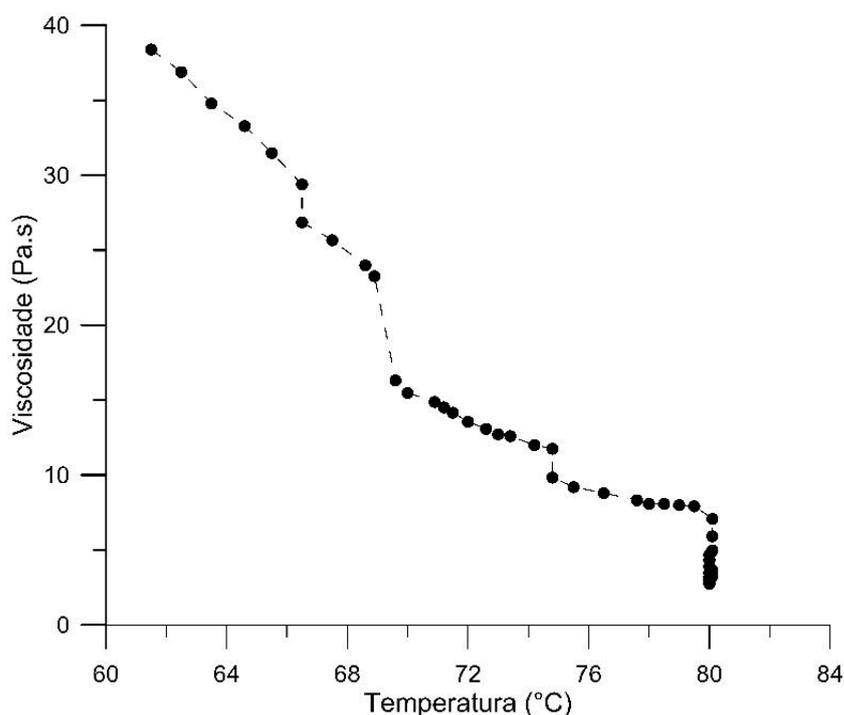


Figura 3.2. Distribuição da viscosidade da borra oleosa de petróleo com o aumento da temperatura.

3.3 Composição elementar, imediata e poder calorífico

Os testes para análise elementar e imediata foram realizados no Laboratório de Análise de combustíveis NEST/UNIFEI, utilizando um analisador elementar Perkin Elmer CHNS/O 2400 Série II, onde foram feitas seis repetições, com uma precisão de 0,2 %. A análise imediata foi realizada também com seis repetições no TGA Leco 701 (precisão de 0,03%), seguindo a norma ASTM D3172 (2013).

Para a determinação do poder calorífico superior foi utilizada uma bomba calorimétrica C2000 do fabricante IKA, com desvio padrão relativo de 0,05 % (ASTM D5865, 2013b). A média simples dos resultados obtidos pode ser observada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Composição elementar (base trabalho), imediata e poder calorífico da borra oleosa de petróleo.

Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Enxofre (%)	Oxigênio (%)
33,22	3,56	0	2,76	12,69
Carbono Fixo (C)	Voláteis (V)	Cinzas (A)	Umidade (W)	Poder calorífico (MJ/kg)
7,99	44,57	40,36	7,08	17,71

A partir da revisão da literatura de trabalhos anteriores, foi construída a Tabela 3.2 para comparação da composição da borra oleosa. Comparando os dados da Tabela 3.1 e da Tabela 3.2, é possível observar que o poder calorífico da borra se assemelha aos valores apresentados por Xu *et al.* (2014), Deng *et al.* (2016) e Wang *et al.* (2012). Também vale ressaltar que o material avaliado (borra de fundo de tanque) apresenta alta quantidade de cinzas e baixa concentração de carbono, o que reduz seu poder calorífico quando comparado à outros tipos de borra, como a apresentada por Qin *et al.*(2015).

Tabela 3.2. Composição elementar e imediata de borra oleosa reportadas na literatura em base de trabalho

	Poder calorífico (MJ/kg)	Composição elementar					Composição imediata			
		C (%)	H (%)	N (%)	S (%)	O (%)	CF (%)	A (%)	V (%)	W (%)
Liu <i>et al.</i> (2009)	8,53	20,85	2,7	0,11	1,4	6	2,12	51,99	28,9	16,95
Xu <i>et al.</i> (2014)*	17,73	33,16	7,18	0,45	0,68	-	3,3	8,61	88,09	-
Deng <i>et al.</i> (2016)	17,01	40,81	4,6	5,97	1,05	20,32	12,69	20,98	60,05	6,28
Wang <i>et al.</i> (2012)*	16,12	36,27	4,37	1,41	1,31	27,78	8,24	28,85	62,90	84,65
Shie <i>et al.</i> (2000)	27,21	83,94	12,01	0,81	2,06	0,96	-	1,88	-	39,15
Gong <i>et al.</i> (2018)	8,53	16,38	4,25	0,32	2,34	8,91	2,17	42,27	51,19	26,55
Cheng <i>et al.</i> (2019)	11,9	23,86	3,07	1,16	3,16	15,25	2,43	54,59	32,72	10,26
Li <i>et al.</i> (2020)	21,2	53,8	10,1	0,6	0,3	35,2	2,4	5,1	36,6	55,9
Este trabalho	17,71	33,22	3,56	0	2,76	12,69	7,99	40,36	44,57	7,08

*composição base seca

A alta concentração de cinzas do material reforça a escolha do gaseificador de leito fluidizado circulante ou de leito arrastado, visto que este tipo de gaseificador evita o acúmulo de cinzas dentro do reator, uma vez que grande parte dos particulados formados na gaseificação são carregados para fora do gaseificador e retirados do gás a partir de um ciclone (RUIZ et al., 2013).

3.4 Análise termogravimétrica e análise FTIR

Uma técnica comumente utilizada para obter dados cinéticos é a análise termogravimétrica, realizada a partir de uma termobalança ou analisador termogravimétrico. Esse instrumento mede as mudanças de massa de uma amostra em função da temperatura e do tempo de forma contínua, diferentemente do TGA apresentado no item 3.3. A partir dos dados obtidos por um analisador termogravimétrico, é possível realizar análises cinéticas utilizando modelos matemáticos que descrevem as etapas envolvidas no processo de decomposição ou reação.

Para a análise da degradação térmica da BO foi feita uma análise termogravimétrica de amostras em uma termobalança SETSYS Evo (Setaram) acoplada com um espectrômetro IR-Affinity1 para uma análise de Espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Também foi realizada uma análise TG-DSC utilizando um SDT Q600 TA Instruments, utilizando uma atmosfera de oxigênio com a taxa de aquecimento constante de 20 °C/min.

A Espectroscopia por transformada de Fourier (FTIR) é uma técnica de análise molecular que utiliza a interferência de ondas eletromagnéticas para medir a absorção e emissão de luz por moléculas de gases. A partir dessa técnica é possível a identificação de gases, no caso deste trabalho, gases resultantes da pirólise da BO durante a degradação térmica no analisador termogravimétrico.

A massa inicial das amostras foi de aproximadamente 20 mg em todos os casos, a balança tem uma resolução de 0,0023 µg. Foram efetuadas duas análises para cada taxa de aquecimento, utilizando quatro taxas de aquecimento diferentes, sendo de 5, 10, 20 e 50 °C/min. As amostras foram aquecidas a partir da temperatura ambiente (25°C) até 900°C, em uma atmosfera de nitrogênio em um fluxo de 40 mL/min. Para as análises de FTIR foram estudados os espectros em uma faixa de número de onda de 4000 a 400 cm⁻¹, utilizando uma resolução de 1 cm⁻¹.

3.4.1 Resultados da análise termogravimétrica

Os resultados obtidos do TG foram tratados e transformados para o formato percentual para uma comparação direta de todas as amostras. As curvas de perda de massa em cada taxa de aquecimento podem ser observadas na Figura 3.3, assim como a curva diferencial das curvas de perda de massa, nas temperaturas entre 25 e 900 °C. Estes dados referentes à perda de massa foram utilizados para o cálculo da energia de ativação do material, apresentado no item 3.5 deste trabalho.

Nas Figura 3.4 e Figura 3.5 podem ser observadas as curvas de conversão (α) do material e as curvas diferenciais das curvas de conversão. A curva de conversão representa o comportamento da decomposição da parte combustível do material segundo o aumento da temperatura, assim como a variação do nível de conversão com a temperatura. O cálculo da conversão é realizado a partir da Equação (3.1).

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{m_0 - m_\infty} \quad (3.1)$$

Onde: m_0 é a massa no instante inicial, m é a massa, m_∞ é a massa restante no final do processo.

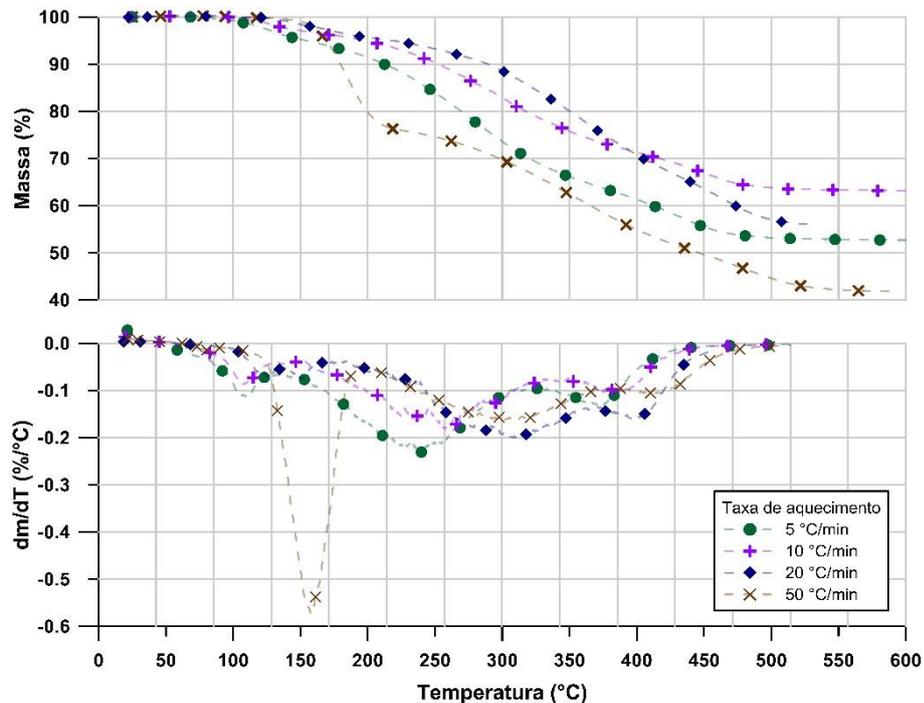


Figura 3.3. Curva de perda de massa por temperatura utilizando N, com diferentes taxas de aquecimento

Os resultados mostram que a degradação ocorre em uma ampla faixa de temperatura, que contém múltiplos estágios ao longo do processo. Uma maior variação de massa pode ser observada entre 25 e 550 °C, representando aproximadamente 63 % da massa total da amostra e 86 % da perda de massa. A conversão total e as taxas de conversão podem ser observadas nas Figura 3.4 e Figura 3.5.

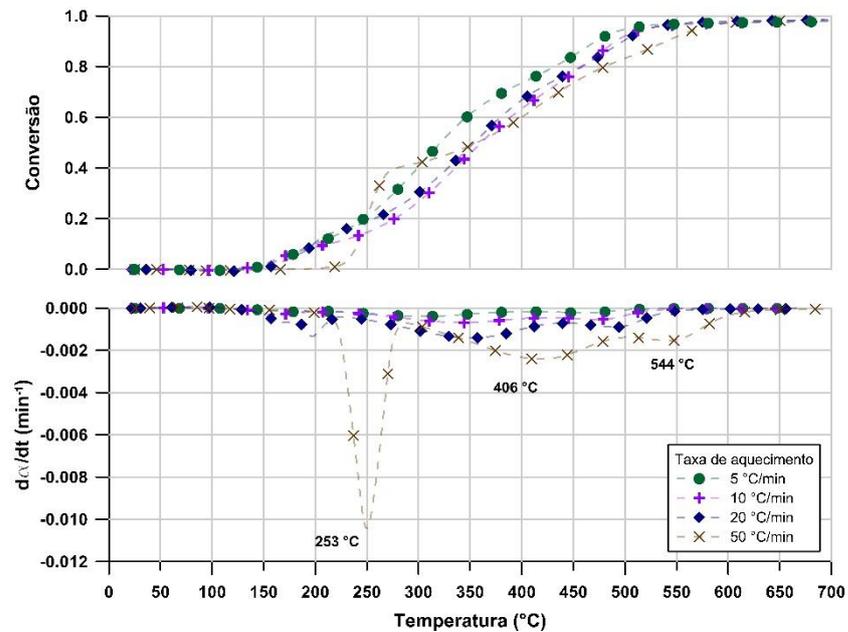


Figura 3.4. Curvas de conversão do material e curvas diferenciais da conversão para as diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20, 50 °C/min)

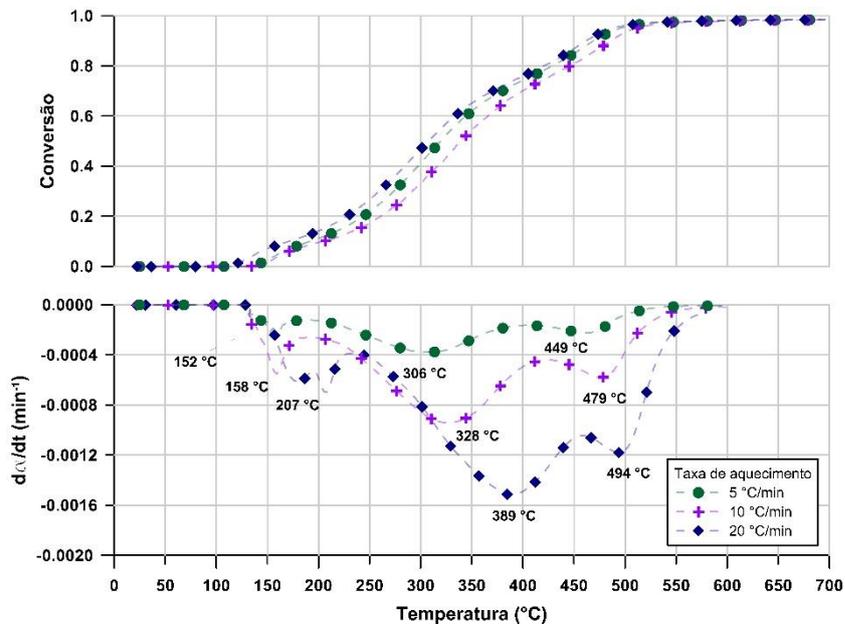


Figura 3.5. Gráfico aproximado das curvas de conversão do material e curvas diferenciais da conversão para as diferentes taxas de aquecimento (5, 10, 20 °C/min)

O teor de umidade mostrado na análise imediata (Tabela 3.1) foi de 7,08 % em peso. O primeiro estágio de perda de massa é considerado principalmente como eliminação de umidade por evaporação, embora compostos voláteis leves possam contribuir para isso. Este primeiro estágio varia de 25 a 210 °C, onde as amostras atingem a conversão referente à perda de água observada principalmente nas taxas de aquecimento mais baixas, até 160 °C. Observando a curva para a taxa de aquecimento de 50 °C/min, há um pico em 185 °C, com uma conversão maior que o teor de umidade, indicando que em maiores taxas de aquecimento, a liberação dos voláteis ocorre mais rapidamente e sob menores temperaturas. Para menores taxas de aquecimentos (5 e 10 °C/min), os picos correspondentes à liberação de umidade e voláteis leves são observados em temperaturas mais baixas (152-158 °C), como visto na Figura 3.5.

A segunda (de 158 a 400°C) e terceira (de 400 a 660°C) etapas caracterizam a volatilização e decomposição da matéria orgânica presente na BO, respectivamente. Com base em Barneto et al. (2014), que considera o mesmo padrão de perfis de degradação térmica para petróleo bruto e borra betuminosa em condições termogravimétricas, é possível concluir que o segundo estágio corresponde principalmente à decomposição de querosene (180-300 °C) e óleos de base de parafínica (300-400 °C). A terceira etapa corresponde à decomposição de condensados aromáticos (400-550 °C) e asfaltenos (550-600 °C). No entanto, ambas as etapas podem ser consideradas como a descarboxilação e despolimerização de PHCs complexos na faixa de 152 a 550 °C, que decompõe uma pequena fração das estruturas orgânicas de maior complexidade e materiais inorgânicos ocorridos.

Analisando os resultados experimentais é possível identificar a influência da taxa de aquecimento no perfil térmico da degradação da BO, descrevendo o efeito da taxa de aquecimento na variação de massa. Como visto na Figura 3.4, a taxa de perda de massa (DTG) depende da taxa de aquecimento e da temperatura. O aumento da taxa de aquecimento gera um deslocamento nas curvas diferenciais de perda de massa, enquanto os picos são deslocados para uma temperatura mais elevada, com comportamento semelhante para as curvas de taxas de aquecimento de 5 e 10 °C/min. Além de temperaturas mais altas, o aumento da taxa de aquecimento também aumenta a taxa de perda de massa. Também é observado nas Figura 3.4 e Figura 3.5 que as taxas de reação aparente atingem o pico em temperaturas mais altas à medida que a taxa de aquecimento aumenta. As maiores taxas aparentes de reação são observadas no segundo estágio, entre 275 e 323 °C para as taxas de aquecimento mais baixas, com o pico de 50 °C/min aparecendo em 249 °C. Como observado na Figura 3.3, a perda de massa é zerada

em 600 °C, e como todas as curvas atingem um valor constante, não é necessária a análise para temperaturas acima deste valor.

Analisando os dados de DSC, juntamente com a conversão e a derivada de massa (Figura 3.6) é possível observar que a degradação da BO é basicamente endotérmica, com pequenos picos exotérmicos nas temperaturas de 421 °C e 529 °C. Este comportamento está associado com a composição da BO, sendo que na primeira região ocorre a decomposição dos componentes de menor massa molar, enquanto a segunda região corresponde a um craqueamento térmico de hidrocarbonetos pesados. Dessa forma, ambas regiões são intrinsecamente endotérmicas (KOK; GUNDOGAR, 2013). Entretanto, um evento endotérmico incompleto é evidenciado depois das reações de craqueamento, possivelmente relacionados à quebra da ligação C-H dos combustíveis fósseis. Se observa nas curvas DSC da pirólise de óleo extrapesado que algumas reações de craqueamento também produzem frações voláteis devido à evaporação progressiva das moléculas maiores.

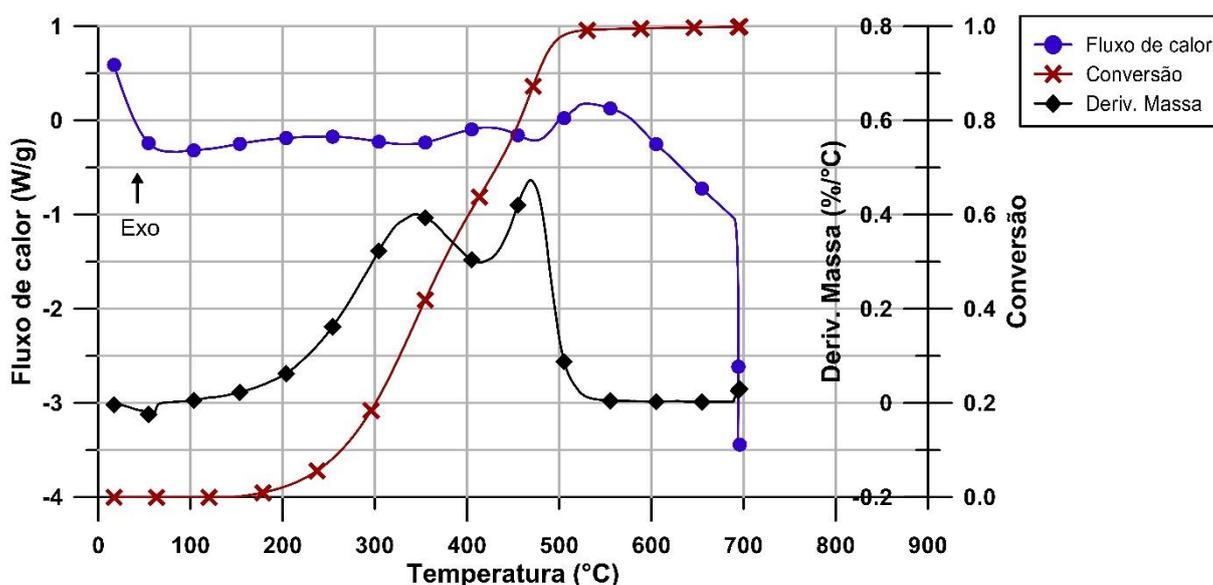


Figura 3.6. DSC, conversão e derivada da curva de massa por temperatura para a taxa de aquecimento de 20°C/min em uma atmosfera de nitrogênio.

3.4.2 Resultados da análise FTIR

A identificação dos gases liberados durante o tratamento térmico da BO foi possível através da Espectroscopia em infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Este método permite a identificação das ligações químicas das espécies de gases formadas durante o processo de pirólise da BO, obtida a partir do uso de diferentes taxas de aquecimento.

Os resultados obtidos do TG-FTIR apresentam o espectro infravermelho como uma sequência temporal. A temperatura foi atribuída ao eixo de tempo de acordo com a taxa de aquecimento selecionada no TG. Os diagramas FTIR tridimensionais do gás produzido a partir da pirólise da BO a 5, 10 e 20 °C/min são mostrados na Figura 3.7.

Tabela 3.3. Picos de FTIR reportados para gases da pirólise da borra oleosa, com suas faixas de temperatura e temperaturas máximas de intensidade de pico.

Atribuição	Número de onda (cm ⁻¹)	5 °C/min		10 °C /min		20 °C /min	
		T ₀ -T _f (°C)	T _{pico} (°C)	T ₀ -T _f (°C)	T _{pico} (°C)	T ₀ -T _f (°C)	T _{pico} (°C)
Deformação axial de OH	3983-3432	100-900	900	457-501	479	463-541	497
Deformação angular de OH	2016-1282						
Deformação angular de OH	513						
Deformação axial assimétrica (-CH ₃)	2969	415-503	459	435-900	479	452-900	497
Deformação angular por vibração (-CH ₃)	1362						
Deformação axial assimétrica (-CH ₂)	2924						
Deformação axial simétrica (-CH ₂)	2860						
Deformação angular por vibração (-CH ₂)	1465						
Deformação axial de CO ₂	2357-2318	415-900	459 e 669	457-900	490 e 711	452-900	497 e 741
Deformação angular de CO ₂	671						

Os mesmos picos de absorção são observados em todas as amostras para diferentes taxas de aquecimento (Figura 3.7), distintos na intensidade de absorção e na temperatura de reação. Isso sugere que não há mudança no mecanismo de decomposição térmica. A Tabela 3.3 mostra as bandas características atribuídas a cada pico de absorbância, as faixas de temperatura ($T_0 - T_f$) e a temperatura máxima (T_{pico}) do pico de maior intensidade.

Os picos de absorbância observados em comprimentos de onda entre $3983\text{-}3432\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos à deformação axial do grupo OH, evidenciado desde o início do experimento até o final do processo de pirólise para a amostra usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min . Considerando os picos típicos de absorbância para este grupo e o perfil do espectro, pode-se atribuir a formação e liberação de água durante o aquecimento da amostra (CHAN; WANG, 2018). Embora as amostras apresentem perfis de FTIR semelhantes para o aquecimento de OH em taxas de aquecimento de 10 e 20 °C/min , isso só ocorre entre a faixa de 182 e 268 °C , e com menor intensidade.

Na menor taxa de aquecimento (5 °C/min), o processo se apresenta como uma pirólise lenta, onde a taxa de aquecimento lenta maximiza a produção de material carbonáceo sólido e a produção de H_2O (SILAEN; WANG, 2008). Com o aumento da taxa de aquecimento, o hidrogênio contido na amostra tende a formar hidrocarbonetos alifáticos cíclicos ao invés de H_2O . Isso resulta em um gás de pirólise com maior concentração de grupo C-H.

Os picos de absorbância mais altos em números de onda variando de 2357 a 2318 cm^{-1} e em torno de 671 cm^{-1} podem ser associados a substâncias como parafina, naftaleno de alta massa molecular e dióxido de carbono (CO_2), os principais gases na decomposição da borra oleosa (SOKRATES, 2004).

A liberação de CO_2 é identificada na banda de 2357 a 2318 cm^{-1} e pela deformação angular em 671 cm^{-1} . Isso é observado em todas as taxas de aquecimento em temperaturas acima de 400 °C . Para esta banda, a absorbância aumenta com a temperatura até o primeiro pico de 459 °C , depois diminui, apresentando um segundo pico em 679 °C para a menor taxa de aquecimento. O mesmo comportamento é encontrado para 10 e 20 °C/min em temperaturas mais altas, com o primeiro pico em 490 e 497 °C e o segundo em 711 e 768 °C , respectivamente.

A deformação angular por vibração dos grupos metil e metileno ($-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$, respectivamente) são encontradas em menores faixas de número de onda para hidrocarbonetos saturados. Os grupos $-\text{CH}_3$ e $-\text{CH}_2$ apresentam deformação axial simétrica e assimétrica na faixa de 2980 a 2771 cm^{-1} e deformações angulares por vibração na faixa de 1465 a 1362 cm^{-1} .

Esses picos de absorvância nesses comprimentos de onda são típicos de grupos alcanos cíclicos, altamente voláteis em temperaturas acima de 350 °C (SILAEN; WANG, 2008).

A 5 °C/min, os gases liberados apresentaram menor absorvância nos comprimentos de onda associados à deformação axial dos grupos metila e metileno em comparação com os gases liberados a 10 e 20 °C/min. Além disso, as taxas de aquecimento mais altas mostram uma liberação constante dessas bandas de 435 °C a 900 °C, para a taxa de aquecimento mais baixa (5 °C/min) essas espécies de alcano se apresentam apenas na faixa de 415-503 °C.

A Figura 3.7 identifica picos de absorvância de baixa intensidade em torno de 3150 a 3000 cm^{-1} , associados às vibrações de estiramento de grupos alifáticos C-H, como metano (CH_4) (BARNETO et al., 2014). Esses picos de número de onda são mais perceptíveis nos resultados de 10 e 20 °C/min. Infelizmente, o número de onda do grupo OH e a alta intensidade das outras espécies podem dificultar a identificação de outros grupos funcionais. A Figura 3.7 apresenta o espectro do número de onda na temperatura mais alta, onde ocorrem os picos máximos de absorvância (497, 479 e 459 °C, respectivamente).

A Figura 3.8 mostra três picos de da/dt , ocorrendo nas temperaturas de 494, 475 e 463 °C para taxas de aquecimento de 5, 10 e 20 °C/min, respectivamente. Essas temperaturas estão próximas das temperaturas onde ocorrem os picos máximos de absorvância, conforme apresentado na Figura 3.7, mostrando maior intensidade na detecção de gás em pontos de conversão mais altos. Isso é esperado pois quanto maior a taxa de aquecimento, maior será a taxa de liberação de gases da amostra e, portanto, sua concentração aumenta. Conforme mostrado na Figura 3.7, os picos em torno das bandas de 2016 a 1282 cm^{-1} e de 3983 a 3432 cm^{-1} , que estão relacionados às deformações angulares e axiais de OH, são maiores a 5 °C/min e menores para 10 e 20 °C/min.

Adicionando os resultados cinéticos à análise FTIR, é possível observar que o aumento da taxa de aquecimento move os picos de desintegração para temperaturas mais altas, mostrando que maiores taxas de aquecimento em uma determinada temperatura podem causar um atraso térmico durante a pirólise da borra oleosa. Também pode ser observado na Figura 3.7 que a decomposição na menor taxa de aquecimento começa em temperaturas mais baixas, enquanto, de acordo com as Figura 3.7 (b) e (c), a ocorrência de picos começa aproximadamente após 400 °C.

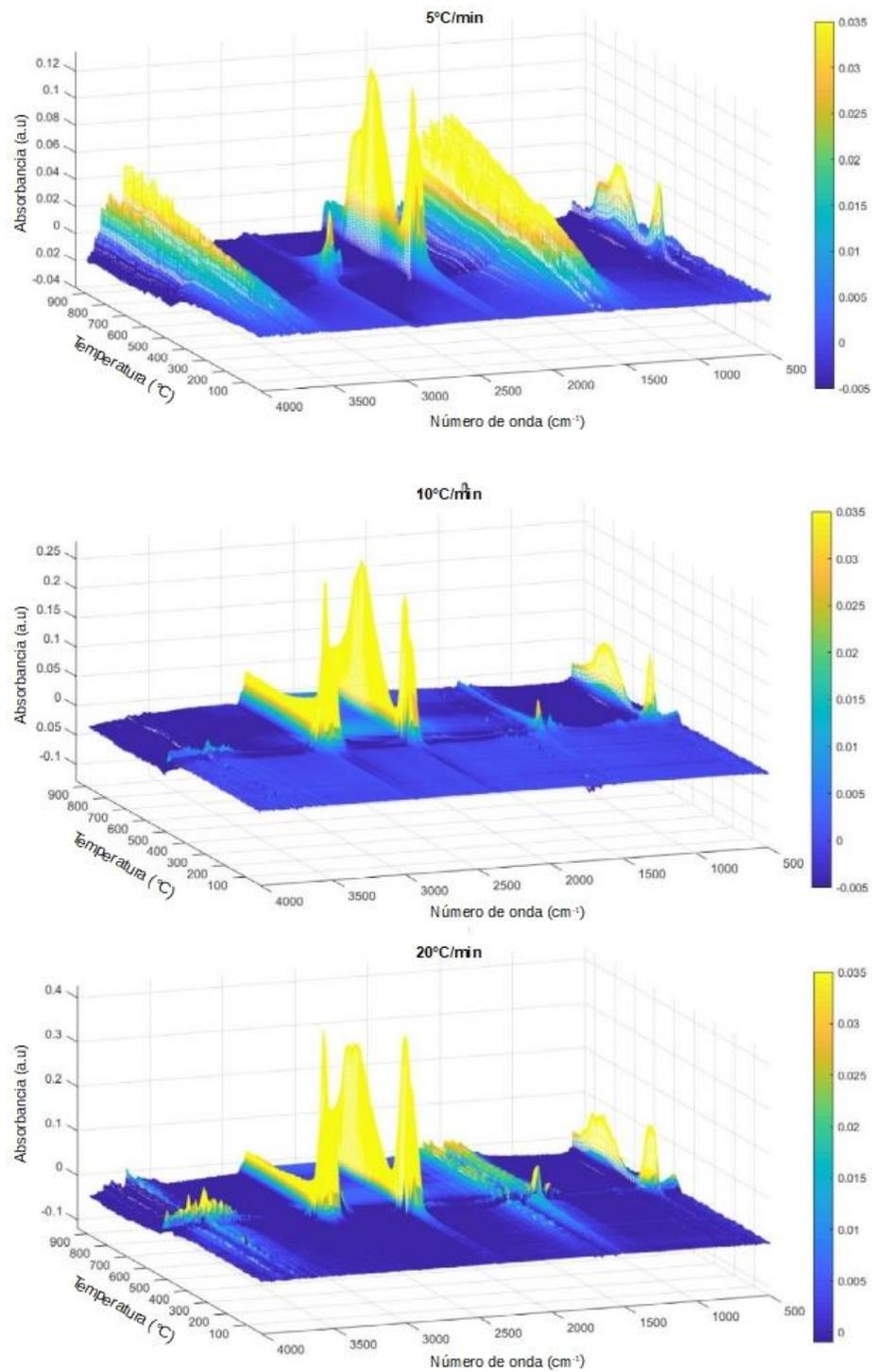


Figura 3.7. Espectro tridimensional de FTIR dos gases resultantes da pirólise da borra oleosa de petróleo a três taxas de aquecimento (5, 10 e 20 °C/min)

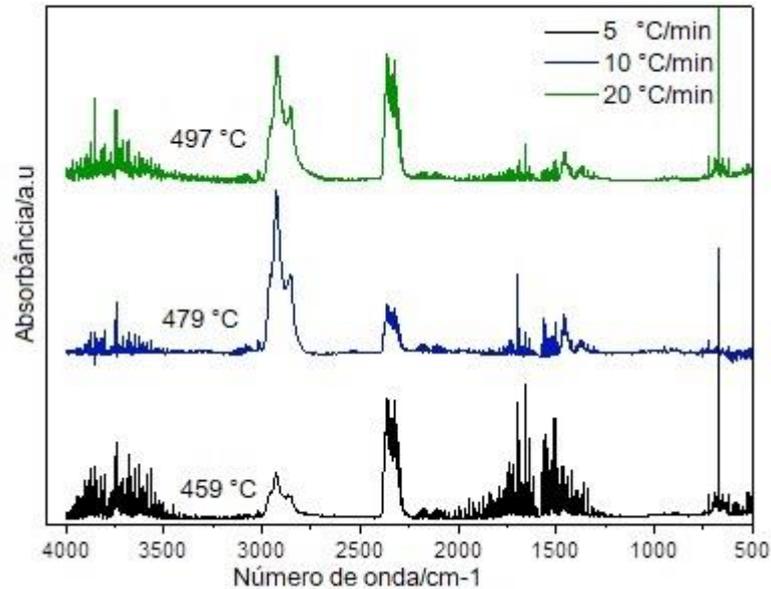


Figura 3.8. Espectro FTIR dos gases formados durante a pirólise da borra oleosa de petróleo nas temperaturas relativas aos picos máximo de absorção.

3.5 Cálculo da Energia de ativação da borra oleosa de petróleo

O modelo de transporte de espécies que será utilizado para a modelagem do gaseificador utiliza a energia de ativação da BO para calcular a energia liberada ou consumida na reação de devolatilização, assim como determinar a velocidade na qual esta reação ocorre, segundo a temperatura interna do reator. Seguindo as diretrizes do ICTAC (VYAZOVKIN et al., 2011), foram usados diferentes métodos para a análise, sendo: o método Kissinger, o método Friedman, o método Ozawa-Flynn-Wall (OFW).

Todos estes métodos utilizam a Equação de Arrhenius (3.2). Sendo k um coeficiente em função da temperatura, que é necessário para o cálculo da taxa de reação Equação 3.3, a qual é calculada pela multiplicação do coeficiente k por uma função da concentração dos reagentes.

$$k = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (3.2)$$

$$\text{taxa} = k \cdot f(\text{concentração de reagentes}) \quad (3.3)$$

Onde: A é o fator pré-exponencial; E_a é a energia de ativação do material; R é a constante universal dos gases; T é a temperatura.

3.5.1 Método Kissinger

Observando a Figura 3.8, é possível identificar três picos diferentes de da/dt para cada taxa de aquecimento e as temperaturas relativas a cada um desses picos. Similar aos resultados de perda de massa, as três curvas apresentam três estágios diferentes, considerando a temperatura de pico de cada curva. Esses estágios variam da temperatura ambiente até 250 °C, de 250 a 400 C e de 400 a 660 °C, respectivamente, para incluir os principais picos de temperatura de cada curva de taxa de aquecimento. A T_m é definida como a temperatura mais alta observada para o valor máximo de da/dt para cada taxa de aquecimento.

O método Kissinger foi aplicado a cada um dos três estágios. Os resultados mostram o processo de devolatilização e degradação da BO, a energia de ativação variando de 22,36 a 50,48 kJ/mol. Considerando o processo como um todo, a energia de ativação principal foi de 50,48 kJ/mol, formada pelas temperaturas relativas aos maiores picos de conversão. Os resultados desse método são apresentados na Figura 3.10. É possível observar uma alta dependência da taxa de aquecimento, principalmente para a taxa de 50 °C/min, que mostra a maior variação quando comparada às outras taxas.

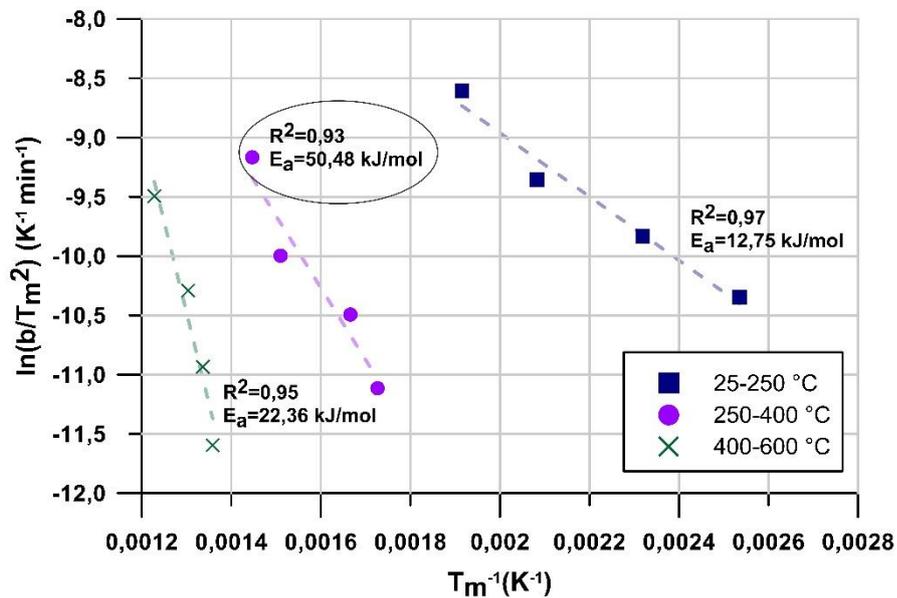


Figura 3.9. Gráfico de $\ln(\beta/T_m^2)$ vs $1/T_m$, utilizando quatro taxas de aquecimento diferentes (5, 10, 20, e 50 °C/min) nos pontos máximos de conversão T_m

3.5.2 Método Friedman (isoconversional diferencial)

O método Friedman pode descrever a relação entre a energia de ativação e o nível de conversão. A principal vantagem deste método é a avaliação da energia de ativação efetiva desconsiderando os mecanismos de reação.

Com base na Equação (3.2), foi desenvolvida a curva de $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ vs $1/T$ (Figura 3.10). A energia de ativação é calculada com base na inclinação de cada curva, formada pela regressão linear a partir dos pontos experimentais. A energia de ativação média foi de 78,33 kJ/mol, e a média do fator pré-exponencial foi de $1.73 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. Entretanto, como pode ser visto na Figura 3.13, a energia de ativação é basicamente constante até atingir o ponto de conversão de 0,6, a partir desse ponto a energia de ativação aumenta significativamente com o aumento da conversão, resultando em duas zonas quando se relaciona a energia de ativação e o nível de conversão do material.

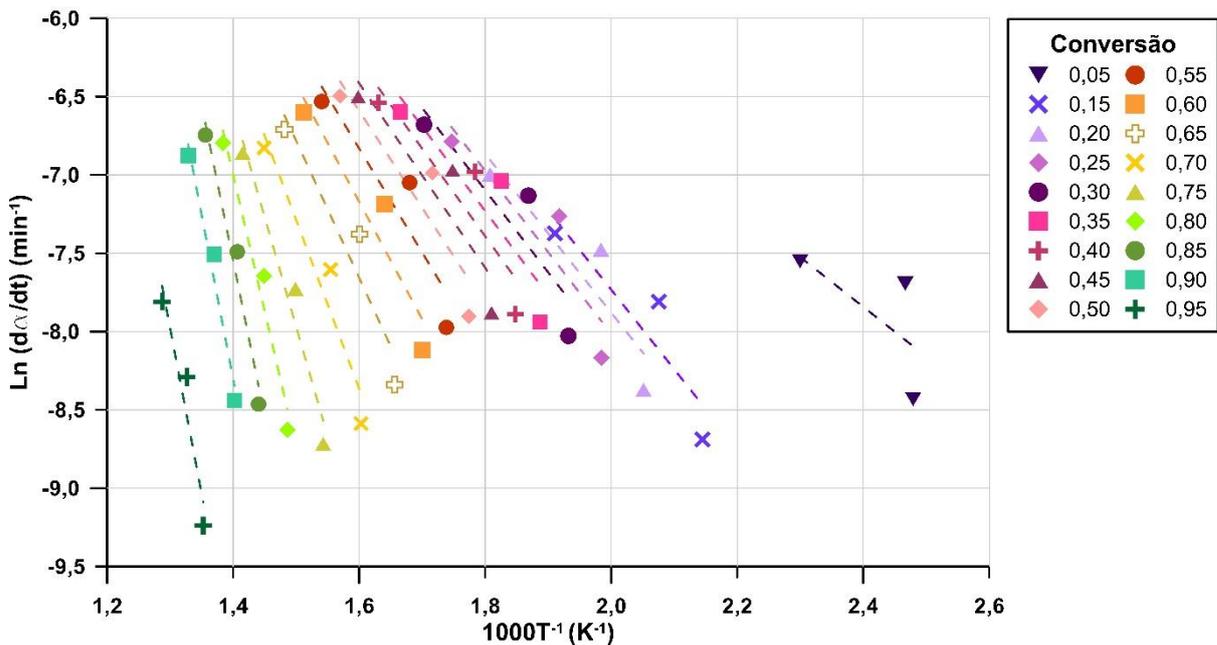


Figura 3.10. Gráfico logarítmico $d\alpha/dt$ vs. inverso da temperatura para quatro taxas de aquecimento usando o método Friedman

3.5.3 Método Ozawa-Flynn-Wall (OFW)

Para a análise da dependência da energia de ativação no nível de conversão do material, um método integral isoconversional foi aplicado, seguindo os dados obtidos no TGA. A Figura 3.11 mostra as curvas de regressão formadas pelo logaritmo da taxa de aquecimento pelo inverso da

temperatura para pontos de conversão variando de 0,05 a 0,95, com um passo de 0,05. A energia de ativação foi obtida pela inclinação das curvas apresentadas.

Considerando o processo, a energia de ativação média foi de 67,42 kJ/mol, com um fator pré-exponencial médio de $3.14 \times 10^8 \text{ min}^{-1}$. Assim como visto nos resultados do método Friedman, quando se plota a energia de ativação em função da taxa de conversão os resultados se apresentam na ordem de 50 kJ/kmol e estáveis na faixa de 0,05 a 0,6 de conversão, com um rápido aumento na faixa de 0,6 a 0,95. Este comportamento pode ser observado na Figura 3.12, indicando um processo com múltiplas etapas.

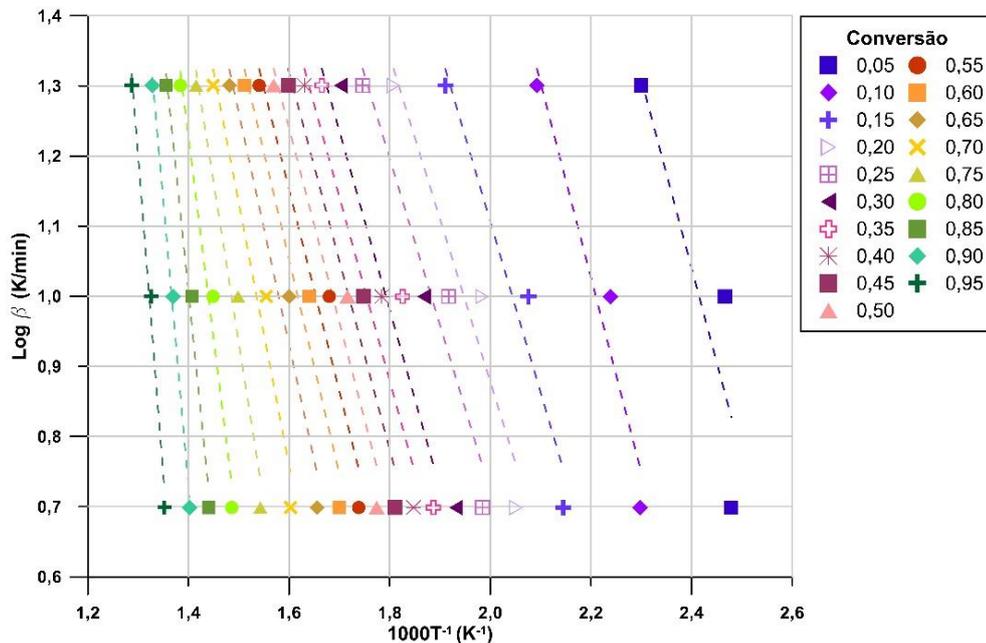


Figura 3.11. Logaritmo da taxa de aquecimento vs. inverso da temperatura para diferentes pontos de conversão

3.5.4 Resultados da análise cinética

A energia de ativação obtida utilizando os três métodos pode ser observada na Figura 3.12. Como dito anteriormente, os métodos isoconversionais (OFW e Friedman) apresentam um comportamento similar da variação da energia de ativação com o aumento do nível de conversão. No início do processo, a energia de ativação é mais baixa, com uma menor variação, até a conversão atingir 0,6.

Com base neste comportamento, o processo foi dividido em dois estágios. Um estágio inicial (Estágio I), formado pela faixa de conversão de 0,05 a 0,6, e um segundo estágio (Estágio II) que compreende a faixa de conversão acima de 0,65. Considerando esta divisão, o Estágio I

apresenta $E_a=44.10$ kJ/mol e $A=1.95 \times 10^5$ min⁻¹; $E_a=45.83$ kJ/mol e $A=1.05 \times 10^{-3}$ min⁻¹, para os métodos OFW e Friedman, respectivamente. O resultado do método Kissinger se aproxima dos valores encontrados para o Estágio I, sendo muito próximo dos resultados dos métodos OFW e Friedman para 0,5 de conversão, com variação máxima de 2%, sendo a menor variação de E_a entre os três métodos. No Estágio II, o método OFW apresenta uma média de $E_a=107.38$ kJ/mol e $A=7.93 \times 10^{13}$ min⁻¹, enquanto o método Friedman apresenta em média $E_a=134.04$ kJ/mol e $A=2.91 \times 10^{-3}$ min⁻¹.

Há uma grande coesão entre os resultados de E_a para a faixa de conversão de 0,1 a 0,5, com uma variação máxima de 10%. Após 0,5 de conversão há uma maior variação dos resultados, atingindo 30% e voltando a 5% no ponto de 0,95 de conversão. De $\alpha=0,1$ a 0,6, a E_a é menor, o que significa que a energia necessária para iniciar o processo e as reações é menor. Na segunda etapa a energia de ativação aumenta, entretanto, o fator pré-exponencial também aumenta, indicando que apesar de ser necessária uma maior quantidade de energia para iniciar as reações, as mesmas acontecem com maior velocidade, pois a velocidade de reação é diretamente proporcional ao fator pré-exponencial.

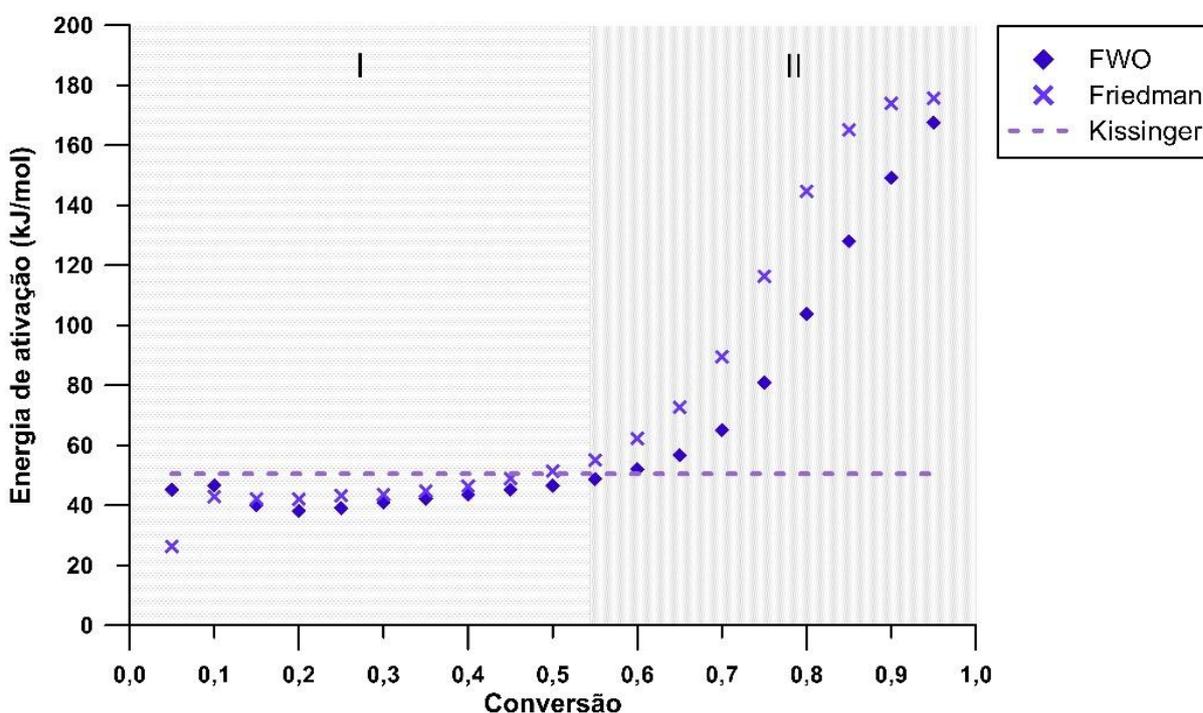


Figura 3.12. Resultados da energia de ativação segundo o aumento da conversão

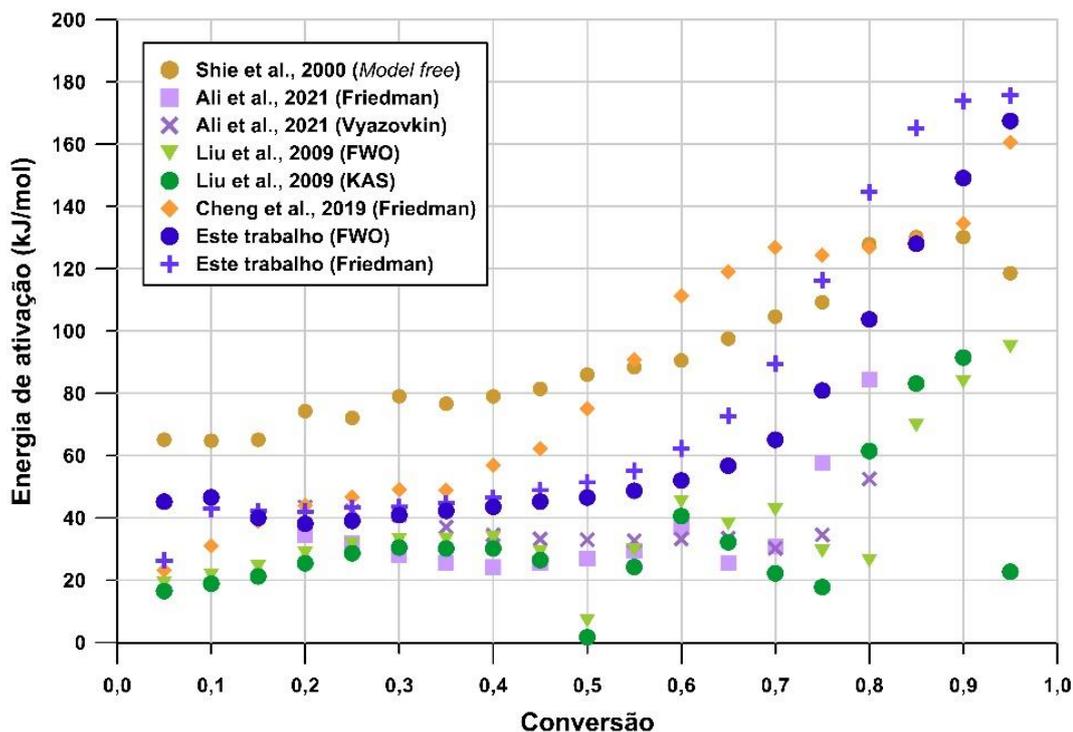


Figura 3.13. Distribuição da energia de ativação por conversão segundo dados da literatura, comparado a este trabalho.

A Figura 3.14 apresenta a energia de ativação aparente da BO segundo diferentes autores e com o resultado obtido neste trabalho. Pode se observar que ainda que a composição da borra oleosa varie, em geral, a energia de ativação segue um padrão similar em referência aos níveis de conversão, com uma menor variação até a conversão de 0,6 e aumentando a partir desse ponto. Este comportamento é consistente com a decomposição térmica de combustíveis fósseis, polímeros, e outros materiais orgânicos complexos devido à refratividade do material aumentar.

Observando a Figura 3.13, segundo os métodos isoconversionais (*model-free*), o mecanismo de degradação térmica muda, então a degradação da BO pode ser descrita como uma reação de múltiplas etapas. Entretanto, a ocorrência de um processo de múltiplas etapas não invalida a aplicação do princípio isoconversional. Apesar de baseado em um processo de uma etapa, o método ainda se aplica a uma análise particionada, na qual cada etapa é associada com uma certa faixa de conversão. Então, um processo de múltiplas etapas se torna múltiplos processos de uma única etapa. As dependências de E_a analisada pelo método isoconversional permitem a análise do mecanismo de reação e cinética do processo assim como projeções da cinética.

Também é possível descrever o processo de pirólise como um processo de duas etapas. No estágio inicial, entre 25 e 400 °C, toda a umidade e compostos voláteis leves são liberados e a

energia de ativação em geral é mais baixa, na faixa de 42.94 a 62.35 kJ/mol. O segundo estágio acontece entre 400 a 900°C, no qual a energia de ativação aumenta rapidamente (de 62.35 a 175.77 kJ/mol) e os principais compostos liberados são hidrocarbonetos cíclicos alifáticos e dióxido de carbono.

3.6 Gaseificador e parâmetros iniciais de gaseificação

Para a definição de geometria e condições de operação do gaseificador, este trabalho tomou como base o gaseificador de leito fluidizado borbulhante desenvolvido no Projeto Petrobrás proc. n° 2015/00072-7 e n° 23088.019628/2016-37. Na Figura 3.14 pode ser observado um esquema do gaseificador à direita e uma foto do gaseificador construído (à esquerda).

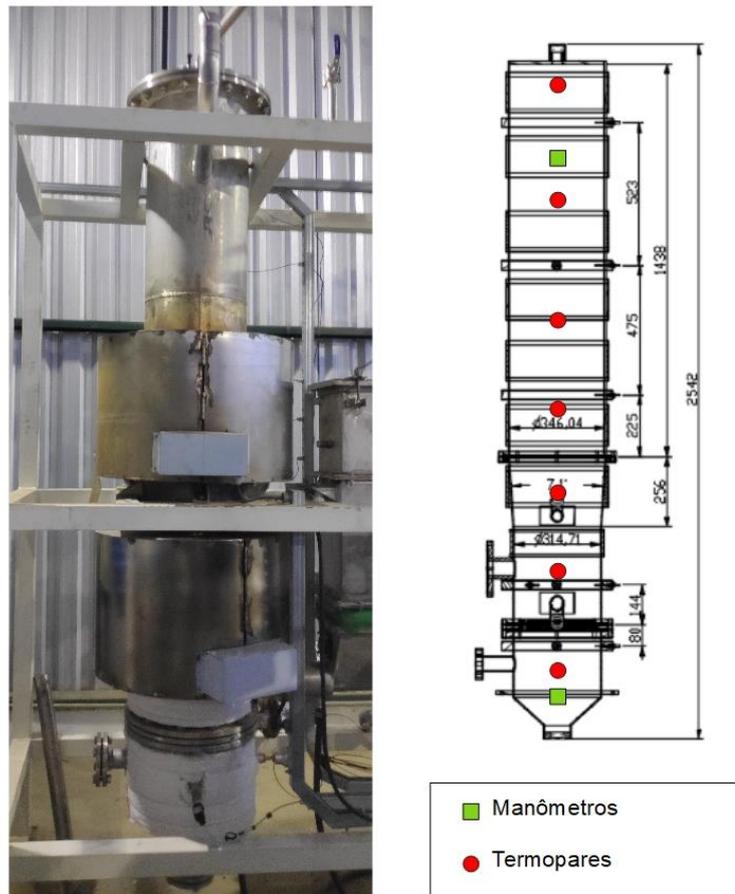


Figura 3.14. Gaseificador de leito fluidizado borbulhante (esquerda) e desenho do projeto do gaseificador com os pontos de tomada de pressão e temperatura aproximadas (direita)

O sistema é composto por um reator de 0,32 m de diâmetro interno e 0,36 m de altura na região do leito, o diâmetro aumenta para 0,37 m após a seção cônica, que tem altura de 0,26

cm. A partir deste ponto se inicia a região de *freeboard*, com 1,48 m de altura, atingindo a altura total interna de 2,1 m. Construído em aço inox AISI 316 de 3/16” de espessura, conta com isolamento no exterior, composto por uma manta de fibra cerâmica de 128 kg/m³ de massa específica e condutividade térmica de 0,05 a 0,27 W/m°C para temperaturas de 204 a 1093 °C. São utilizadas resistências elétricas, para o aquecimento do leito e inicialização do processo.

Foram feitos testes iniciais no gaseificador para a avaliação da vazão e queda de pressão no gaseificador. A vazão de ar dentro do gaseificador foi identificada em uma faixa entre 25 e 54 m³/h, faixa onde era possível observar a fluidização do leito com ar aquecido. Dessa forma, para a realização das simulações foi considerada uma vazão de borra de 36 kg/h, para que, considerando a faixa de vazões de ar do gaseificador, sejam obtidas razões de equivalência entre 0,2 a 0,4.

Baseado na composição elementar e imediata da borra oleosa em base de trabalho foi calculada a quantidade de oxigênio estequiométrica para a queima do material a partir da equação (3.4). Chegando a 1,07 kg_{ar}/kg_{comb} de oxigênio e, considerando a concentração mássica de oxigênio no ar de 23%, 4,63 kg_{ar}/kg_{comb} de ar nas condições estequiométricas.

$$m_{O_{2est}} = 32 \cdot \left(\frac{[C]}{12} + \frac{[H]}{4} + \frac{[S]}{32} - \frac{[O]}{32} \right) \frac{kg_{ar}}{kg_{comb}} \quad (3.4)$$

Dessa forma, o cálculo da vazão de ar para uma razão de equivalência de 0,2 a 0,4 com variação de 0,05 pode ser observada na Tabela 3.4. Estes dados foram utilizados como condição de contorno para a realização das simulações da gaseificação de borra oleosa de petróleo.

Tabela 3.4. Vazões de borra de petróleo.

Gaseificação utilizando ar como agente oxidante					
Razão de equivalência	0,20	0,25	0,30	0,35	0,40
Vazão ar (kg/h)	31,51	39,39	47,26	55,14	63,02

4 Modelagem computacional

Neste capítulo será apresentada a metodologia utilizada para o desenvolvimento do modelo de gaseificação utilizando borra de petróleo como combustível, apresentando inicialmente a construção da geometria e da malha do gaseificador, dados da caracterização da borra de petróleo utilizados, esquema do gaseificador para a realização dos testes experimentais e configurações do modelo para a realização das simulações.

Para o desenvolvimento do modelo foi utilizado o pacote comercial de softwares da ANSYS®, sendo a geometria desenvolvida no ANSYS Design Modeler®, a malha gerada no ANSYS Mesh® foi exportada diretamente para o software ANSYS Fluent® para o desenvolvimento do modelo e realização das simulações numéricas. Todo esse processo foi realizado dentro da estação de trabalho ANSYS Workbench®.

4.1 Desenvolvimento da malha

A geometria base para a construção do modelo foi definida a partir do gaseificador utilizado no Projeto Petrobras “Estudo experimental da gaseificação de biomassa em gaseificador de bancada de leito fluidizado borbulhante” (proc. nº 2015/00072-7 e nº 23088.019628/2016-37), com modificações para a simplificação do modelo. No modelo foi feita uma simplificação na introdução da borra oleosa, sendo a entrada na parte inferior, como pode ser observado na Figura 4.1. A geometria considerada é um corte transversal do gaseificador, sem variação do diâmetro, inicialmente com um metro de altura.

Com base na geometria do gaseificador foi desenvolvida uma malha estruturada. Este tipo de malha tem os pontos de cada célula elementar facilmente endereçados em duas (i,j) ou três dimensões (i,j,k). Dessa forma a conectividade destas células é direta, uma vez que duas células adjacentes tem os índices sequenciais e as arestas das células se unem formando uma linha única do ponto inicial até o ponto final da geometria. Como a geometria adotada é relativamente comum, sendo basicamente o corte vertical de um cilindro com um aumento de diâmetro, este tipo de malha é adequada e torna a programação mais simples, assim como reduz o tempo computacional, uma vez que sua estrutura facilita o gerenciamento de dados (TU *et al.*, 2018).

Uma das melhores formas de uso da malha estruturada é a utilização do método de blocos para a construção da malha, este método divide o domínio estudado em blocos adjacentes,

facilitando a adaptação da malha em comparação à construção com apenas um bloco (TU *et al.*, 2018).

Para o cálculo da largura do elemento deve-se considerar principalmente a influência da parede do gaseificador no escoamento, visto que se trata basicamente de um escoamento interno em um tubo. A região central do cilindro, onde o fluxo está mais distante da parede, é controlada basicamente por forças inerciais, podendo-se desconsiderar as forças viscosas. Entretanto, na região adjacente à parede a velocidade do fluxo é igual a zero, formando uma zona que já não depende dos parâmetros de fluxo livre, mas é influenciada pelos efeitos viscosos, chamada camada limite.

Para a análise do escoamento em CFD é necessária a construção da malha com elementos de dimensões suficientes para representar o escoamento dentro da camada limite e na subcamada viscosa. A determinação do tamanho de elemento próximo à parede é uma função da densidade e viscosidade do fluido, velocidade e largura da seção do escoamento, e também do Y^+ , que representa uma distância normalizada do escoamento até a parede, definido pela Lei de Parede (Equação 4.1). A subcamada viscosa é fina, equivalente a Y^+ menor que cinco (VERSTEEG e MALALASEKERA, 2007).

$$f(Y^+) = \frac{U}{u_z} = f\left(\frac{\rho u_z y}{\mu}\right) \quad (4.1)$$

Onde: U é a velocidade do escoamento, u_z é a velocidade de fricção, y é a distância da parede, μ é a viscosidade do fluido, ρ é a massa específica do fluido.

Para o cálculo e construção da malha considerou-se o ar como fluido, passando pelo gaseificador de 0,32 m de diâmetro interno com velocidade de 0,36 m/s e Y^+ igual a cinco. A largura do elemento foi de 3,5 mm, dessa forma a malha foi definida com elementos de espessura de aproximadamente 3,3 mm próximo a parede, com pequeno aumento em direção ao centro. A partir da dimensão do mínimo elemento, próximo à parede, a malha foi gerada de forma a manter os elementos o mais uniforme possível.

Assim, a malha utilizada é composta por 52224 elementos hexaédricos e 104984 faces, a qualidade ortogonal da malha é de aproximadamente 99,85%.

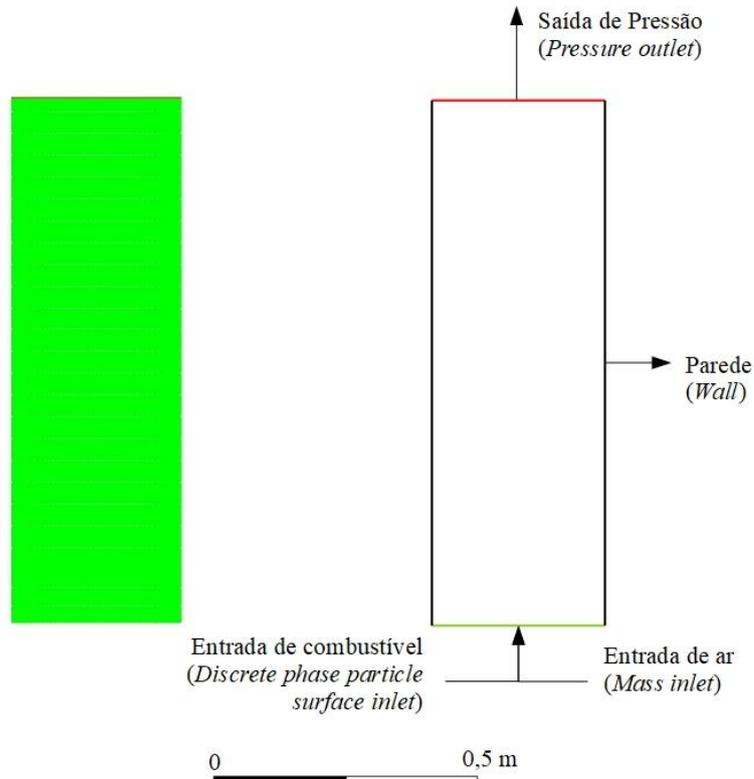


Figura 4.1. Malha e geometria definidas para o desenvolvimento do modelo com as condições de contorno do modelo.

4.1.1 Teste de convergência de malha (GCI)

Para a verificação da representatividade da malha foi calculado o Índice de Convergência de Malha (*Grid Convergence Index* – GCI). A partir deste índice é possível definir se a malha é refinada o suficiente para representar o caso proposto, sendo calculado a partir de diferentes simulações do mesmo modelo, aumentando o refinamento da malha a cada simulação.

São utilizadas duas ou mais malhas para comparação, sendo que a taxa de refinamento entre as malhas deve ser maior ou igual a 1,1 para garantir que o erro de discretização possa ser diferenciado de outras fontes de erro (ANDERSON et al., 2021). Com o aumento do refinamento da malha, ou redução do tamanho de elemento, os erros de discretização espacial são reduzidos, se aproximando de zero. Neste caso foram utilizadas inicialmente três malhas, apenas para a observação de um escoamento simples ao longo do reator. As malhas podem ser

observadas na Figura 4.2, sendo a malha intermediária ou de referência (REF) a utilizada nas simulações, a malha à esquerda é mais grosseira (GR) e da direita mais refinada (FN).

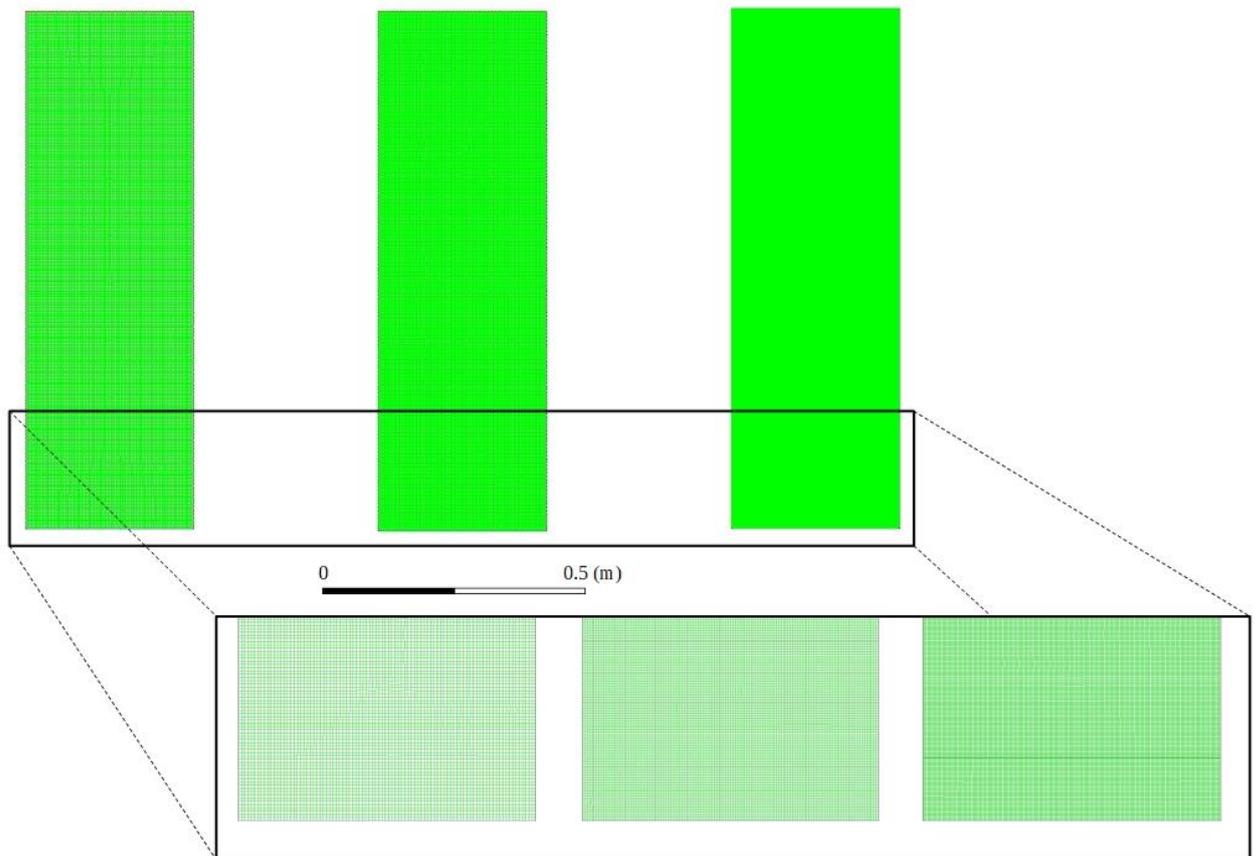


Figura 4.2. Três malhas desenvolvidas para o estudo de convergência de malha, com a malha menos refinada à esquerda e a malha mais refinada à direita.

As simulações foram realizadas com o modelo k-epsilon *realizable* e com a equação de energia para observação do escoamento de ar a 300 °C e 0,5 m/s ao longo do reator, parâmetros de entrada de agente de gaseificação considerados no projeto. Após a convergência do modelo os dados de velocidade foram observados no centro do reator, na região inferior. Os dados das malhas assim como os resultados das simulações são apresentados na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**, com o cálculo do GCI. Como pode ser observado o índice final foi igual a 1,02, como este número está próximo de 1 é possível afirmar que a malha de referência está refinada o suficiente para este caso.

Tabela 4.1. Dados das malhas e resultados do GCI

	Elementos	Taxa de Refinamento	Velocidade média [m/s]	GCI [%]
GR	51880	-	0,5018	-
REF	102928	3,92	0,5098	2,018
FN	205639	4,04	0,5099	0,0279
Índice				1,02

4.2 Desenvolvimento do modelo

O modelo foi desenvolvido utilizando o código comercial ANSYS Fluent[®], considerando o modelo de gaseificação como um modelo de combustão sem pré-mistura, com razão de equivalência abaixo da razão estequiométrica. O modelo cinético considera parâmetros como temperatura, pressão, concentração de reagente, energia de ativação e fator pré-exponencial de cada reação para a determinação das velocidades de reação e cálculo da concentração de cada elemento no reator.

O combustível e o agente de gaseificação são inseridos na entrada (parte inferior) do gaseificador, de forma que a mistura é feita dentro do reator devido à turbulência. O modelo considera uma fase contínua, constituída pelos gases, e uma fase discreta, constituída pelas partículas combustíveis que são introduzidas no gaseificador.

Para a modelagem da turbulência foi utilizado o modelo k - ε *realizable*, considerando a conservação de energia e quantidade de movimento. Este modelo é a derivação das duas equações de propriedades de turbulência em duas equações de transporte. As propriedades foram a energia cinética turbulência (k) e a taxa de dissipação da energia cinética turbulenta (ε). Este é um modelo utilizado para escoamentos turbulentos, que tem convergência mais rápida, com uma boa predição para vários tipos de fluxos turbulentos.

Também foi considerada a conservação da quantidade de energia e foi utilizado o modelo de radiação por ordenadas discretas, que permite o cálculo da radiação entre uma fase discreta e uma fase contínua, de forma que pode ser considerada a interação entre as fases.

Para a descrição do processo de combustão foi selecionado o modelo de transporte de espécies de dissipação por vórtices/taxa finita. Este é um dos modelos que simula de forma mais fidedigna o processo de gaseificação/combustão, devido a conter as várias etapas que o combustível passa durante a gaseificação, que são a secagem, devolatilização e queima do carbono fixo (GAO et al., 2019). A introdução de combustível foi feita como partículas combustíveis, com composição definida a partir da composição elementar e imediata do material. Estas fases são explicadas em maiores detalhes nos próximos itens.

4.2.1 Fase contínua

A fase contínua é uma mistura de gases, incluindo voláteis, O_2 , N_2 , H_2 , CO , CH_4 , CO_2 , SO_2 , H_2O e alcatrão (*tar*). Para esta fase é resolvida a equação da continuidade, assim como a equação da conservação de massa para cada uma das espécies, com exceção do N_2 que é calculado por diferença. O gaseificador opera à pressão constante, considerado que opera à pressão atmosférica, sendo que a massa específica dos gases varia em função apenas da temperatura, considerados como gases ideais incompressíveis. Como apontado anteriormente, para a descrição desta fase foi utilizado o modelo de transporte de espécies de dissipação por vórtices/taxa finita.

O modelo de dissipação por vórtices utiliza a taxa média de reação, considerando que as reações químicas são rápidas e limitadas apenas pela mistura do material. Este tipo de modelo oferece uma boa previsão da composição dos produtos de reações químicas e pode ser adotado em vários casos onde a mistura não sofre grande influência cinética, onde a velocidade de reação é muito alta ou em condições em que o processo atinge uma condição permanente, mais próxima do equilíbrio químico. Este tipo de modelo representa melhor reações homogêneas, não sendo muito adequado para regiões cineticamente controladas como em regiões próximas à chama, ou regiões de ignição, dessa forma é necessária uma abordagem diferenciada para estas regiões (TOPOROV, 2014). Para a representação das reações de gaseificação heterogêneas, foi introduzido o modelo de taxa finita, que se baseia na equação de Arrhenius para o cálculo da taxa de reação. Este modelo cinético é indicado para escoamentos com ignição, chamas, variação de combustível e combustão de várias espécies (YANG et al., 2019). No caso do modelo integrado apresentado pelo ANSYS Fluent®, a taxa de reação é calculada utilizando ambos os modelos, sendo utilizada a menor entre as duas (ANSYS, 2017).

4.2.2 Fase discreta

A fase discreta é composta por uma partícula combustível, criada a partir da composição elementar e da composição imediata do material. Esta partícula é introduzida no gaseificador a partir de uma injeção de superfície, pelo Modelo de Fase Discreta (DPM), onde foi definido que a partícula interage com a fase contínua, com seu ponto de ebulição sendo dependente da pressão, além da temperatura.

Para a descrição da combustão, foi utilizado o modelo de múltiplas reações de superfície, onde a fração combustível da partícula passa a ser uma espécie de superfície de partícula que constitui a massa reativa de carvão (*char*) na mesma, portanto se a espécie de superfície de partícula é consumida, o carvão da partícula é consumido. Esse modelo permite que reações heterogêneas sejam introduzidas, utilizando a espécie de superfície de partícula como reagente. Também foi utilizado o modelo de combustão úmida, que considera a liberação de umidade da partícula para a fase contínua.

Desta forma, em relação à fase discreta, são introduzidas reações de devolatilização da partícula, assim como reações de superfície de partícula, que consideram a transformação do carbono fixo encontrado na partícula em espécies como CO, CH₄ e CO₂.

A decomposição de uma partícula combustível dentro do modelo é controlada por quatro leis dentro do código ANSYS Fluent[®]: a lei de aquecimento/resfriamento (Lei 1/Lei 6), a lei de devolatilização (Lei 4) e a lei de superfície (Lei 5). Como pode ser observado no esquema apresentado na Figura 4.3, a decomposição se inicia com o aquecimento gradual da partícula, passando da temperatura de entrada até chegar à temperatura de vaporização da BO, durante este aquecimento a partícula perde massa referente à sua umidade, que passa a ser liberada na forma de vapor de água.

Quando a partícula atinge a temperatura de vaporização, a parte volátil do material passa a ser liberada e se inicia a interação dos voláteis com a fase gasosa, ou seja, é iniciada a devolatilização do material, que tem seu fim quando toda a massa de voláteis é perdida e a massa restante da partícula se resume à soma do carbono fixo e das cinzas. Neste ponto a lei de devolatilização não atua sobre a partícula e passa a governar a lei de superfície, iniciando o desenvolvimento das reações heterogêneas, que acontecem entre o carbono fixo e o meio gasoso, até que toda a fração não volátil seja consumida, restando apenas cinzas. Neste ponto, onde não há material reativo, a temperatura das cinzas volta a ser controlada pela lei de aquecimento/resfriamento, dependendo da temperatura do meio. A descrição matemática destes modelos pode ser observada no ANEXO A.

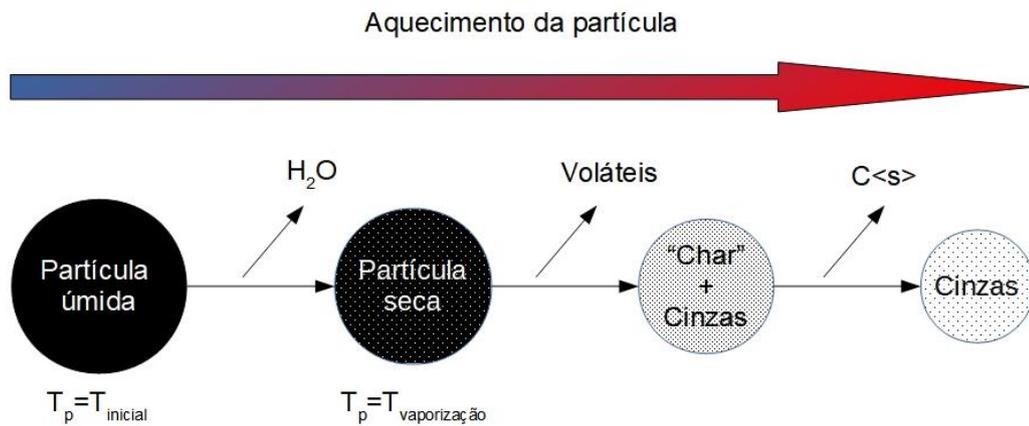


Figura 4.3. Esquema da decomposição de partícula seguindo o modelo.

Para quantidades baixas e médias de sólidos (fração volumétrica de sólidos menor que 10%), o espaço entre as partículas é alto, então a interação entre partículas pode ser negligenciada, devido à menor probabilidade de colisão e interação entre as mesmas. (ARIYARATNE et al., 2016). Dessa forma o modelo de fase discreta (DPM) foi utilizado para a modelagem do comportamento das partículas dentro do gaseificador, utilizando o método de distribuição Rosin-Rammler. Neste método de distribuição é estabelecida uma faixa de diâmetros para as partículas, assim como um diâmetro médio, definida pelo usuário.

4.2.3 Configurações do modelo e métodos de solução

Neste foi utilizado um método de solução bidimensional para a solução de um conjunto de equações regentes das fases sólida e gasosa. Equações RANS para massa, momento, turbulência, energia e conservação de espécies foram resolvidas segundo o método Euleriano para a fase gasosa. As gotículas de borra, consideradas como partículas combustíveis, foram monitoradas com o método Euleriano-Lagrangiano utilizando o modelo de fase discreta.

O leito de material inerte não foi introduzido no modelo, assim como descrito por P et al. (2023), as partículas sólidas introduzidas no leito são autossuficientes para a fluidização. A alta quantidade de partículas contidas no leito levaria a uma grande exigência computacional, elevando ainda mais o tempo necessário de cada simulação. Assim considerou-se a entrada de combustível e de ar pelo mesmo local e não foi considerada a interação entre as partículas, devido à relativamente baixa quantidade de partículas, reduzindo a influência entre partículas devido à menor probabilidade de colisão.

As equações foram resolvidas pelo método baseado em pressão (*pressure-based solver*), em regime permanente. Devido às altas temperaturas e às baixas velocidades dentro do reator é recomendável utilizar o método de acoplamento de pressão e velocidade, considerando dessa forma a influência da pressão e temperatura na velocidade das fases. As reações homogêneas e heterogêneas de gaseificação introduzidas no modelo podem ser encontradas na Tabela 4.2. Na Tabela 4.3 foi feito um resumo geral dos modelos e métodos de solução utilizados neste trabalho.

Tabela 4.2. Reações utilizadas no modelo

	Fator Pré-exponencial	Energia de ativação (J/kmol)	N1	N2	N3
Reações Homogêneas					
[1] $CO + 0,5O_2 \rightarrow CO_2$	$2,239 \cdot 10^{12}$	$1,7 * 10^8$	1	0,25	0.5 (H_2O)
[2] $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$	$2,35 \cdot 10^{10}$	$2,88 * 10^8$	0,5	1	-
[3] $CH_4 + H_2O \rightarrow CO + 3H_2$	$5,922 \cdot 10^8$	$2,09 * 10^8$	0,5	1	-
[4] $H_2 + 0,5O_2 \rightarrow H_2O$	$9,87 \cdot 10^8$	$3,1 * 10^7$	1	1	-
[4] $H_2O \rightarrow H_2 + 0,5O_2$	$2,06 \cdot 10^8$	$2,278 * 10^8$	1	-	-
[1] $CH_4 + 1,5O_2 \rightarrow CO + 2H_2O$	$5,12 \cdot 10^{11}$	$2 * 10^8$	0,7	0,8	-
[4] $CO + H_2O \rightarrow CH_4 + O_2$	$2,35 \cdot 10^{10}$	$2,88 * 10^8$	1	1	-
[4] $CO_2 + H_2 \rightarrow CO + H_2O$	$1,79 \cdot 10^{12}$	$3,26 * 10^8$	1	0,5	-
[4] $Tar + CO_2 \rightarrow 2CO$	2240	93900	1	1	-
Reações Heterogêneas					
[5] $C + 0,5O_2 \rightarrow CO$	300	$1,3 * 10^8$	0,65	-	-
[5] $C + O_2 \rightarrow CO_2$	2224	$2,2 * 10^8$	0,6		
[5] $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$	42,5	$1,42 * 10^8$	0,4	-	-
[5] $C + 2H_2 \rightarrow CH_4$	1,62	$1,5 * 10^8$	1		

Fonte: 1. Westbrook & Dryer (1981) 2. Bustamante *et al.*(2005) 3. Hou & Hughes (2001) 4. ANSYS (2013) 5. Wu *et al.*(2010)

Tabela 4.3. Resumo dos modelos e métodos de solução utilizados

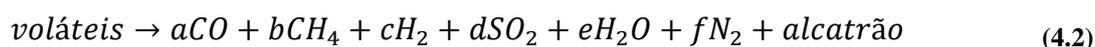
Modelos	
Turbulência k-ε <i>Realizable</i> Equação da energia Radiação por Ordenadas discretas	
Modelo de transporte de espécies	<i>Finite rate/eddy-dissipation</i> Reações volumétricas e de parede Partícula combustível Modelo de reações múltiplas de superfície
Modelo de fase discreta	Injeção de superfície
	Método de distribuição Rosin-Rammler
	Interação partícula-radiação
	Ebulição dependente de pressão
	Modelo de combustão úmida
Métodos de solução	
Acoplamento pressão-velocidade	Acoplado
Formulação	Implícita
Espacial	2D
Gradiente	<i>Least square cell based</i>
Regime	Pseudo-transiente
Pressão	Segunda Ordem
Momento	Segunda Ordem <i>Upwind</i>
Energia cinética turbulenta	Segunda Ordem <i>Upwind</i>
Taxa de dissipação turbulenta	Segunda Ordem <i>Upwind</i>
Espécies	Segunda Ordem <i>Upwind</i>
Energia	Segunda Ordem <i>Upwind</i>
Ordenadas discretas	Segunda Ordem <i>Upwind</i>
Dados de cálculo	
Fator de escala de tempo	0,001
Interações	10000

4.2.4 Desenvolvimento do processo de devolatilização

Uma das principais reações na modelagem da gaseificação é a reação de devolatilização, para a previsão da composição do gás resultante. A decomposição dos voláteis é um processo complexo que envolve um grande número de produtos gasosos que são liberados na decomposição de um combustível. Este processo se inicia a temperaturas mais baixas (entre 100 e 300 °C) e pode ocorrer até altas temperaturas (de 800 a 900 °C). A devolatilização varia de acordo com o combustível, dependendo da taxa de aquecimento, da pressão, da temperatura inicial e final, do tamanho de partícula e do tempo de retenção partícula (BASU, 2013a).

Como não foi possível realizar testes experimentais para a determinação da concentração dos gases de saída da devolatilização do material, é necessário um modelo para a determinação dos coeficientes estequiométricos da reação de devolatilização. Como o modelo padrão do ANSYS Fluent® é um modelo primariamente de combustão, as espécies produto consideradas no balanço da reação de devolatilização são apenas CO, CO₂ e H₂O, dessa forma é necessária uma modificação para a introdução das espécies referentes à gaseificação.

Nakod *et al.* (2013) desenvolveu e validou um modelo de decomposição de voláteis. Neste modelo, diferentemente do método padrão do ANSYS Fluent®, são incluídas espécies referentes à gaseificação, sendo resultantes da devolatilização as espécies: CO, CO₂, H₂O, CH₄, H₂ e H₂S. Com base no trabalho desenvolvido por Nakod *et al.* (2013), foi desenvolvida uma metodologia de cálculo para a definição da reação de devolatilização. No presente trabalho as espécies resultantes da reação de devolatilização foram: CO, CO₂, H₂O, CH₄, H₂ e SO₂ e alcatrão. Assim, como pode ser observado na equação (4.2), tem-se:



Onde: a, b, c, d, e, f são os coeficientes estequiométricos da reação.

O cálculo dos coeficientes estequiométricos da reação de devolatilização foi realizado segundo o fluxograma apresentado na Figura 4.4. O cálculo é iniciado com a definição da composição elementar e imediata do material em base seca e sem cinzas. É calculada a composição elementar da fração combustível do material, ou seja, voláteis mais carbono fixo. Da fração combustível é obtida a fração mássica de cada elemento (C, H, N, S e O) a partir de sua massa molar, sendo o carbono da fração volátil calculado como o carbono total menos o carbono fixo. Inicialmente assumiu-se que 90 % do oxigênio contido nos voláteis dá origem a CO e todo o enxofre forma SO₂.

Após a determinação da composição dos voláteis é feito o cálculo do coeficiente estequiométrico, com base na divisão da massa final relativa pela massa molar de cada uma das espécies. Este cálculo foi feito para a determinação dos coeficientes estequiométricos da reação de devolatilização, os dados cinéticos desta reação foram determinados no item 3.5.

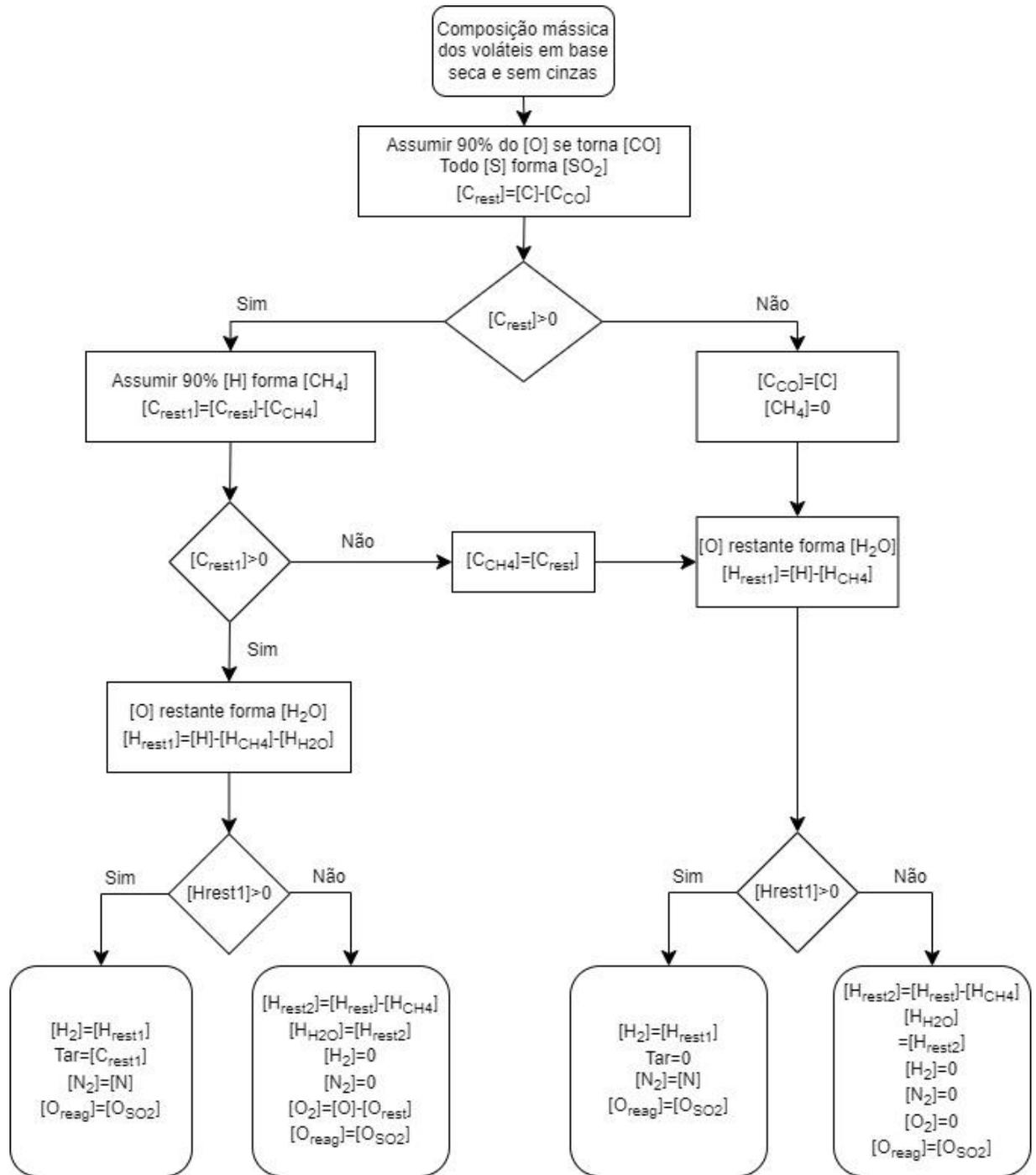


Figura 4.4. Fluxograma de determinação dos coeficientes estequiométricos da reação de devolatilização (Modificado de NAKOD et al., 2013)

5 Resultados do modelo de gaseificação de borra oleosa

Nesta seção são apresentados os resultados das simulações do modelo de gaseificação desenvolvido para a gaseificação da borra oleosa de petróleo. Inicialmente foram apresentados os dados referentes a validação do modelo, assim como os dados utilizados no modelo utilizando a BO e os resultados das simulações da gaseificação da BO, com variação da razão estequiométrica (ER).

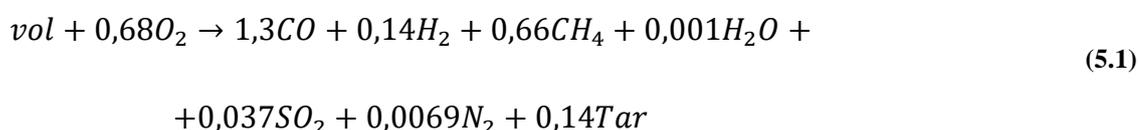
5.1 Testes para validação do modelo

Para a validação do modelo, foram utilizados os testes e resultados experimentais apresentados por Ashizawa (2005). Neste trabalho foi utilizado um óleo pesado chamado Orimulsion™ em um gaseificador de leito arrastado, de 0,32 m de diâmetro e 2 m de altura. É utilizado ar enriquecido com oxigênio como agente de gaseificação, com uma taxa de oxigênio variando de 0,37 a 0,41.

A composição do Orimulsion™ pode ser observada na Tabela 5.1. A partir da composição do material foram calculados os coeficientes estequiométricos da reação de devolatilização, seguindo o fluxograma apresentado na Figura 4.4 chegando à equação (5.1). Esta reação foi introduzida no modelo, em adição às reações da Tabela 4.2. Os resultados da composição do gás obtida através da simulação do modelo desenvolvido podem ser observados na Tabela 5.2, bem como os desvios (erros) relativos em relação aos dados experimentais fornecido por Ashizawa (2005).

Tabela 5.1. Composição do Orimulsion™ (ASHIZAWA, 2005)

Composição Elementar (% base seca)		Composição imediata (%)	
C	84,28	Umidade	28,8
H	10,33	Cinzas	0,18
O	0,55	Carbono Fixo	12,84
N	0,64	S (total)	2,81
S	3,95	PCS (MJ/kg)	29,76
Cinzas	0,25		



Os dados experimentais de Ashizawa (2005), além das espécies apresentadas na Tabela 5.2, apresenta valores para as concentrações de H_2S e de COS , não incluindo os dados de SO_2 e de alcatrão. Neste trabalho, considerou-se o SO_2 como produto final das reações de oxidação do enxofre presente no combustível e também foi incluído o alcatrão como produto da gaseificação. Devido a esta diferença, para uma melhor comparação, estas espécies foram respectivamente somadas e incluídas à categoria “outros”.

A Tabela 5.2 apresenta a composição do gás resultante da gaseificação de OrimulsionTM encontrados na literatura, assim como a temperatura e agentes de gaseificação utilizados pelos autores, para comparação com os resultados da composição do gás obtido a partir do modelo desenvolvido neste trabalho. Os resultados das simulações do modelo desenvolvido têm valores próximos aos resultados experimentais de Ashizawa et al. (2005), especialmente quando se observa a concentração de CO , H_2 e CO_2 . O modelo apresenta valores mais altos de CH_4 , H_2O e “outros” com erro relativo de -24%, 10% e -29%, respectivamente. Apesar destes valores mais altos de erro relativo, os maiores valores estão relacionados à gases com menor representação dentro da composição total do gás.

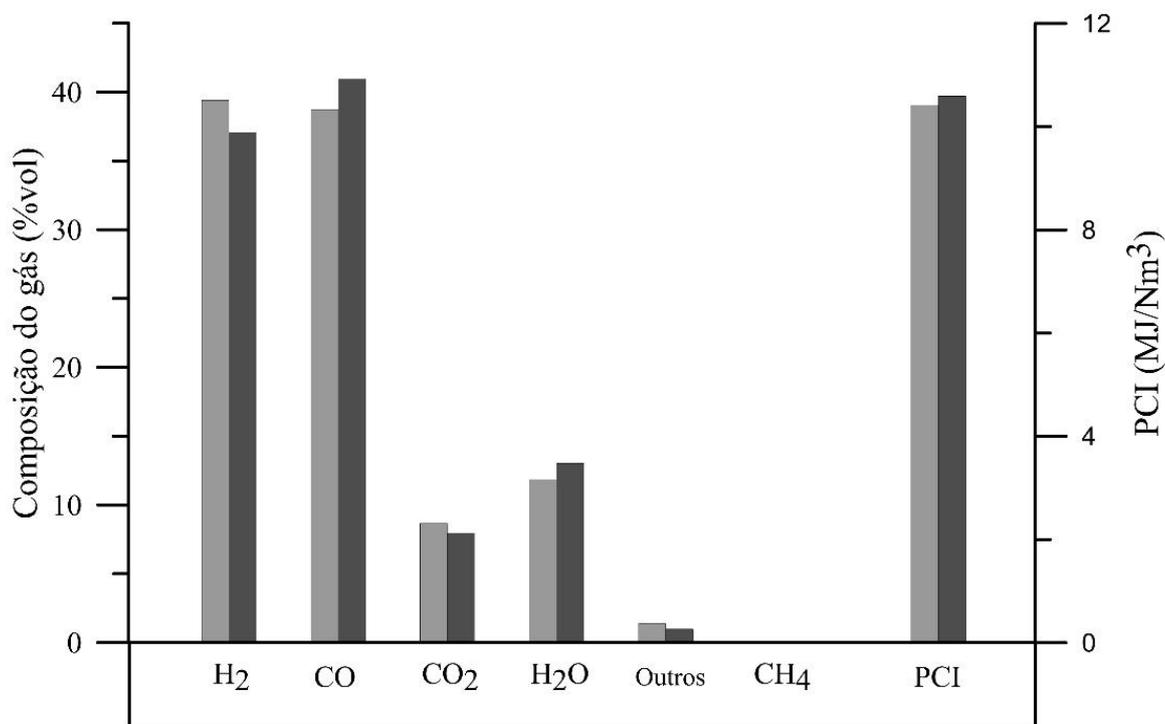


Figura 5.1. Avaliação comparativa entre os resultados experimentais de Ashizawa et al. (2005) e dos resultados obtidos com o modelo neste trabalho.

Tabela 5.2. Composição do gás de saída experimental em relação ao modelo, erro relativo dos resultados deste trabalho em comparação aos dados experimentais de Ashizawa et al. (2005)

	Ashizawa et al., (2005)	Watanabe et al. (2002)	Ghassemi et al.(2015)	Santiago (2020)	Presente metodologia	Erro relativo *
H ₂ (% vol)	39,40	32	37,53	37,2	37,07	6%
CO (% vol)	38,70	38	36,14	40,8	40,97	6%
CO ₂ (% vol)	8,67	10	10,93	7,5	7,94	8%
CH ₄ (% vol)	0,08	-	0,10	0,03	0,06	24%
H ₂ O (% vol)	11,85	16	14,90	13,3	13,02	10%
Outros (% vol)	1,30	4	0,40	1,03	0,93	29%
PCI** (MJ/Nm ³)	10,42	9,85	10,18	10,61	10,59	1,7%
Tipo	Experimental	CFD	Equilíbrio químico	Equilíbrio químico	CFD	
Tipo de reator	Leito arrastado	Leito arrastado	-	Leito Fluidizado		
Oxidante	Air+O ₂	Air+O ₂	O ₂	Air+O ₂	Air+O ₂	
Faixa de temperatura interna (°C)	1050-1430	1227-2130	723-2727	1208	897-2230	
ER	0,38	0,4	0,4	0,4	0,38	

*Em relação a Ashizawa et al. (2005). ** Calculado

Comparando estes os dados de Ashizawa et al. (2005) com os resultados apresentados na Figura 5.2 é possível observar que a distribuição de temperaturas é compatível com as faixas de temperaturas apresentadas por Watanabe et al. (2002) e Sreedharan (2012). Ambos os trabalhos utilizaram a modelagem CFD da gaseificação de OrimulsionTM e é possível observar uma aproximação maior dos resultados dos modelos CFD apresentados por estes autores com os resultados iniciais obtidos neste trabalho, com uma porcentagem muito próxima de H₂O. Entretanto estes trabalhos não consideram a quantidade de CH₄ presente no gás.

Entretanto, os gases combustíveis de maior representatividade em gás de saída de gaseificação (CO e H₂) apresentam baixo erro relativo ($\pm 6\%$). Quando calculado o PCI do gás, parâmetro de interesse principal neste trabalho, o erro relativo é de menos de 2%. Com base nestes resultados.

As temperaturas encontradas através das simulações estão dentro da faixa de temperatura apresentada por Ashizawa et al. (2005), se aproximando muito dos resultados de Watanabe et al. (2002), que também utilizou o Orimulsion™ em um modelo CFD. As temperaturas mais altas (1720-2230°C) estão na região do leito, próximo à entrada de combustível, com uma temperatura média de 1177°C ao longo do reator. Esta temperatura se aproxima da apresentada no modelo de Ghassemi *et al.* (2015).

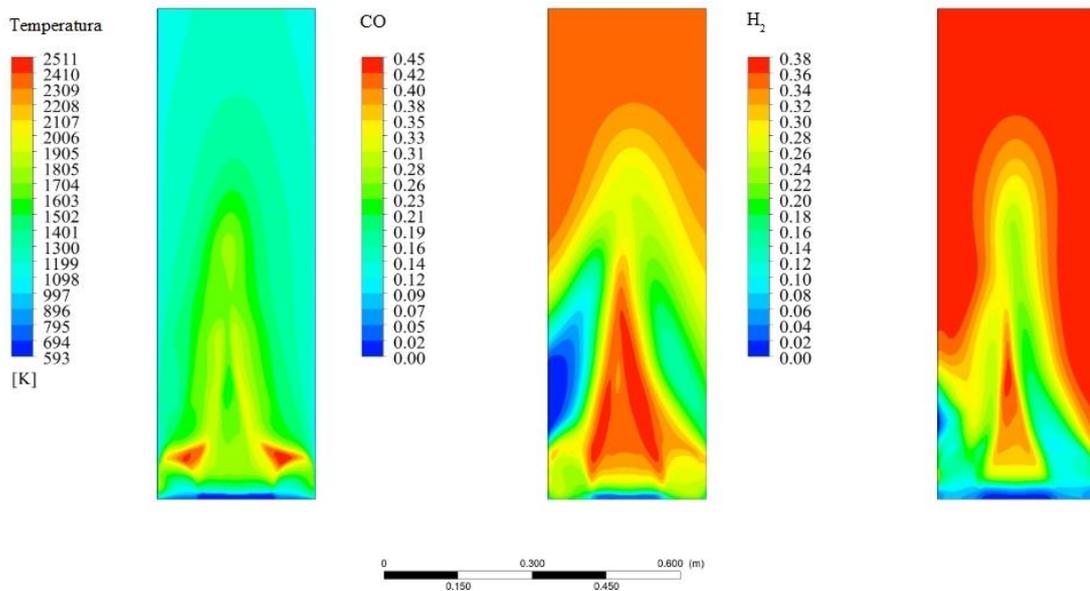


Figura 5.2. Contorno de temperatura, fração volumétrica de monóxido de carbono e hidrogênio, respectivamente.

5.2 Modelo utilizando a borra oleosa de petróleo

A partir da geometria do gaseificador foi desenvolvida uma malha bidimensional, correspondente a um corte transversal do gaseificador, com 0,32 m de diâmetro e 2 m de altura. As condições de contorno podem ser observadas na Figura 5.4.

Para o desenvolvimento do modelo foi utilizado o pacote comercial de softwares da ANSYS®, sendo a geometria desenvolvida no ANSYS Design Modeler®, a malha gerada no ANSYS Mesh® foi exportada diretamente para o software ANSYS Fluent® para o desenvolvimento do modelo e realização das simulações numéricas, como demonstrado no fluxograma da Figura 5.3. Todo esse processo foi realizado dentro da estação de trabalho ANSYS Workbench®.



Figura 5.3. Fluxograma da geração dos resultados do modelo CFD desenvolvido

O método de solução pseudo-transiente foi utilizado para facilitar a convergência, que geralmente é dificultada pelas variações inerentes ao sistema, no caso deste trabalho, devido principalmente às reações químicas que estão constantemente acontecendo, causando a variação constante da composição do gás, assim como de outras características do escoamento, como temperatura, pressão, etc. Entretanto, este método não se encerra a simulação ao reduzir os valores residuais mínimos para a convergência, sendo necessária a observação da estabilização dos resultados, além dos residuais, para a determinação da convergência. Dessa forma, as simulações foram realizadas utilizando 6000 iterações, sendo observado que os valores dos residuais atingiam os valores mínimos padrões do ANSYS Fluent® e a composição do gás na saída do gaseificador estava estável, ou seja, a variação na composição de cada espécie se estabilizava. Para o resultado de composição final foi realizado a média dos valores dentro de uma faixa após atingir a estabilidade, utilizando as últimas 100 iterações.

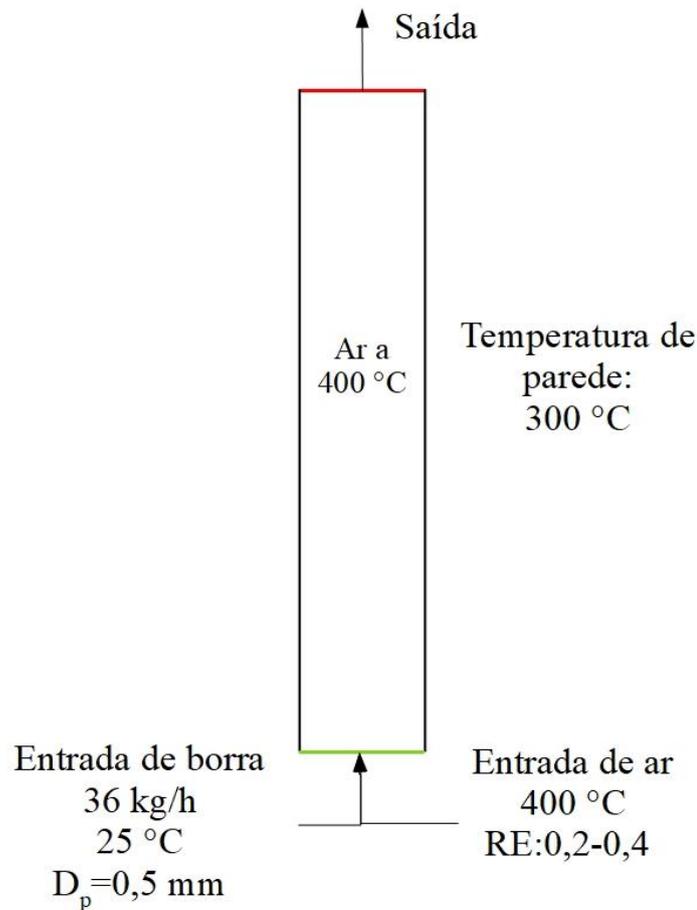
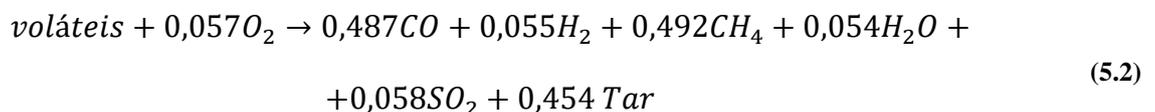


Figura 5.4. Condição de contorno inicial das simulações utilizado borra de petróleo como combustível.

O modelo foi desenvolvido considerando uma alimentação constante do gaseificador com 36 kg/h de BO, esta borra foi introduzida na forma de partículas discretas pela superfície inferior do gaseificador, mesma entrada utilizada para o ar. O local de introdução foi mantido o mesmo de acordo com o caso base utilizado para validação. Inicialmente foi avaliada somente a variação da quantidade de ar introduzida, sendo variada a razão estequiométrica dentro da faixa estimada para gaseificação, de 0,2 a 0,4, com um passo de 0,05.

A partir do cálculo apresentado pelo fluxograma na Figura 4.4 e considerando a composição da borra de petróleo apresentada na Tabela 3.1, foi desenvolvida a reação de devolatilização para a borra oleosa de petróleo. Pode-se observar na equação (5.2) que, devido à ausência de nitrogênio, não há produção de nitrogênio.



Essa reação foi introduzida em conjunto com as equações apresentadas na Tabela 4.2. Em relação aos dados cinéticos da borra, foi utilizado o modelo de duas taxas de reação, onde foram introduzidos os valores de $E_a=44,10$ kJ/mol e $A=1,95 \times 10^5$ min⁻¹ e de $E_a=107,38$ kJ/mol e $A=7,93 \times 10^{13}$ min⁻¹, seguindo os valores encontrados para o primeiro e segundo estágio no item 3.5, após a análise do comportamento cinético do material.

5.3 Resultados da modelagem da borra de petróleo

5.3.1 Distribuição de temperatura

Os contornos de temperatura interna do gaseificador são apresentados na Figura 5.5. Pode se observar que as maiores temperaturas se encontram na região de injeção de partículas. As maiores temperaturas e maior variação se localizam na região de entrada de combustível (Figura 5.6), estabilizando na média de 400°C a partir de 0,6 m de altura do gaseificador, começando a reduzir a 1,8 m. Com o aumento da quantidade de ar no gaseificador, a temperatura no gaseificador aumenta principalmente na região inferior, para a RE de 0,35 e 0,4 as temperaturas são próximas a 1100°C, entretanto a temperatura média destes pontos foi de 470 e 457 °C, com temperaturas na saída do gaseificador de 345 e 292 °C, respectivamente, como pode ser observado na Figura 5.7. As maiores temperaturas no gaseificador se devem as reações exotérmicas, que liberam calor e aumentam a temperatura local.

Temperaturas mais altas favorecem as reações endotérmicas, como as reações primárias e secundárias gás-água (*water-gas shift reactions*), craqueamento secundário e reforma de hidrocarbonetos. Além disso, como demonstrado no item 3.5, as reações primárias de quebra da borra são basicamente endotérmicas. Dessa forma, maiores temperaturas irão favorecer estas reações, favorecendo a devolatilização, também as reações de formação de H₂ e CO (AKYUREK et al., 2019). As reações de quebra de CO₂ também são favorecidas em maiores temperaturas, aumentando a produção de CO, melhorando a qualidade do gás de saída para a produção de energia (IRFAN et al., 2019). A temperatura não é um fator dominante na concentração de CH₄ no gás de saída, o que faz com que a concentração fique quase constante com temperaturas altas ou baixas, sendo controladas apenas pelas reações de metanização e reforma a vapor de CH₄. Entretanto o aumento de temperatura tem um efeito positivo nessas reações. Maiores temperaturas também tem efeito positivo reduzindo a concentração de N₂ e alcatrão (KIRSANOVS et al., 2014).

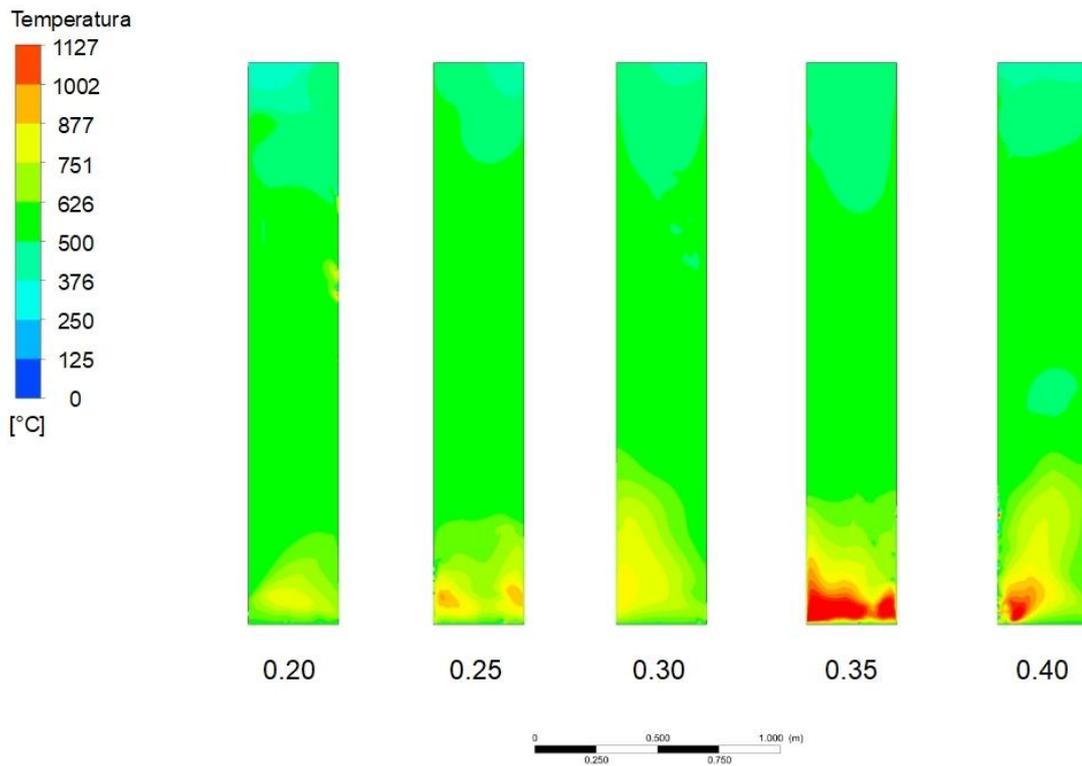


Figura 5.5. Contornos de temperatura para cada razão estequiométrica

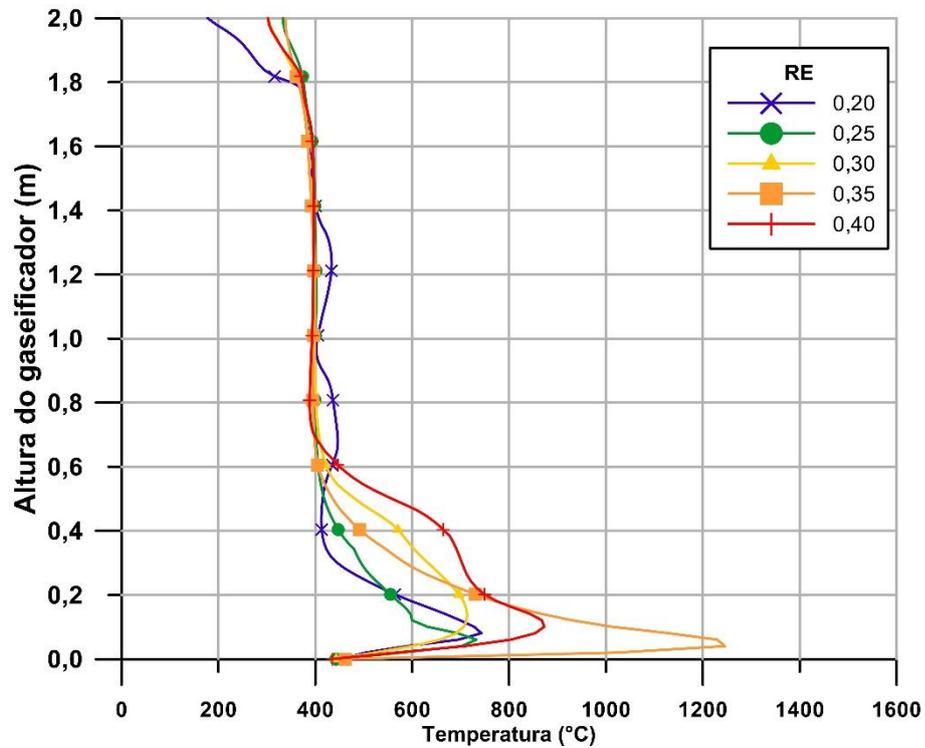


Figura 5.6. Distribuição da temperatura ao longo do centro do reator para diferentes ER.

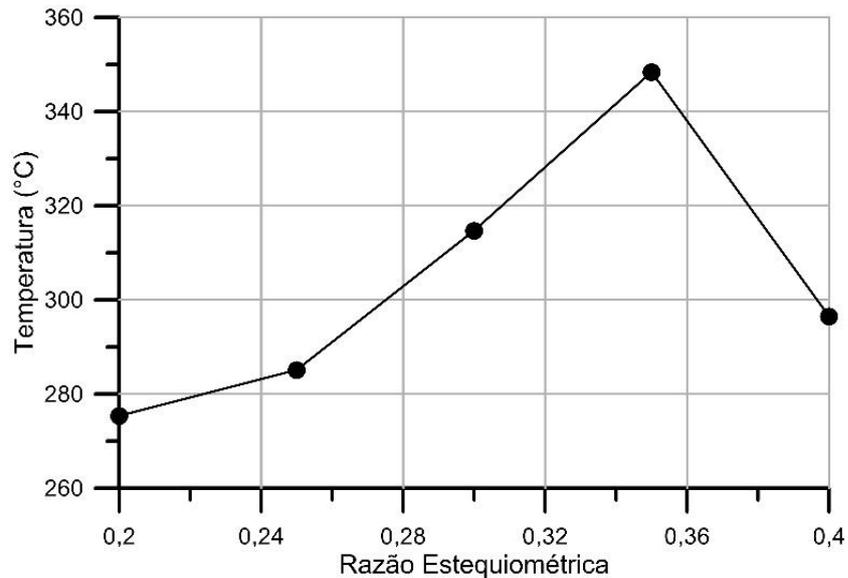


Figura 5.7. Distribuição das temperaturas na saída do gaseificador segundo o RE utilizado

5.3.2 Tempo de residência de partícula

O modelo de fase discreta permite que as partículas combustíveis introduzidas no gaseificador sejam acompanhadas, dessa forma é possível observar dados como o tempo de residência de partícula.

O tempo de residência de partícula em um gaseificador é definido como o intervalo de tempo médio que uma partícula sólida permanece dentro do reator de gaseificação antes de ser convertida em um gás combustível. É um parâmetro importante para o processo de gaseificação devido à sua influência na eficiência da conversão do combustível em gás combustível.

As linhas de corrente geradas pelas nuvens de partícula de combustível podem ser observadas na Figura 5.8. É possível observar que os maiores tempos de residência de partícula são encontrados em maiores níveis de RE. Uma maior quantidade de ar injetada no gaseificador resultou em uma maior quantidade movimentação das partículas e maior contato gás-sólido.

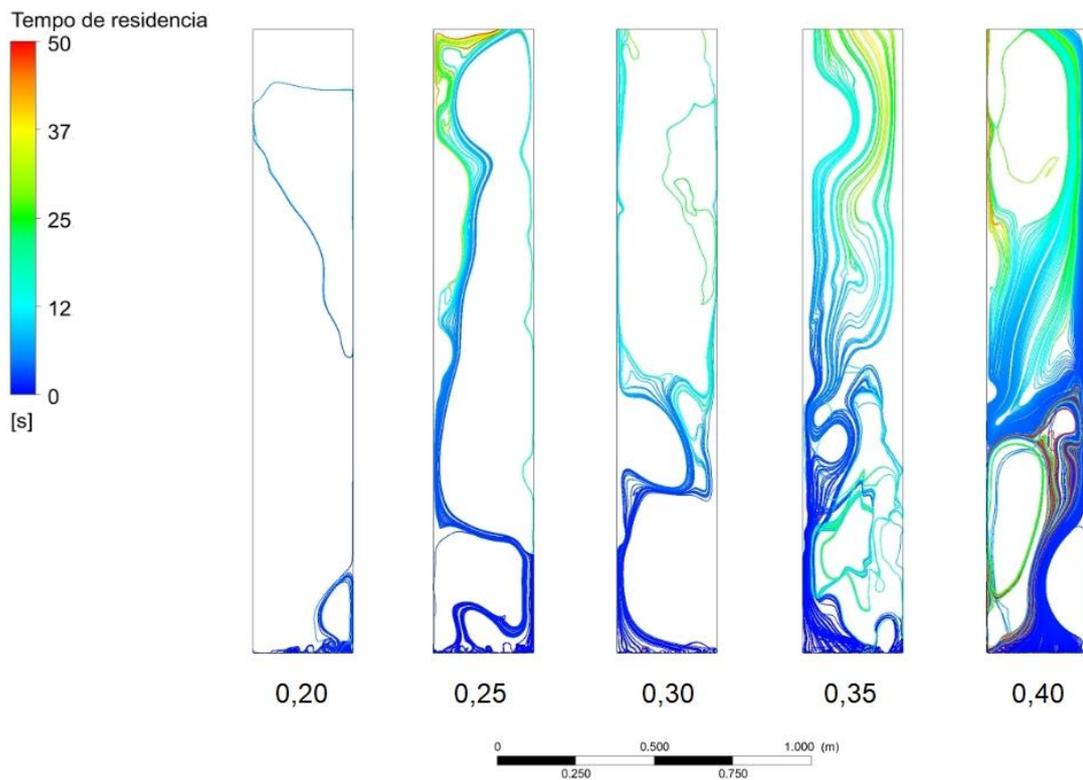


Figura 5.8. Contorno do tempo de residência de partículas dentro do reator

Na maioria dos casos o tempo de residência tem valores muito baixos, próximos de zero, o tempo de partícula aumenta com o aumento da RE, chegando a 50 segundos para algumas partículas no limite da RE. Ainda assim a maior parte das partículas tem um tempo de residência menor que 10 s.

5.3.3 Composição do gás de saída

A composição do gás de saída do gaseificador foi obtida a partir da fração volumétrica de cada espécie diretamente na saída do gaseificador. O poder calorífico do gás de saída foi calculado a partir da Equação (5.3).

$$PCI_{síntese} = \sum_{i=1}^n x_i PCI_i \quad (5.3)$$

Onde: x_i é a concentração da espécie i , PCI_i é poder calorífico inferior da espécie i .

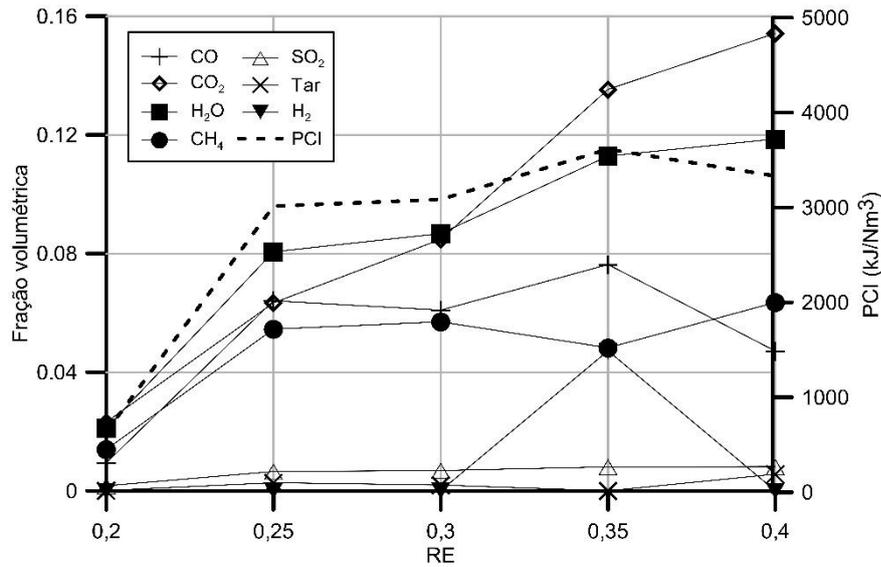


Figura 5.9. Composição volumétrica do gás na saída do gaseificador

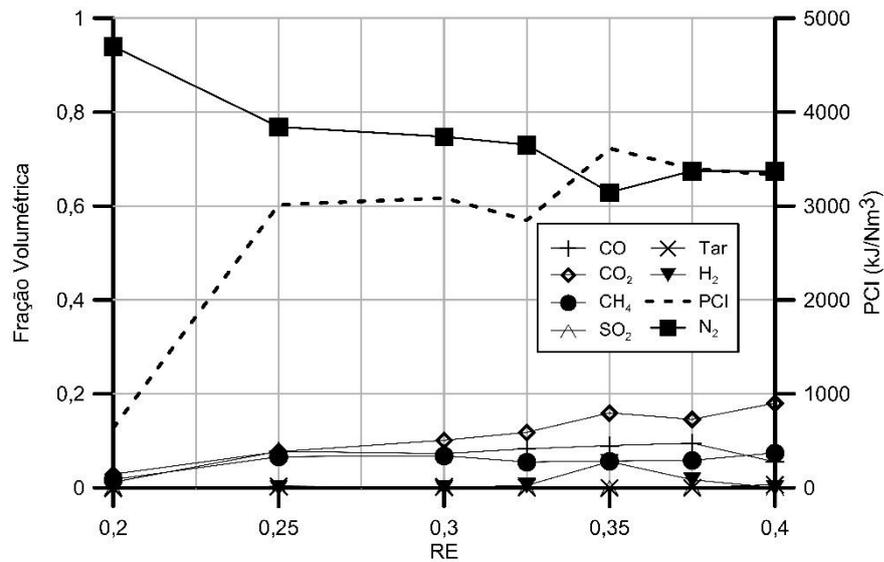


Figura 5.10. Composição volumétrica do gás de saída seco

Tabela 5.3. Composição volumétrica do gás de saída seco e poder calorífico inferior do gás

RE	CO (%)	H ₂ (%)	CH ₄ (%)	CO ₂ (%)	SO ₂ (%)	N ₂ (%)	Alcatrão (ppm)	PCI (MJ/Nm ³)
0,2	1,17	0,00	1,73	2,88	0,21	93,99	57,3	0,50
0,25	7,75	0,01	6,59	7,67	0,79	76,85	1474,8	3,10
0,3	7,26	0,01	6,80	10,12	0,82	74,75	1057,5	3,29
0,35	8,98	5,55	5,67	15,93	0,95	62,90	0,2	3,81
0,4	5,50	0,00	7,42	18,02	0,95	67,44	3033,9	2,80

A partir da Figura 5.9 e da Tabela 5.3 é possível observar que as frações dos principais gases de gaseificação CO, H₂ e CH₄ variam significativamente com a variação da RE. Os níveis de CO foram em média de 6,14 %, sendo a melhor condição a RE de 0,35, com 8,98 %. A RE de 0,35 foi a única condição de concentração significativa de H₂, com 5,56 % em volume, sendo que as outras condições resultaram em uma concentração de 0,01 % ou menos, devido à baixa concentração de hidrogênio na borra aliada a utilização de ar como agente gaseificante. A baixa concentração de H₂ é completada por uma maior concentração de CH₄, podendo ser observado que, excluindo a primeira condição (RE=0,2), o RE de 0,35 é a resulta na menor concentração de CH₄ (5,68 %), sendo mais alta com o FA igual a 0,4.

Nas Figuras Figura 5.11, Figura 5.12 e Figura 5.13 são observados os contornos de metano, monóxido de carbono e dióxido de carbono, respectivamente, para as diferentes razões de equivalência analisadas. A concentração de hidrogênio, como pode ser observado na Tabela 5.3, foi significativa apenas para o ER de 0,35, dessa forma apenas esta condição está apresentada na Figura 5.14. É possível observar que, com a exceção do ER de 0,2, a formação dos gases se dá basicamente na região mais baixa do gaseificador, após um metro de altura a composição é aparentemente constante.

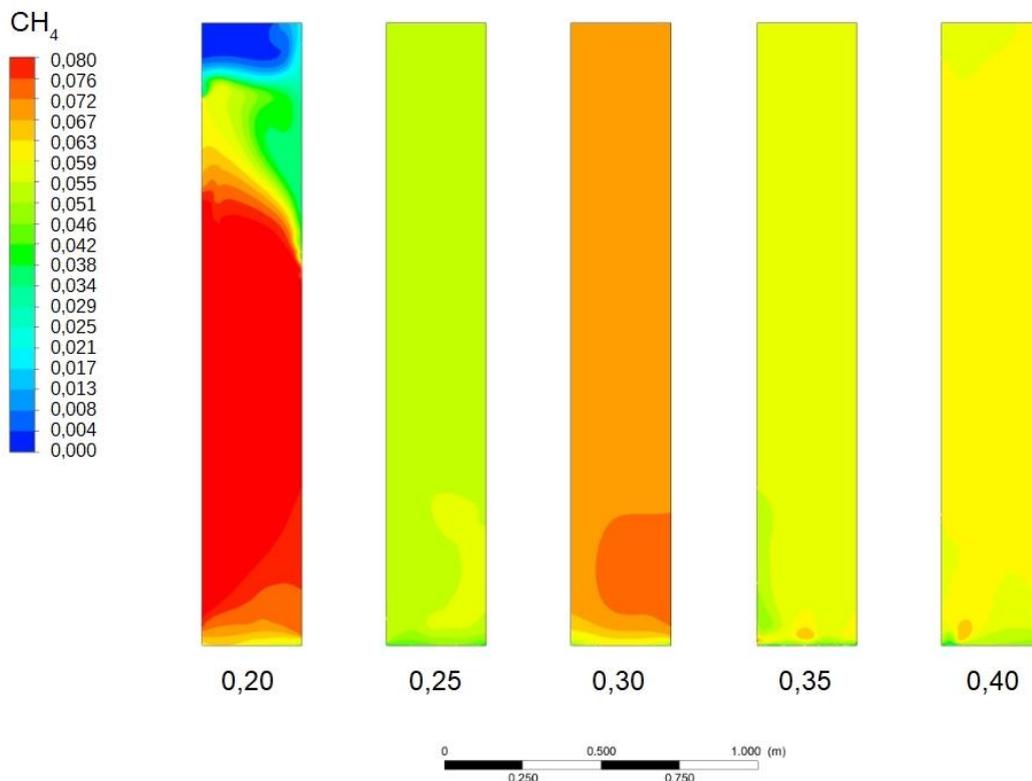


Figura 5.11. Contorno de fração volumétrica de metano dentro do gaseificador.

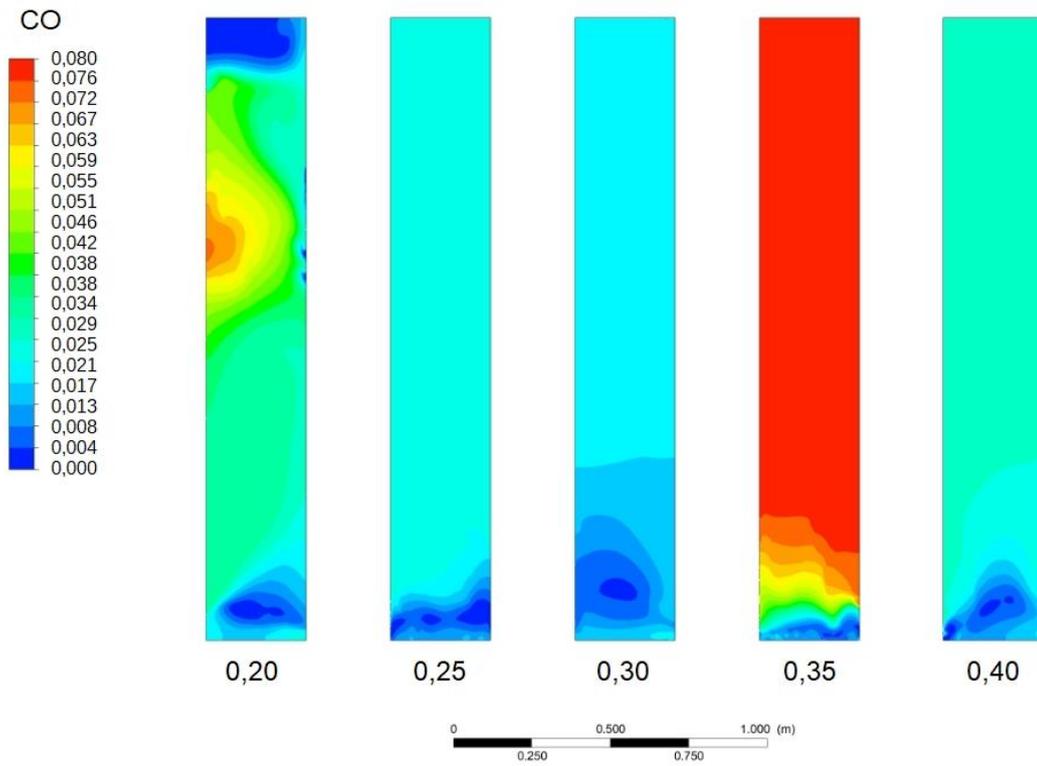


Figura 5.12. Contorno de fração volumétrica de monóxido de carbono dentro do gaseificador.

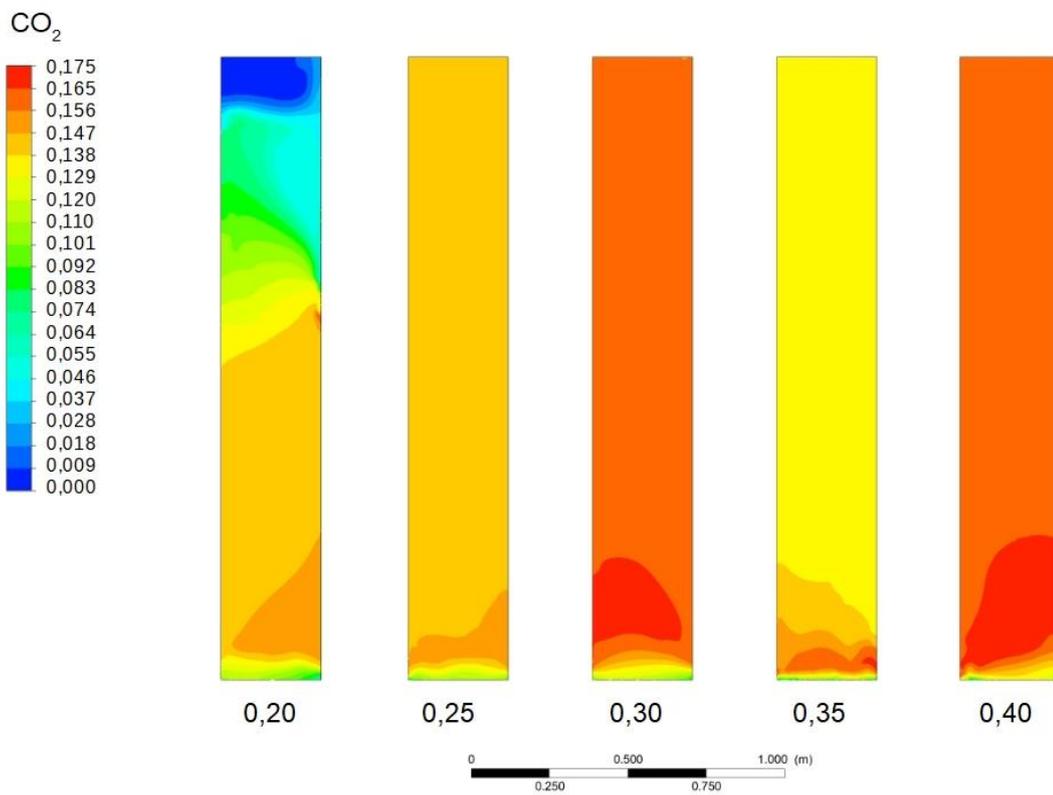


Figura 5.13. Contorno de fração volumétrica de dióxido de carbono dentro do gaseificador.

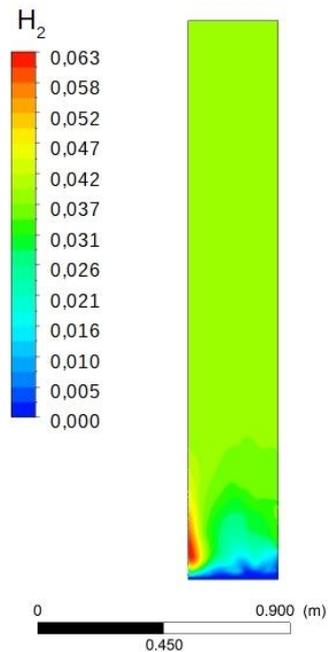


Figura 5.14. Contorno da fração volumétrica de hidrogênio para o RE de 0,35.

Em relação aos poluentes contidos no gás, o alcatrão teve uma menor concentração para a RE de 0,35, com uma concentração de 0,20 ppm, com uma maior concentração observada nos valores de menor RE, tendo seu máximo a 0,2 de RE, com 57,3 ppm. A concentração de SO_2 no gás aumentou com o aumento do RE, com uma média de 0,74%, tendo o máximo à 0,4 de RE e mínimo no pondo de RE igual a 0,2. O CO_2 , também aumenta com o aumento da injeção de ar no gaseificador, chegando a 18,02% de concentração.

A partir da realização de mais simulações com maior variação da RE (Figura 5.15), é possível observar que o ponto máximo de CO e CH_4 se mantém na faixa de RE entre 0,30 e 0,35. Entretanto, o comportamento do H_2 se aproxima do esperado para gaseificação, sendo superior para REs mais baixas, diminuindo e estabilizando até a RE de 0,4.

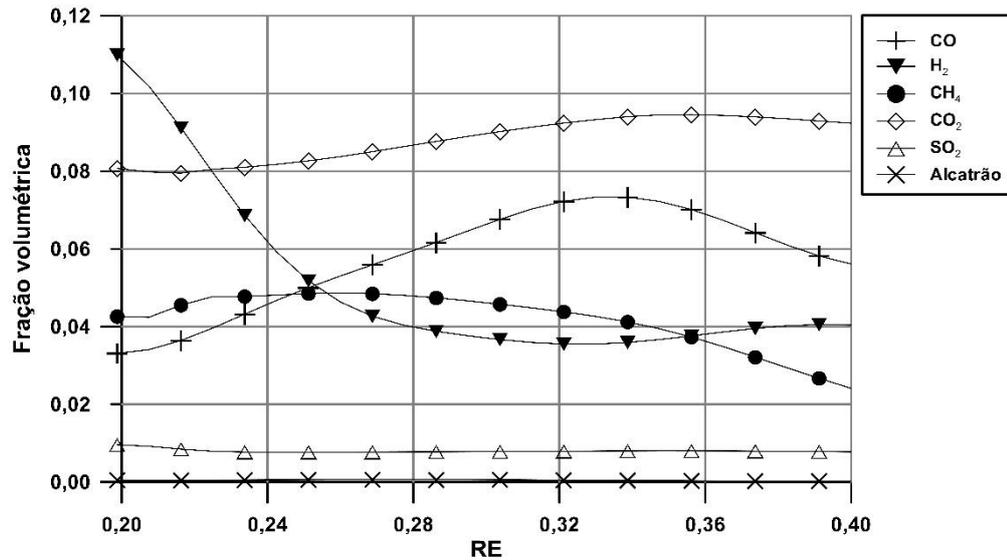


Figura 5.15. Composição volumétrica do gás na saída do gaseificador

Sendo assim, a RE que apresenta o maior poder calorífico é de 0,35, devido a uma maior concentração de CO e H₂, ainda que o CH₄ não seja o mais alto neste valor. O cálculo da conversão de carbono (CC) e da eficiência do gás a frio (CGE) foram realizados a partir da equação 5.4 e 5.5, respectivamente. Os resultados foram apresentados na Figura 5.16.

$$CC(\%) = \frac{([CO] \cdot \frac{12}{28} + [CO_2] \cdot \frac{12}{44} + [CH_4] \cdot \frac{12}{16}) \cdot \rho_{gas} \cdot \dot{V}}{\dot{m}_{BO} \cdot [C]_{BO}} \quad (5.4)$$

$$GCE(\%) = \frac{\dot{m}_{BO} \cdot PCI_{gas}}{PCS_{BO} \cdot \dot{V}_{gas}} \quad (5.5)$$

Onde: [CO] é a fração volumétrica de CO no gás de saída; [CO₂] é a fração volumétrica de CO₂ no gás de saída; [CH₄] é a fração volumétrica de CH₄ no gás de saída; ρ_{gas} é a massa específica do gás de saída; \dot{V} é a vazão volumétrica do gás de saída; \dot{m}_{BO} é a vazão mássica de BO introduzida no gaseificador; $[C]_{BO}$ é a concentração mássica de carbono da BO; PCI_{gas} é o poder calorífico inferior do gás de saída; PCS_{BO} é o poder calorífico superior da BO.

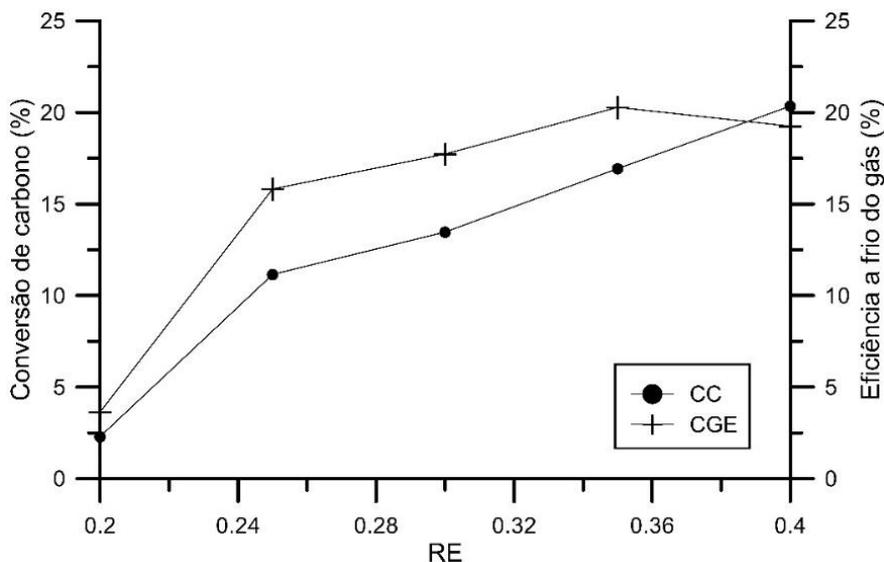


Figura 5.16. Conversão de carbono (CC) e eficiência do gás a frio (CGE) calculadas para as diferentes faixas de RE.

É possível observar que a conversão de carbono aumenta com o aumento da introdução de ar no reator, tendo máxima conversão a 0,4 de RE, sendo de 20,35 %. Apesar disso, o máximo PCI do gás foi encontrado para o RE de 0,35. Isso se deve à maior concentração de CH_4 no a 0,4, que é o suficiente para elevar a conversão de carbono das amostras, mas não é o suficiente para elevar o poder calorífico a níveis superiores aos apresentados a 0,35. Sendo assim, a CGE segue o padrão apresentado pelos resultados do poder calorífico, com menor eficiência para menores RE iniciando em 3,64 % para 0,2, com seu pico em 0,35 com 20,28 % e reduzindo para 19,25 % para 0,4.

Como observado na Figura 5.8, o tempo de residência de partícula aumenta com o aumento da quantidade de ar introduzida no gaseificador, dessa forma também foi observada uma maior conversão de carbono.

5.3.4 Taxa de reação

As taxas ou velocidades de reação influenciam diretamente na composição do gás resultante da gaseificação. A Figura 5.17 apresenta a taxa de reação global média de cada reação adicionada ao modelo, segundo a variação de RE, que corresponde ao menor valor entre a taxa cinética e a taxa turbulenta de reação. As reações de maior taxa global são as reações denominadas R1, R2, R3 e R13, mostrando que estas reações acontecem com maior velocidade, gerando uma maior quantidade de seus produtos. Também pode ser apontado que com o

aumento da quantidade de ar adicionada ao gaseificador a velocidade da reação R2 aumenta, favorecendo a formação de CO_2 .

As taxas das reações R9 e R10 tem um aumento com o aumento da RE, com um pico em $\text{RE}=0,35$, assim como da reação R12. As reações R9 e R10 são as reações *water-shift* e controlam de forma mais objetiva a produção e consumo de H_2O , sendo observado um leve favorecimento da produção, devido ao valor da taxa de R9 ser maior. A reação R12 é uma reação de consumo de metano e H_2O , com a produção de CO e H_2 . Um aumento da taxa desta reação leva a um aumento destes produtos e, por consequência, eleva o poder calorífico inferior do gás. Este pico para a reação R12 pode explicar o aumento da produção de H_2 nessa região, assim como a redução da concentração de CH_4 .

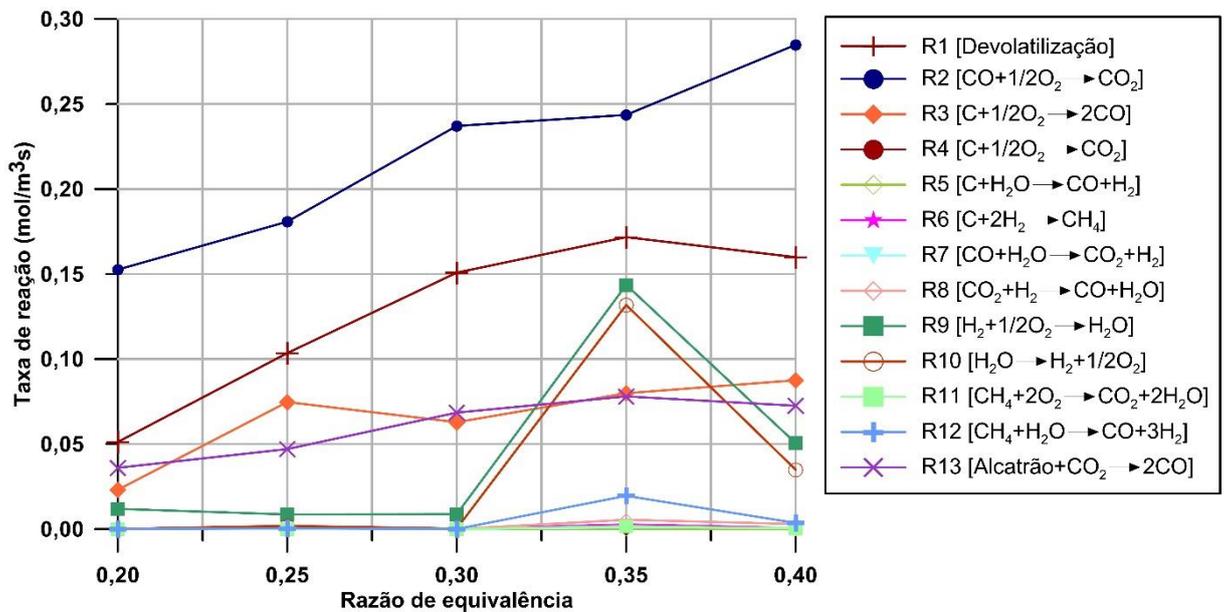


Figura 5.17. Taxa de reação média das reações de gaseificação utilizadas no modelo segundo a RE.

6 Otimização

Após as simulações da gaseificação de borra oleosa utilizando as condições iniciais foram observados parâmetros que poderiam ser alterados com o objetivo de maximizar o poder calorífico do gás resultante, para futura conversão em energia.

Como observado na distribuição de temperatura e das frações volumétricas dos gases resultantes (Figura 5.5, Figura 5.11, Figura 5.12, Figura 5.13 e Figura 5.14), após um metro de altura não há alteração significativa na composição do gás, dessa forma foi avaliada a possibilidade de redução da altura do reator, reduzindo a razão altura diâmetro (H/D), analisando a influência deste parâmetro na qualidade do gás resultante. A altura do reator foi variada entre 1 e 2 m.

O diâmetro de partícula também foi analisado, durante simulações para validação do modelo foi observado que este parâmetro tem influência significativa na composição do gás combustível, como ressaltado nos trabalhos de Liu, Jiang e Han (2011), Bader et al. (2018) e Ghezlchi & Wu (2018). Inicialmente o diâmetro de partícula foi de 0,5 mm, dessa forma foi avaliada a variação de 0,1 mm a 1 mm para a composição do gás de saída.

A temperatura do processo é um parâmetro que influencia diretamente na ocorrência de reações e conseqüentemente na composição do gás resultante da gaseificação. A gaseificação geralmente ocorre em uma faixa de temperatura entre 600 e 900°C, sendo que as maiores temperaturas ocorrem dentro do reator, na região de introdução de combustível (BASU, 2013b). Com base nestes valores e observando os contornos de temperatura encontrados na Figura 5.5, a faixa de temperatura de parede para avaliação escolhida foi de 200 a 700°C, considerando valores abaixo da faixa, até valores acima dos encontrados próximo à parede nos contornos avaliados. Com o objetivo de analisar a influência da manutenção da temperatura interna do gaseificador, possivelmente utilizando métodos de isolamento térmico ou até mesmo a utilização de resistências ao redor do gaseificador, a temperatura de parede também foi avaliada.

Finalmente a avaliação da RE foi mantida para toda a faixa de gaseificação, variando entre 0,2 e 0,4, visto que valores menores de razão de equivalência quando se usa ar como agente de gaseificação resultam em menores concentrações de nitrogênio no gás resultante.

Todos estes parâmetros foram avaliados de forma conjunta, de forma a ser possível determinar a influência da correlação entre estes parâmetros, ou seja, se cada parâmetro

funciona de forma isolada ou se estes têm impacto uns sobre os outros. Foram obtidos os melhores pontos em relação a estes parâmetros no caso de estudo deste trabalho, assim como foi realizada uma análise de sensibilidade para a avaliação da influência real destes parâmetros nos resultados obtidos. O processo adotado a obtenção do ponto otimizado pode ser observado na Figura 6.1.

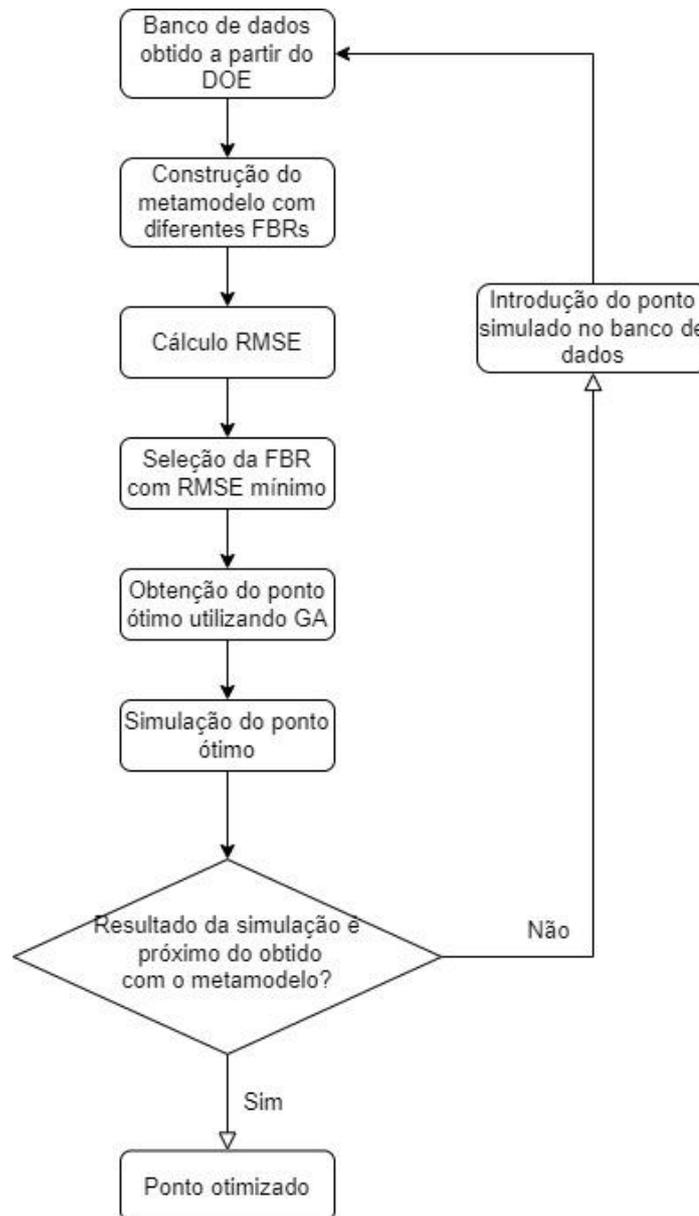


Figura 6.1. Fluxograma de obtenção do ponto otimizado

6.1 Design experimental (DOE) e geração do banco de dados

O DOE foi desenvolvido utilizando os quatro parâmetros citados. Devido à complexidade do caso utilizado, o método selecionado para o design experimental foi a Amostragem por

Hipercubo Latino (*Latin Hypercube Sampling*), presente no ANSYS WorkbenchTM. Esta é uma técnica de amostragem eficiente para parâmetros em espaços multidimensionais em experimentos e simulações, devido a ser um método que reduz o número de amostras necessário para a avaliação da região de estudo (MESSAC, 2015).

Este design é uma sequência do método de amostragem de Monte Carlo, no qual os pontos do DOE são gerados de forma aleatória dentro da rede formada pelo cruzamento dos valores de cada parâmetro. Os pontos de amostragem não compartilham o mesmo valor, dentro de uma linha ou de uma coluna, garantindo que se obtenha uma variação única de valores de parâmetros em cada dimensão.

A LHS funciona considerando um experimento com p pontos em n dimensões seja escrito como uma matriz $p \times d$ $X = [x_1 \ x_2 \ \dots \ x_p]^T$, onde cada coluna representa uma variável, e cada linha $x_i = [x_i^{(1)} \ x_i^{(2)} \ \dots \ x_i^{(d)}]$ representa uma amostra. A LHS foi desenvolvida de forma que cada dimensão d é dividida em p níveis e tem apenas uma amostra (ou ponto) para cada nível. O melhor tipo de distribuição de pontos para este tipo de desenho experimental é um com uma distribuição uniforme ao longo do espaço em todas as direções.

Para a determinação do número de amostras geradas inicialmente pelo algoritmo foi utilizado o método de amostragem por Arranjo Composto Central (*Central Composite Design*), dentro da LHS, a partir desse método foram criados 26 pontos iniciais para a análise e otimização. O ANSYS Workbench possui diferentes métodos de geração de superfície de resposta, podendo ser utilizado o método Polinomial de segundo grau, Regressão não paramétrica, Krigagem (*Kriging*) ou Método dos mínimos quadrados (*Moving Least Squares*), O método de agregação genérica automatiza o processo de seleção, configuração e geração do tipo de superfície de resposta que melhor se adequa a cada parâmetro de saída do caso dentro dos métodos mencionados. O método de agregação genérica tem como objetivo reduzir o erro associado à geração de uma superfície de resposta com base no modelo CFD. Este é um modelo iterativo que, após a geração da superfície de resposta inicial e cálculo do erro associado ao modelo, cria novos pontos de forma automática para melhorar a superfície de resposta, fazendo com que esta represente o caso de estudo de melhor forma. Assim, foram gerados 230 pontos de amostragem, que posteriormente foram utilizados no desenvolvimento do metamodelo.

6.2 Funções de base radial utilizadas

Para a otimização foi utilizado o método baseado na construção de um metamodelo único (estanque), sendo construído um metamodelo com funções de base radial (RBF - *Radial Basis Functions* em inglês) utilizando os dados obtidos através das simulações dos pontos gerados no DOE, com o objetivo de maximizar o PCI do gás de saída do gaseificador.

Foram comparadas três funções diferentes de base radial, com variações da ordem da função, com e sem polinômios de extensão. Dessa forma, foram construídos seis metamodelos com as funções de base radial: poliharmônica linear, poliharmônica cúbica e *Thin Plate Spline* (TPS), todas estas com e sem polinômio de extensão. A descrição completa destas funções pode ser observada no ANEXO D.

Para cada RBF foi calculado o Erro Médio Quadrático (RMSE - *Root Mean Square Error*), calculado a partir da raiz quadrada da média do quadrado da diferença entre o valor da função real (f) e o valor da função aproximada (\tilde{f}) para todos os pontos do DOE, sendo calculado segundo a equação (6.1).

$$RMSE = \left[\frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} (f(S) - \tilde{f}(S))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6.1)$$

Onde: N_p é o número total de pontos de amostragem.

Para a definição da função de base radial que mais se aproxima do modelo desenvolvida foi calculado o RMSE para cada uma delas e também os parâmetros do ponto ótimo e o poder calorífico. Os valores do RMSE para cada um destes pontos estão dispostos na Tabela 6.1, o código Matlab utilizado para o cálculo pode ser observado no APENDICE A e B. Como pode ser observado na tabela, o erro foi baixo independente da função utilizada, sendo menor para a função poliharmônica. Dessa forma, foram obtidos os pontos ótimos considerando o metamodelo gerado por cada uma das RBFs.

Tabela 6.1. Resultados do Erro Médio Quadrático (RMSE) para cada função de base radial utilizada

Função de base radial	RMSE (kJ/Nm ³)
Poliharmônicas sem polinômio	1,389
Poliharmônicas com polinômio	1,391
Splines Poliharmônicas sem polinômio	3,257
Splines Poliharmônicas com polinômio	3,219
<i>Thin Plates Spline</i> sem polinômio	1,725
<i>Thin Plates Spline</i> com polinômio	1,718

6.3 Resultados da otimização com algoritmos genéticos

Para a otimização da função objetivo gerada a partir do DOE, utilizou-se o Algoritmo Genético (GA: *Genetic Algorithms*). Como os resultados de RMSE apresentados foram baixos e muito próximos entre si, este processo foi realizado utilizando as três funções de base radial mencionadas no item anterior e estas funções foram otimizadas, obtendo-se o ponto de máximo PCI utilizando cada uma das funções. Os pontos ótimos encontrados para cada um destes metamodelos foram simulados novamente, para a obtenção do valor determinado pelo modelo CFD desenvolvido. O resultado do PCI do gás gerado no metamodelo e do PCI apresentado pelo modelo CFD foram comparados. O metamodelo construído a partir da RBF poliharmônica cúbica ($\beta=2$) com polinômio de extensão foi o que melhor representou o modelo CFD desenvolvido. A partir do metamodelo construído por esta função o ponto ótimo foi determinado como o ponto apresentado na Tabela 6.2.

Tabela 6.2. Ponto ótimo para o caso de estudo

Parâmetro	Resultado
Altura (m)	1,85
Diâmetro médio de partícula (m)	0,0001
Temperatura de parede (°C)	537
ER	0,23
PCI (MJ/Nm ³)	5,32

Quando introduzido no modelo CFD, este ponto apresentou um poder calorífico de 5,56 MJ/m³. A diferença entre o ponto apresentado pelo metamodelo e o resultado da simulação foi de 3,9 %. Quando se compara o ponto ótimo obtido a partir do metamodelo com o ponto de máximo PCI obtido com as configurações iniciais do gaseificador é possível observar um aumento significativo, no poder calorífico do gás de saída, sendo que inicialmente o valor máximo de PCI do gás seco foi de 3,81 MJ/m³, sendo otimizado para o valor de 5,32 MJ/m³, um aumento de 39,65 %.

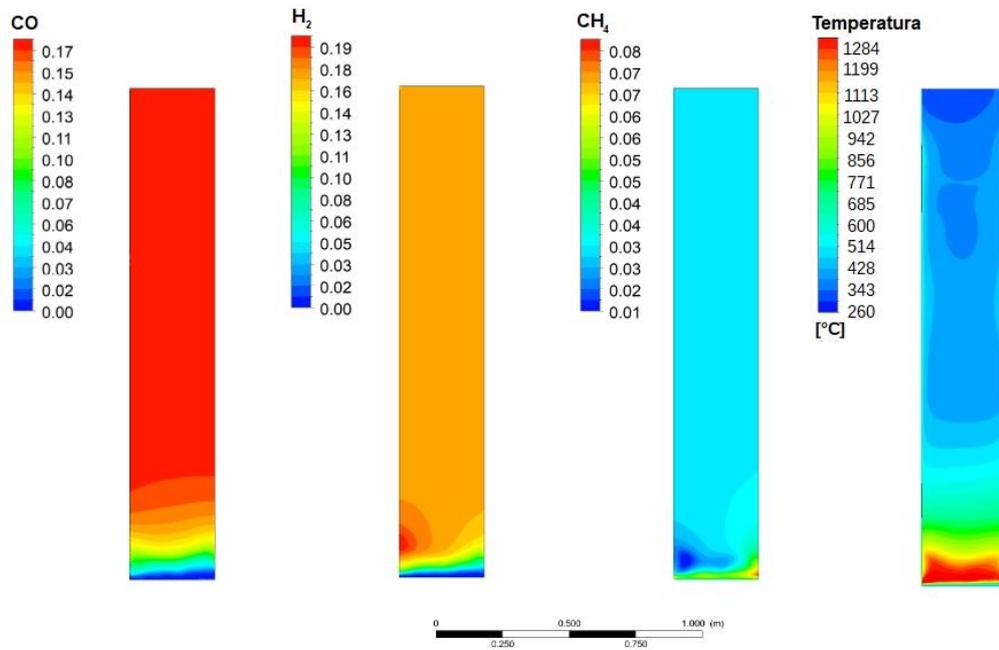
Observando trabalhos como de Santiago et al, (2021) e de González, Lora e Palacio (2019) que avaliaram a gaseificação de BO utilizando vapor e ar enriquecido com vapor como agentes de gaseificação são encontrados valores de PCI na faixa de 3-10MJ/Nm³, em grande parte devido à alta concentração de hidrogênio no gás produzido. Yang e Chen (2015) apresentam a composição e poder calorífico do gás resultante da gaseificação dependendo do agente de gaseificação, apresentando que o PCI do gás gerado utilizando ar na gaseificação se apresentava na faixa entre 3,7 e 8,4 MJ/Nm³. Considerando que neste trabalho utilizou-se apenas ar como agente de gaseificação os valores encontrados para a gaseificação de BO se enquadram nesta faixa de PCI encontrada na literatura.

O aumento do PCI no ponto ótimo pode ser observado pelo aumento na concentração de CO e H₂ no gás de saída, como pode ser observado na Tabela 6.3, com aumento de 9,2 % e 136 %, respectivamente. Este aumento pode ser explicado pelo aumento da temperatura, aliado a um menor diâmetro de partícula que, além de agilizar o aquecimento, favorecem a decomposição da mesma. Como o hidrogênio possui o maior poder calorífico entre as espécies combustíveis presentes no gás, este aumento significativo de hidrogênio explica a geração de um gás de maior poder calorífico, principalmente quando se observa que a conversão de carbono ficou em 12,94 %, um valor médio em relação ao encontrado anteriormente, mas a eficiência do gás a frio foi elevada para 39,24 %.

Os poluentes avaliados, como SO₂ e alcatrão, ainda que tenham aumentado, ainda representam menos de 2 % vol. do gás de saída. Como pode ser observado na Figura 6.2, a maior geração de CO, H₂ e CH₄ acontece na região do leito, sendo onde ocorrem as maiores temperaturas encontradas no gaseificador. Apesar da redução na altura do gaseificador o tempo de residência de partícula (Figura 6.3) foi o mesmo ou até maior que o tempo de residência de partícula observado na Figura 5.8, variando de 1 a 50 segundos, próximo a 15 segundos para a maioria das partículas.

Tabela 6.3. Composição do gás seco considerando no ponto ótimo

Espécie	Resultados anteriores (ER=0,35)	Ponto otimizado	Variação (%)
CO (%)	8,98	18,79	109,24
H ₂ (%)	5,55	18,67	236,37
CH ₄ (%)	5,67	3,25	-42,66
CO ₂ (%)	15,93	8,85	-44,44
SO ₂ (%)	0,95	1,24	30,23
N ₂ (%)	62,90	46,03	-26,82
Alcatrão (ppm)	0,20	87,00	43300,00
PCI (MJ/m ³)	3,81	5,44	42,78
CC (%)	18,04	14,90	-17,40
CGE (%)	22,08	38,42	74,00
H ₂ /CO	0,61	0,99	62,29

**Figura 6.2. Contorno das frações de monóxido de carbono, hidrogênio e metano, e contorno de temperatura**

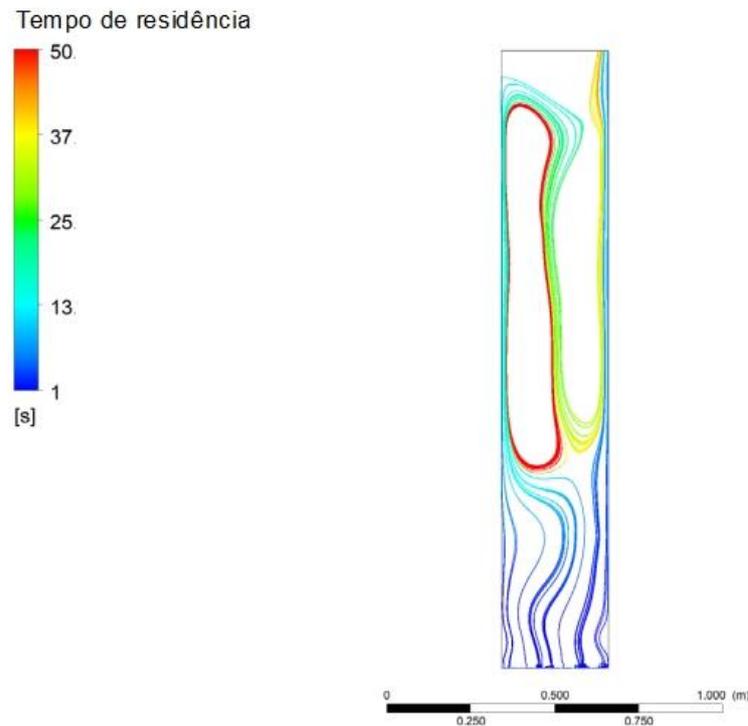


Figura 6.3. Tempo de residência de partícula resultado do ponto ótimo

Comparando-se as médias das taxas global reação (Figura 6.4) no ponto ótimo em comparação aos dados encontrados anteriormente é possível observar uma queda nas taxas de reação das reações R2 e R3, entretanto houve um aumento significativo para R1, R8, R9, R10 e R12, além de um leve aumento nas reações R7 e R11. Quanto às taxas cinéticas (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) houve um grande aumento para a reação R2, e também aumento das taxas de reação de R9, R10. Em relação à média da taxa turbulenta de reação (**Erro! Fonte de referência não encontrada.**) destacam-se a sua elevação para a reações R8 e R10. O conjunto destas variações em relação aos resultados anteriores levaram a um aumento geral das concentrações de CO e H₂ e à redução de CH₄ e CO₂. Uma das reações que se destaca é a R10, com aumento da taxa turbulenta, , devido à maior quebra de H₂O, o gás resultante possui maior concentração de H₂.

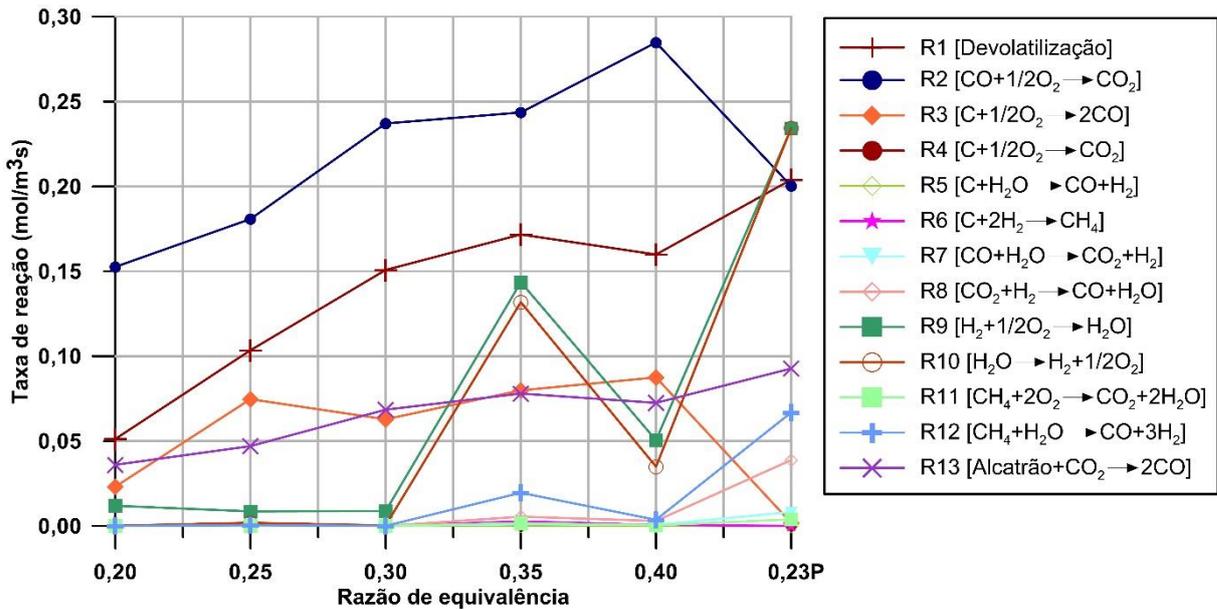


Figura 6.4. Taxa de reação média das reações de gaseificação utilizadas no modelo segundo a RE, adição do ponto ótimo.

6.4 Análise de sensibilidade

Em problemas complexos de otimização envolvendo múltiplas variáveis, como no caso deste trabalho, uma análise de sensibilidade é necessária para a compreensão da influência de alterações nos parâmetros de entrada no resultado geral. Também é necessária a avaliação da correlação entre estes parâmetros, de forma a determinar se os parâmetros poderiam ser avaliados de forma isolada ou se é necessária a análise conjunta destes parâmetros. Avaliando a sensibilidade local do ponto ótimo encontrado durante a otimização (Figura 6.5), é possível observar que o diâmetro de partícula e a razão estequiométrica são inversamente proporcionais à resposta do PCI, ou seja, um aumento nestes parâmetros para estes pontos pode causar uma redução do poder calorífico do gás. Enquanto isso, a temperatura de parede e a altura do gaseificador são diretamente proporcionais, indicando que um aumento nestes parâmetros poderia causar um aumento do PCI do gás gerado. Entretanto esta avaliação dos parâmetros de forma isolada só pode ser realizada quando os parâmetros não têm relação entre si, ou seja, quando a resposta do parâmetro de saída está relacionada à resposta de forma isolada, não dependendo ou sendo afetado por outros parâmetros.

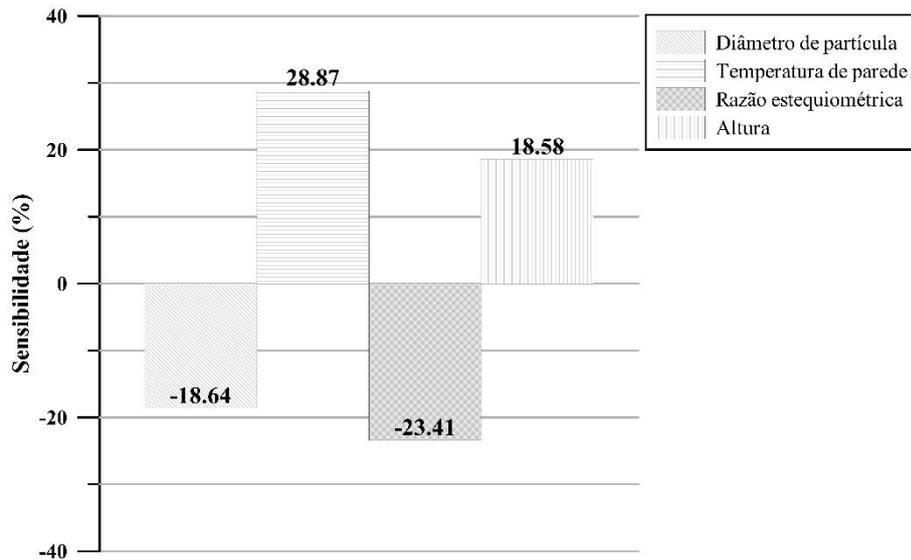


Figura 6.5. Sensibilidade Local no ponto de máxima encontrado pelo metamodelo,

A Figura 6.6 apresenta os valores de correlação entre os parâmetros de entrada e saída do processo de otimização, o cálculo foi realizado utilizando o método de correlação de Spearman presente no ANSYS Workbench®, descrito no ANEXO F. Pode ser observado que para o resultado, o PCI do gás de saída, os parâmetros que apresentam a maior correlação são a temperatura de parede e a razão estequiométrica, com correlação de 32,92 % e -14,74 %, respectivamente. As Figuras Figura 6.7 e Figura 6.8 mostram a variação do PCI do gás somente em relação à RE e à temperatura de parede, os fatores que mostraram maior correlação com o PCI. É possível observar que o PCI é maior para os menores valores de RE, tendo uma leve redução em relação ao menor valor, de 0,2. Já para a temperatura pode-se destacar um ponto de máxima em torno da temperatura de 537 °C, mas as maiores temperaturas de parede refletem um maior poder calorífico do gás. Isso indica que para esta configuração é importante manter a temperatura do gaseificador mais alta, a partir do uso de resistências térmicas ou de um isolamento térmico adequado. Além disso, como a correlação é negativa em relação à razão estequiométrica, pode se observar que menores valores de vazão de ar estão correlacionados a um maior poder calorífico do gás.

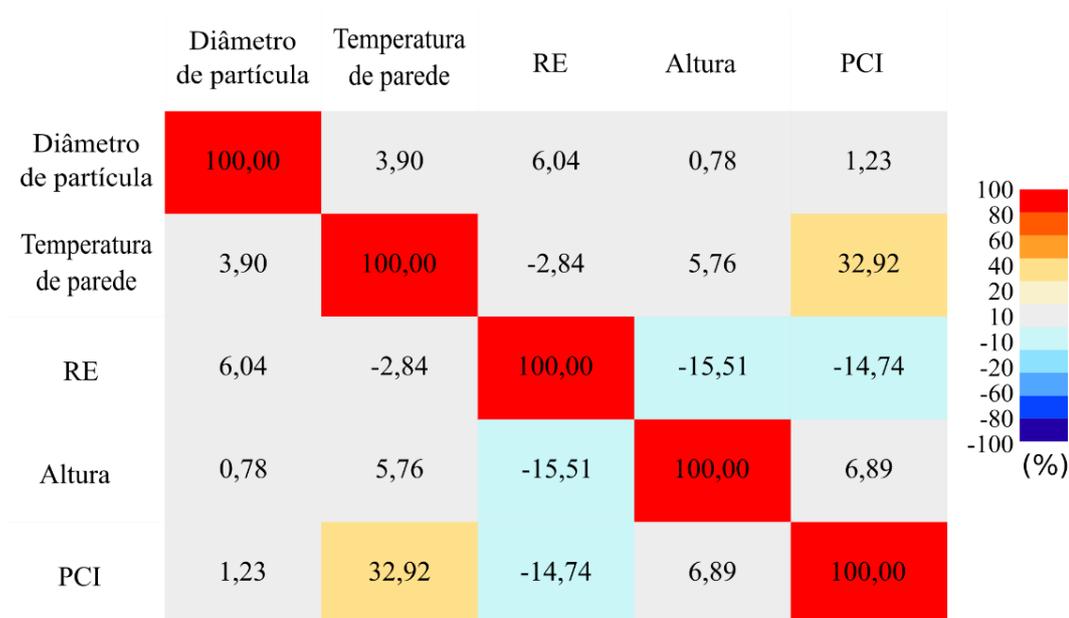


Figura 6.6. Matriz de correlação entre os parâmetros estudados no caso.

Na Figura 6.6 também é possível observar uma correlação de -15,51 % entre a razão de equivalência e a altura do gaseificador, indicando que o ponto ótimo se deve à relação entre os dois parâmetros de forma conjunta. As correlações entre os outros parâmetros apresentaram valores menores, abaixo da faixa de 10 %, indicando uma correlação fraca e a possibilidade de análise destes fatores de forma mais isolada, uma vez que a correlação entre eles é menos evidente ou previsível.

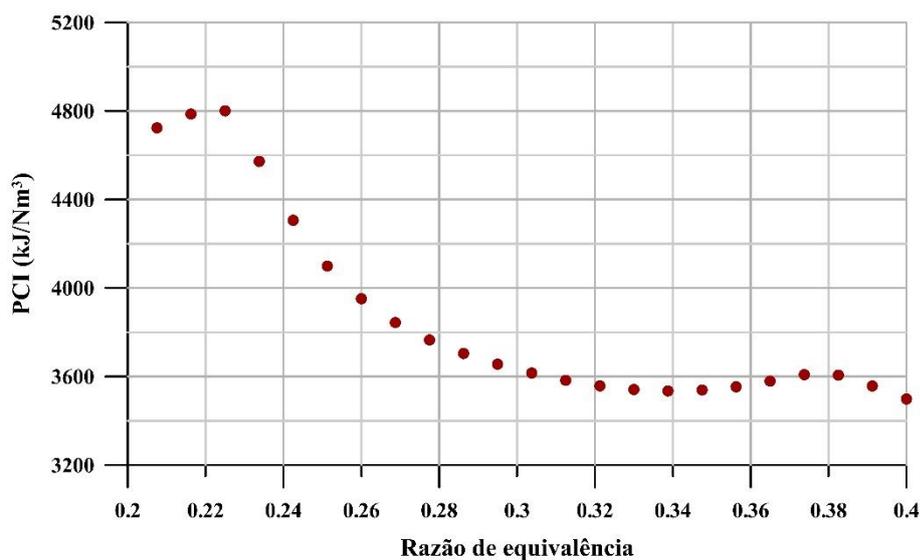


Figura 6.7. Variação do poder calorífico inferior com a variação da RE para os valores otimizados

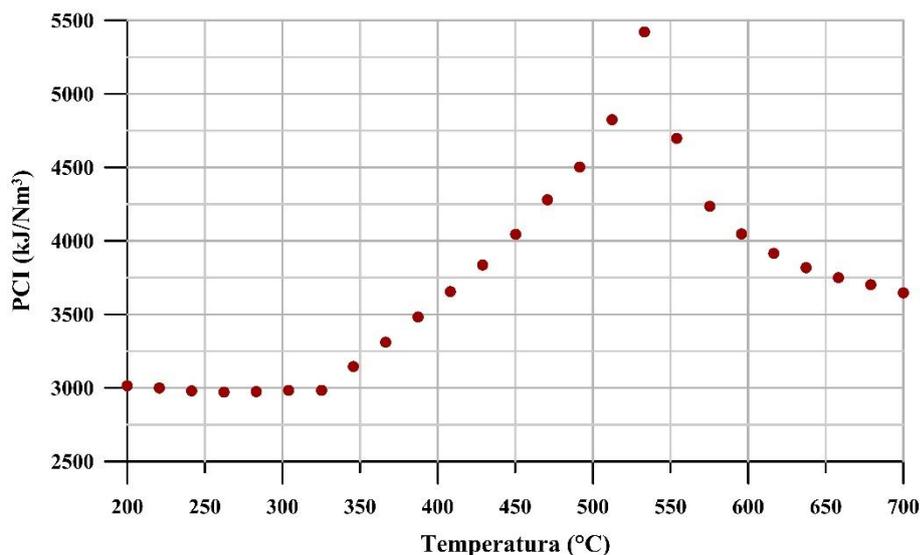


Figura 6.8. Variação do poder calorífico inferior com a variação da temperatura para os valores otimizados

Apesar do metamodelo ser construído sobre a metodologia da geração e otimização de uma superfície de resposta, não é possível a observação de uma única superfície de resposta, uma vez que somando os quatro parâmetros de entrada ao parâmetro de saída (PCI), seria necessário um espaço com cinco dimensões para a apresentação destes dados de forma visual unificada. Dessa forma, foram obtidas seis superfícies de resposta, combinando os parâmetros de entrada de dois em dois, para a observação na resposta do parâmetro de saída.

Na Figura 6.9a, 6.7b e 6.7e pode ser observado um ponto ótimo global, com pontos de mínimo também mais facilmente observados, em regiões diretamente opostas ao ponto de máxima. Já para as outras relações, como observado na Figura 6.7c, 6.7d e 6.7f, é possível observar maior variação ao longo da superfície, encontrando pontos de máximo e mínimo local. Na Figura 6.7d e 6.7f é possível observar pontos que também apresentam um maior PCI mesmo com a variação dos parâmetros. Entretanto, é importante ressaltar que estas variações são variações apenas em relação aos dois parâmetros apresentados em cada gráfico, não sendo representativas do modelo de forma global.

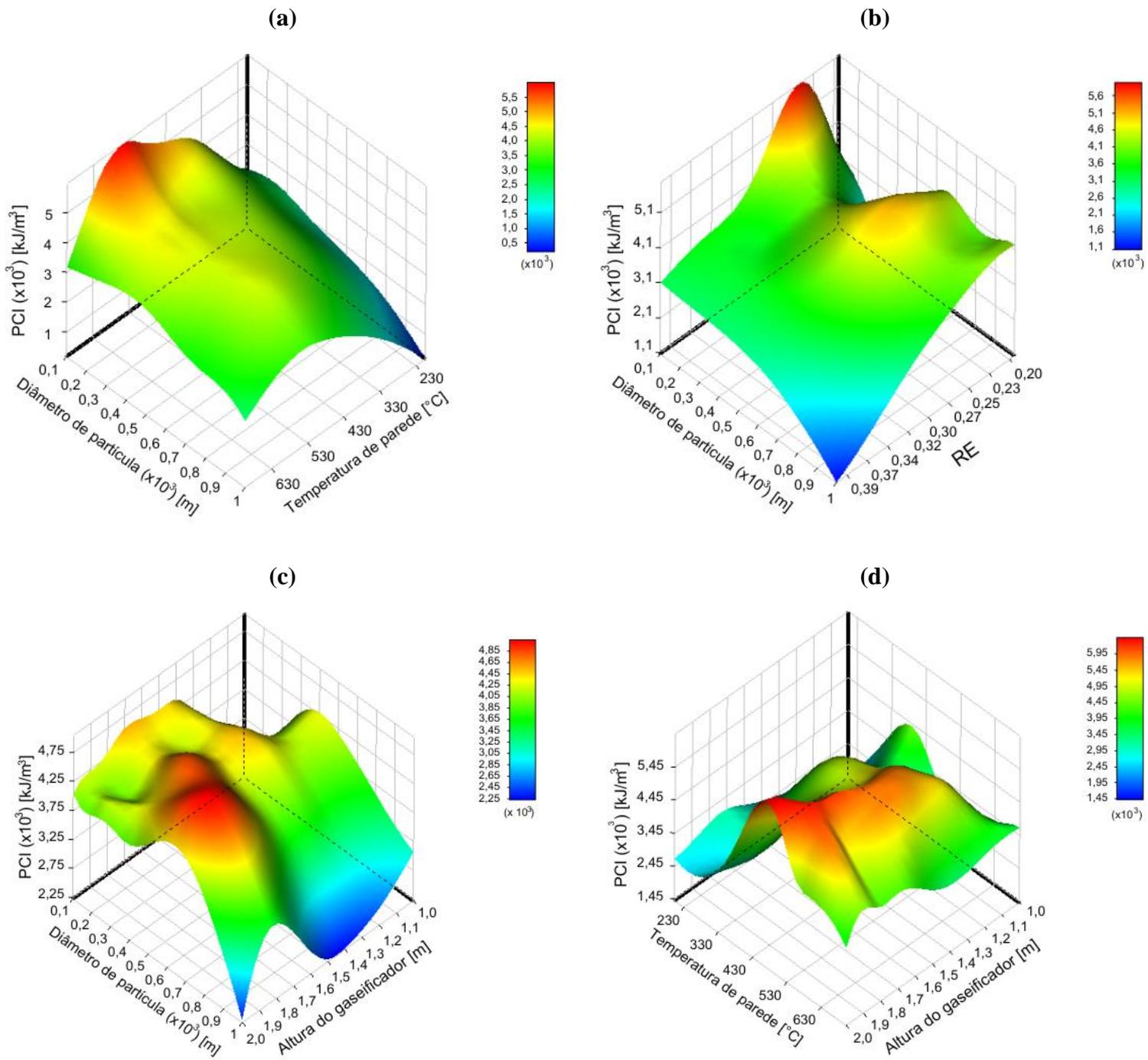


Figura 6.9. Superfícies de resposta para o PCI do gás gerado segundo a variação dos parâmetros de entrada (continua).

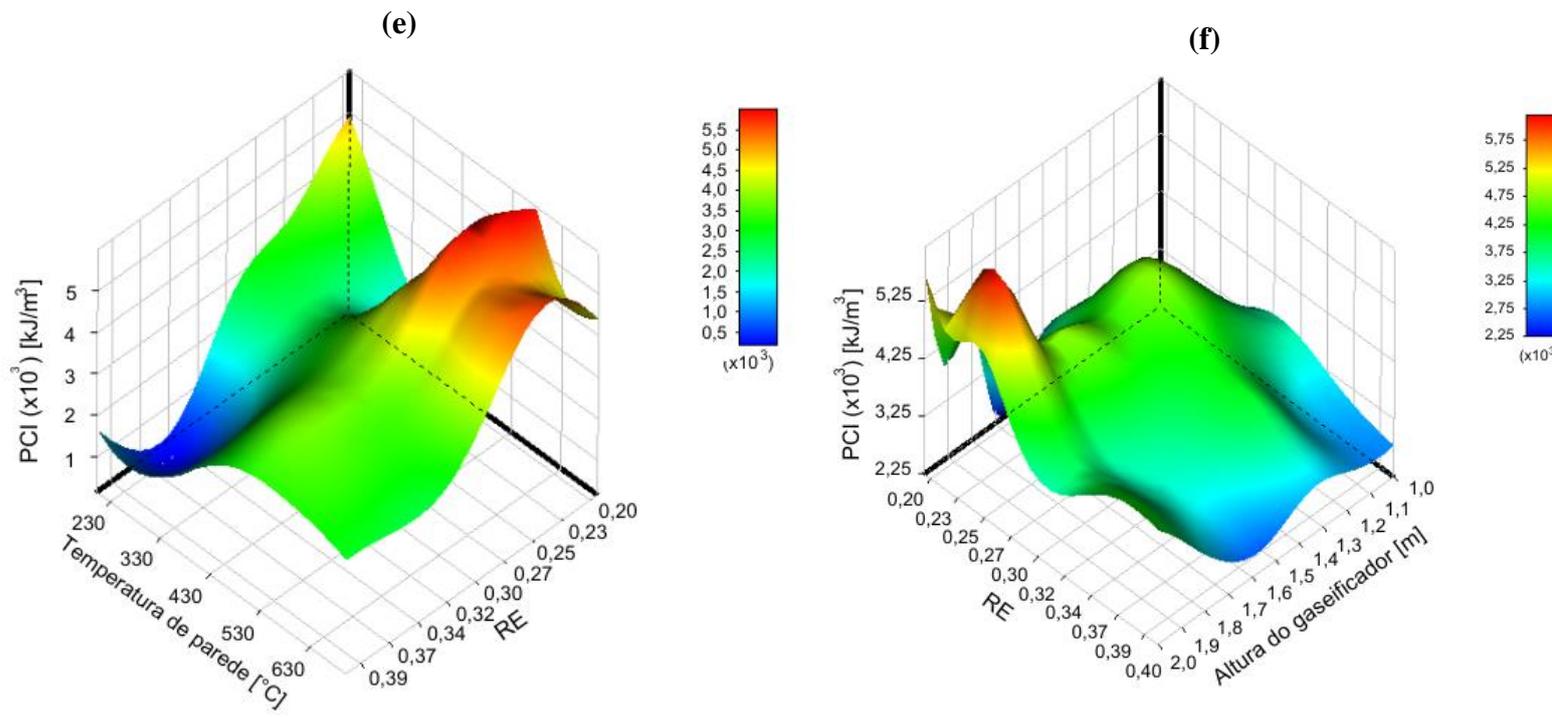


Figura 6.7. Superfícies de resposta para o PCI do gás gerado segundo a variação dos parâmetros de entrada (continuação).

7 Conclusão e trabalhos futuros

7.1 Conclusões

Neste trabalho foi desenvolvido um modelo multifásico reativo CFD de gaseificação de borra oleosa de petróleo, proveniente de fundo de tanque de óleo combustível. Após a obtenção e validação do modelo, foi realizada a otimização do mesmo para maximização do poder calorífico do gás gerado no processo.

7.1.1 Conclusões caracterização da borra

Para o desenvolvimento da geometria do modelo foi tomando como base o gaseificador de bancada presente no Laboratório de gaseificação de combustíveis sólidos da UNIFEI. Com base nas características da BO, é possível concluir que este tipo de gaseificador é adequado para sua disposição, uma vez que se trata de um fluído com alta concentração de cinzas.

A BO utilizada apresenta alta viscosidade, com consistência pastosa à temperatura ambiente, sendo necessário seu aquecimento para uma maior fluidez e possibilitar a aspersão do material em forma de gotas de menor diâmetro. Entretanto, observando a concentração de voláteis, vale ressaltar que este aquecimento deve ser feito de forma controlada para evitar a oxidação do material antes de sua introdução no gaseificador.

Outro fator a ser observado é a quantidade de cinzas presentes no material e a coesão entre as cinzas. Esta alta coesão ressalta a importância da introdução do material no gaseificador utilizando uma aspersão uniforme no leito, com gotas de baixo diâmetro, para evitar a aglomeração das partículas inertes, assim como facilitar o carreamento das cinzas para o ciclone do sistema de limpeza, evitando o acúmulo de cinzas no leito do gaseificador.

Foi realizada a avaliação cinética do material, para determinação do comportamento do material durante o aquecimento. Segundo os resultados encontrados é possível concluir que a degradação térmica da borra ocorre em duas etapas, sendo que a energia de ativação no início do processo, até 60 % de conversão do material, é menor, com uma média de 45 kJ/mol, com um comportamento ascendente a partir deste ponto, chegando a 170 kJ/mol até o final da conversão. Isto indica que a quantidade de energia necessária para ativar as reações no início do processo será menor, facilitando a devolatilização do material, necessitando maior energia conforme a partícula é degradada. Durante a análise cinética também foi possível concluir que

o aumento na taxa de aquecimento das partículas resulta em um gás com maior concentração de espécies relacionadas à gaseificação como CO_2 , grupos metil e metileno e de grupos alifáticos, como o CH_4 , o que favorece o processo de gaseificação, uma vez que as partículas de combustível serão introduzidas no reator após o aquecimento do mesmo. Estes são essenciais para o modelo CFD, uma vez que diferenciam o comportamento do material durante seu aquecimento.

7.1.2 Modelo Computacional

O modelo desenvolvido foi validado utilizando os dados experimentais obtidos por Ashizawa et al. (2005), com um erro relativo abaixo de 10 % para as principais espécies de interesse como CO , H_2 e CO_2 , entretanto para o poder calorífico calculado o erro relativo foi de 1,7 %, sendo o principal parâmetro observado para a realização da otimização do modelo. Outro ponto validado foi o método de determinação dos coeficientes da reação de devolatilização de materiais, desenvolvido a partir da modificação do método apresentado por Nakod (2013), que foi introduzido no modelo para a determinação da degradação dos voláteis nas espécies componentes do gás de saída.

Inicialmente foi avaliada a gaseificação direta da borra utilizando ar como agente de gaseificação, sendo variada a razão estequiométrica para gaseificação de 0,2 a 0,4, com os parâmetros iniciais de 2 m de altura, diâmetro médio de partículas de 0,5 mm e 300 °C de temperatura de parede. Nesta configuração, os resultados mostram o melhor ponto de gasificação com uma RE de 0,35. Nesse ponto, obtém-se um gás com maior poder calorífico e menor concentração de alcatrão, sendo 3,8 MJ/Nm³ e 0,53 ppm, respectivamente. O aumento da RE causou um aumento direto na conversão de carbono e na eficiência a frio do gás, com um pico desta última para uma RE de 0,35. Esse seria o ponto de operação ideal para a gasificação de borra de petróleo usando ar como agente de gaseificação.

O aumento na RE também causou um aumento no tempo de residência de partículas, o que auxilia na geração de um gás combustível de maior poder calorífico, sendo que a maior parte das partículas tem um tempo de residência menor que 10 segundos. Para maiores RE, particularmente 0,35, também foram encontradas maiores temperaturas na região do leito, demonstrando o favorecimento de reações exotérmicas como a reação de queima do carvão (*char*), reação de formação de CO e da reação gás-água, que favorecem a formação de H_2 e CO e, portanto, produzem um gás de poder calorífico mais elevado.

7.1.3 Otimização da gaseificação

Para a otimização do gás obtido com a gaseificação de borra, foi avaliada a variação da altura do gaseificador, do diâmetro das partículas combustíveis, temperatura de parede, além da variação de RE na faixa de gaseificação. O objetivo da otimização foi a maximização do poder calorífico do gás gerado.

O ponto ótimo obtido apresentou uma redução de altura em 0,15 m, passando para 1,85 m. Essa variação mostra que a redução da altura do gaseificador seria positiva neste caso, aumentando a quantidade de energia gerada a partir do gás. Essa avaliação mostra que, avaliando a escalabilidade do processo, seria possível a construção de um gaseificador para maiores quantidades de combustível utilizando um reator com uma menor razão altura/diâmetro, resultando em uma economia de material e espaço de produção. A altura do gaseificador tem correlação negativa em relação à razão estequiométrica, durante a otimização o ponto ótimo encontrado para a RE foi de 0,2, tendo uma redução em relação às configurações iniciais que era de 0,35, sendo também uma das causas do aumento das concentrações de CO e H₂, sendo um processo com menos oxidante e maior geração das espécies intermediárias da combustão.

A otimização mostrou que maiores temperaturas de parede favorecem a formação de um gás com maior PCI, ressaltando a importância de um isolamento térmico adequado do gaseificador, assim como apontando a possibilidade da utilização das resistências elétricas para manter a temperatura mais alta durante todo processo.

Quanto ao diâmetro de partícula, o ponto ótimo foi obtido para um diâmetro de partícula médio de 0,1 mm, a redução do tamanho das partículas combustíveis, além de aumentar o PCI do gás gerado, também evita a aglomeração de partículas do leito ou a geração de um bloco de material muito grande no caso de um gaseificador de leito fluidizado borbulhante, assim como facilitando o carregamento das cinzas resultantes para fora do reator, sendo removidas posteriormente no ciclone, tanto em gaseificadores de leito fluidizado quanto em gaseificadores de leito arrastado.

7.2 Trabalhos futuros

- Teste e avaliação de diferentes bicos de injeção de material para possibilitar a injeção do material em forma de um spray de partículas ou gotículas.

- Realização de testes experimentais com a borra de petróleo.
- Análise técnico-econômica do *scale-up* da planta de gaseificação para a geração de energia e coprodutos a partir da borra oleosa de petróleo.
- Análise multiobjectivo com a inserção de um sistema de limpeza de gases para a remoção de alcatrão e SO₂.
- Desenvolver uma metodologia de um modelo multifidelidade para a otimização do gaseificador.

8 Referências Bibliográficas

- ABDULQAWI, M. et al. Development of a hybrid technique of solvent extraction and freeze-thaw for oil recovery from petroleum sludge. **Materials Today: Proceedings**, n. xxxx, 2023.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 10004:2004 Resíduos Sólidos - classificação**Rio de Janeiro - Brasil, 2004. Disponível em: <<https://www.unaerp.br/documentos/2234-abnt-nbr-10004/file>>
- ADETUTU, E. M. et al. Exploiting the intrinsic hydrocarbon-degrading microbial capacities in oil tank bottom sludge and waste soil for sludge bioremediation. **International Journal of Environmental Science and Technology**, v. 12, n. 4, p. 1427–1436, 2015.
- AHMAD, A. A. et al. Assessing the gasification performance of biomass: A review on biomass gasification process conditions, optimization and economic evaluation. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 53, p. 1333–1347, 2016.
- AHMED, R. et al. Thermodynamics analysis of refinery sludge gasification in adiabatic updraft gasifier. **The Scientific World Journal**, 2014.
- AKYUREK, Z. et al. Numerical Simulation of Stoichiometric Thermodynamic Equilibrium Model of a Downdraft Biomass Air Gasifier. **Solid Fuel Chemistry**, v. 53, n. 6, p. 426–435, 2019.
- ALONSO, G.; DEL VALLE, E.; RAMIREZ, J. R. Optimization methods. In: **Desalination in Nuclear Power Plants**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2020. p. 67–76.
- ANDERSON, D. A. et al. **Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer**. 4 th ed. [s.l.] CRC Press, 2021.
- ANDERSSON, B. et al. **Computational fluid dynamics for engineers**. [s.l.] Cambridge University Press, 2012. v. 1
- ANP. Anuário Estatístico Brasileiro 2019. p. 1–264, 2019.
- ANSYS. **Fluent Theory Guide**, 2013.
- ANSYS. **Ansys Fluent Theory Guide v18.2**. [s.l.: s.n.].
- API. **Category Assessment Document for Reclaimed Petroleum Hydrocarbons: Residual Hydrocarbon Wastes from Petroleum Refining**. U.S. EPA HPV Challenge Program. Washington, D.C. USA. Disponível em: <http://petroleumhpv.org/docs/rec_subs/Residual>

hydrocarbon wastes - CAD final 8_30_10.pdf>.

ARIYARATNE, W. K. H. et al. **CFD Approaches for Modeling Gas-Solids Multiphase Flows - A Review**. Proceedings of The 9th EUROSIM Congress on Modelling and Simulation, EUROSIM 2016, The 57th SIMS Conference on Simulation and Modelling SIMS 2016. **Anais...2016**

ASHIZAWA, M. et al. Gasification characteristics of extra-heavy oil in a research-scale gasifier. **Energy**, v. 30, n. 11- 12 SPEC. ISS., p. 2194–2205, 2005.

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

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

BARNETO, A. G. et al. Thermogravimetric monitoring of oil refinery sludge. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 105, p. 8–13, 2014.

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

BASU, P. **Combustion and gasification in fluidized beds**. [s.l.] LLC, 2006.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical design and theory**. 2^a Edição ed. San Diego,USA: Elsevier Academic Press, 2013a.

BASU, P. **Biomass Gasification, Pyrolysis and Torrefaction: Practical Design and Theory**. 2^a ed. San Diego,USA: Elsevier Academic Press, 2013b.

BASU, P. **Circulating fluidized bed boilers: Desing, Operation and Maitenance**. 1^a Edição ed. [s.l.] Springer International Publishing, 2015. v. 54

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

BLAINE, R. L.; KISSINGER, H. E. Homer Kissinger and the Kissinger equation. **Thermochimica Acta**, v. 540, p. 1–6, 2012.

BREEZE, P. Fluidized Bed Combustion and Coal Gasification. **Coal-Fired Generation**, p. 41–

52, 2015.

BUDHATHOKI, R. **Three zone modeling of Downdraft biomass Gasification : Equilibrium and finite Kinetic Approach.** [s.l.] University of Jyvaskyla, 2013.

BUSTAMANTE, F. et al. Uncatalyzed and wall-catalyzed forward water-gas shift reaction kinetics. **AIChE Journal**, v. 51, n. 5, p. 1440–1454, 2005.

CASTILLO SANTIAGO, Y. et al. Assessment of the energy recovery potential of oil sludge through gasification aiming electricity generation. **Energy**, v. 215, 2021.

CHAN, W. P.; WANG, J. Y. Formation of synthetic sludge as a representative tool for thermochemical conversion modelling and performance analysis of sewage sludge – Based on a TG-FTIR study. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 133, n. March, p. 97–106, 2018.

CHENG, S. et al. Combustion behavior and thermochemical treatment scheme analysis of oil sludges and oil sludge semicokes. **Energy**, v. 167, p. 575–587, 2019.

CHU, Z. et al. A review on resource utilization of oil sludge based on pyrolysis and gasification. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 11, n. 3, p. 109692, 2023.

DENG, S. et al. Thermogravimetric study on the Co-combustion characteristics of oily sludge with plant biomass. **Thermochimica Acta**, v. 633, p. 69–76, jun. 2016.

EPE - EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA. **Balanzo energético nacional - BEN 2023.** [s.l: s.n.].

FLYNN, J. H. THE ISOCONVERSIONAL METHOD FOR DETERMINATION OF Corrections for the Doyle approximation. **Journal Of Thermal Analysis**, v. 27, p. 95–102, 1983.

FRIEDMAN, H. L. Kinetics of thermal degradation of char-forming plastics from thermogravimetry. Application to a phenolic plastic. **Journal of Polymer Science Part C: Polymer Symposia**, v. 6, n. 1, p. 183–195, 2007.

GAO, N. et al. Product property and environmental risk assessment of heavy metals during pyrolysis of oily sludge with fly ash additive. **Fuel**, v. 266, n. January, p. 117090, 2020.

GAO, X. et al. Simulation and optimization of rice husk gasification using intrinsic reaction rate based CFD model. **Renewable Energy**, v. 139, p. 611–620, 2019.

GHASSEMI, H.; BEHESHTI, S. M.; SHAHSAVAN-MARKADEH, R. Mathematical

modeling of extra-heavy oil gasification at different fuel water contents. **Fuel**, v. 162, n. September, p. 258–263, 2015.

GHEZELCHI, M. H.; WU, H. Modelling of bio-oil steam gasification in a fluidized bed reactor. **Fuel**, v. 220, n. September 2017, p. 575–585, 2018.

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

GONG, Z. et al. Study on pyrolysis of oil sludge with microalgae residue additive. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 96, n. 9, p. 1919–1925, 2018.

GONZÁLEZ, A. M.; LORA, E. E. S.; PALACIO, J. C. Syngas production from oil sludge gasification and its potential use in power generation systems: An energy and exergy analysis. **Energy**, v. 169, p. 1175–1190, 2019.

HANXUAN, S. et al. Synthesis of nano- β -CD@Fe₃O₄ magnetic material and its application in ultrasonic treatment of oily sludge. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 92, n. November 2022, p. 106256, 2023.

HOU, K.; HUGHES, R. The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ α -Al₂O catalyst. **Chemical Engineering Journal**, v. 82, n. 1–3, p. 311–328, 2001.

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

HU, G. et al. Comparative life-cycle assessment of traditional and emerging oily sludge treatment approaches. **Journal of Cleaner Production**, v. 251, p. 119594, 2020.

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

IEO. **International Energy Outlook 2019** U.S. Energy Information Administration Washington, D.C. USA, 2019.

IRFAN, M. et al. Production of hydrogen enriched syngas from municipal solid waste gasification with waste marble powder as a catalyst. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 44, n. 16, p. 8051–8061, 2019.

JOHNSON, O. A.; AFFAM, A. C. Petroleum sludge treatment and disposal: A review. **Environmental Engineering Research**, v. 24, n. 2, p. 191–201, 2019.

- KIDOGUCHI, K. et al. Study on extra heavy oil gasification reaction process. **JSME International Journal, Series B: Fluids and Thermal Engineering**, v. 45, n. 3, p. 523–529, 2002.
- KIRSANOVS, V. et al. The influence of process temperature, equivalence ratio and fuel moisture content on gasification process: A review. **27th International Conference on Efficiency, Cost, Optimization, Simulation and Environmental Impact of Energy Systems, ECOS 2014**, v. 2, 2014.
- KISSINGER, H. E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis. **Analytical Chemistry**, v. 29, n. 11, p. 1702–1706, 1957.
- KOK, M. V.; GUNDOGAR, A. S. DSC study on combustion and pyrolysis behaviors of Turkish crude oils. **Fuel Processing Technology**, v. 116, p. 110–115, 2013.
- LAW, A. M. **Simulation Modeling and Analysis**. 5. ed. Tucson: Mc Graw Hill Education, 2015.
- LI, Q. et al. Evaluation of pyrolysis residue of oil sludge for recycling as bed material. **Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 98, n. 2, p. 465–474, 2020.
- LIANG, J.; ZHAO, L.; HOU, W. Solid effect in chemical cleaning treatment of oily sludge. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 522, p. 38–42, 2017.
- LIMA, T. M. S. et al. Oil Recovery From Fuel Oil Storage Tank Sludge Using Biosurfactants. **Journal of Bioremediation and Biodegradation**, v. 02, n. 04, 2011.
- LIU, J. et al. Pyrolysis treatment of oil sludge and model-free kinetics analysis. **Journal of Hazardous Materials**, v. 161, n. 2–3, p. 1208–1215, 2009.
- LIU, J.; JIANG, X.; HAN, X. Devolatilization of oil sludge in a lab-scale bubbling fluidized bed. **Journal of Hazardous Materials**, v. 185, n. 2–3, p. 1205–1213, 2011.
- LOCKETT, A. **General-purpose optimization through information maximization**. 5 th ed. Austin, USA: Springer Nature, 2020.
- LOHA, C. et al. Advances in mathematical modeling of fluidized bed gasification. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 40, p. 688–715, 2014.
- LOHA, C.; CHATTOPADHYAY, H.; CHATTERJEE, P. K. Three dimensional kinetic modeling of fluidized bed biomass gasification. **Chemical Engineering Science**, v. 109, p. 53–64, 2014.

- LOONEY, S. W.; HAGAN, J. L. **Statistical Methods for Assessing Biomarkers and Analyzing Biomarker Data**. [s.l.] Elsevier B.V., 2011. v. 27
- MAZLOVA, E. A.; MESHCHERYAKOV, S. V. Ecological Characteristics of oil sludges. **Chemistry and Technology of fuels and oils**, v. 35, n. 1, p. 49–53, 1999.
- MAZZONI, L. et al. Modeling of Plasma and Entrained Flow Co-Gasification of MSW and Petroleum Sludge. **Energy**, p. 117001, 2020.
- MESSAC, A. **Optimization in Practice with MATLAB®**. New York: Cambridge University Press, 2015.
- MOLTÓ, J. et al. Gas production during the pyrolysis and gasification of biological and physico-chemical sludges from oil refinery. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 103, p. 167–172, 2013.
- MORRIN, S. et al. Two stage fluid bed-plasma gasification process for solid waste valorisation: Technical review and preliminary thermodynamic modelling of sulphur emissions. **Waste Management**, v. 32, n. 4, p. 676–684, 2012.
- NAKOD, P. CFD Modeling and Validation of Oxy-Fired and Air-Fired Entrained Flow Gasifiers. v. 2, n. 6, p. 28–40, 2013.
- P, R. et al. CFD simulation for coal gasification in fluidized bed gasifier. **Energy**, v. 281, n. June 2022, p. 128272, 2023.
- PATRA, T. K.; SHETH, P. N. Biomass gasification models for downdraft gasifier: A state-of-the-art review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 50, p. 583–593, 2015.
- PETROVSKY, E. A.; KOLENCHUKOV, O. A.; SOLOVYEV, E. A. **Study of pyrolysis of oil sludge**. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. **Anais...2019**
- QIN, L. et al. Recovery of energy and iron from oily sludge pyrolysis in a fluidized bed reactor. **Journal of Environmental Management**, v. 154, p. 177–182, 2015.
- RAMOS, A.; MONTEIRO, E.; ROUBOA, A. Numerical approaches and comprehensive models for gasification process: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 110, n. May, p. 188–206, 2019.
- RAO, S. S. **Engineering Optimization: theory and practice**. 5th. ed. [s.l.] Wiley, 2020.
- REN, H. et al. Treatment mechanism of sludge containing highly viscous heavy oil using biosurfactant. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 585,

n. October 2019, p. 124117, 2020.

ROLDÁN-CARRILLO, T. et al. Aerobic biodegradation of sludge with high hydrocarbon content generated by a Mexican natural gas processing facility. **Journal of Environmental Management**, v. 95, n. SUPPL., p. S93–S98, 2012.

RUIZ, J. A. A. et al. Biomass gasification for electricity generation: Review of current technology barriers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 18, p. 174–183, 2013.

SANTIAGO, Y. C. **Modelagem computacional do processo de gaseificação de borra de petróleo visando à geração de energia elétrica utilizando o software Aspen Plus™**. [s.l.] Universidade Federal de Itajubá, 2020.

SANTOS, L. G. C. et al. Comparing RBF-FD approximations based on stabilized Gaussians and on polyharmonic splines with polynomials. **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, v. 115, n. 4, p. 462–500, 2018.

SHIE, J. L. et al. Resources recovery of oil sludge by pyrolysis: Kinetics study. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 75, n. 6, p. 443–450, 2000.

SILAEN, A.; WANG, T. Effects of turbulence and devolatilization models on gasification simulation. **25th Annual International Pittsburgh Coal Conference, PCC - Proceedings**, p. 1–16, 2008.

SOKRATES, G. **Infrared and Raman characteristic group frequencies: tables and charts**. [s.l: s.n.].

SPEIGHT, J. G. **Handbook of Gasification Technology**. [s.l: s.n.].

SREEDHARAN, V. CFD Analysis of Coal and Heavy Oil Gasification for Syngas Production. 2012a.

SREEDHARAN, V. CFD Analysis of Coal and Heavy Oil Gasification for Syngas Production. p. 125, 2012b.

SRIVASTAVA, T. Renewable Energy (Gasification). **Advance in Electronic and Electric Engineering**, v. 3, n. 9, p. 1243–1250, 2013.

STANDARD, A. E1641-07, standard test method for decomposition kinetics by thermogravimetry. **ASTM International, West Conshohocken, PA**, v. i, p. 1–6, 2007.

STARINK, M. J. The determination of activation energy from linear heating rate experiments: A comparison of the accuracy of isoconversion methods. **Thermochemica Acta**, v. 404, n. 1–

2, p. 163–176, 2003.

TOPOROV, D. D. **Combustion of Pulverised Coal in a Mixture of Oxygen and Recycled Flue Gas**. 1^a Edição ed. [s.l.] Elsevier, 2014.

TU, J.; YEOH, G.-H.; LIU, C. CFD Mesh Generation: A Practical Guideline. **Computational Fluid Dynamics**, p. 125–154, 2018.

VAEZI, M. et al. Gasification of heavy fuel oils: A thermochemical equilibrium approach. **Fuel**, v. 90, n. 2, p. 878–885, 2011.

VDOVENKO, S.; BOICHENKO, S.; KOCHUBEI, V. Composition and properties of petroleum sludge produced at the refineries. **Chemistry and Chemical Technology**, v. 9, n. 2, p. 257–260, 2015.

VERSTEEG, H. K.; MALALASEKERA, W. **Introduction to Computational Fluid Dynamics**. [s.l.: s.n.]. v. 2

VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data. **Thermochimica Acta**, v. 520, n. 1–2, p. 1–19, 2011.

VYAZOVKIN, S. et al. ICTAC Kinetics Committee recommendations for collecting experimental thermal analysis data for kinetic computations. **Thermochimica Acta**, v. 590, p. 1–23, 2014.

WATANABE, H. et al. Modelling and simulation for extra heavy oil gasification on entrained flow gasifier. **Proceedings of the 2002 International Joint Power Generation Conference**, p. 667–674, 2002.

WESTBROOK, C. K.; DRYER, F. L. Simplified Reaction Mechanisms for the Oxidation of Hydrocarbon Fuels in Flames. **Combustion Science and Technology**, v. 27, n. 1–2, p. 31–43, 1981.

WILSON, P.; MANTOOTH, H. A. Model-Based Optimization Techniques. In: **Model-Based Engineering for Complex Electronic Systems**. [s.l.: s.n.]. p. 347–367.

XU, M. et al. The resource utilization of oily sludge by co-gasification with coal. **Fuel**, v. 126, p. 55–61, 2014.

YANG, H.; CHEN, H. Biomass gasification for synthetic liquid fuel production. In: LUQUE, R.; SPEIGHT, J. G. (Eds.). **Gasification for Synthetic Fuel Production: Fundamentals, Processes and Applications**. [s.l.] Woodhead Publishing Limited, 2015. p. 241–275.

YANG, S. et al. An efficient finite-rate chemistry model for a preconditioned compressible flow solver and its comparison with the flamelet/progress-variable model. **Combustion and Flame**, v. 210, p. 172–182, 2019.

ZHENG, X. et al. Simultaneous Dewatering and Recovering Oil from High-Viscosity Oily Sludge through the Combination Process of Demulsification, Viscosity Reduction, and Centrifugation. **Energy and Fuels**, v. 31, n. 12, p. 14401–14407, 2017.

APÊNDICE A

CÓDIGO MATLAB PARA O CÁLCULO DO RMSE PARA CADA RMSE

```

clear
clc
format long
nomeRBF={'Lin_pur','Lin_pol','Cub_pur','Cub_pol','TPS_pur','TPS_pol'};
NPE_Vec=[0 1 0 1 0 1];
nRBF_Vec=[4 4 5 5 6 6];
aux1='CoeffPopfil_';
namesdados=cell(2,1);
%-----!
% Input dados                               !
%-----!
Vecang={'LHV'};
%Na=7;
nomearq='Tabela_Resultado.xlsx';
nomeshet='Pasta_dados';
posex={'Dado1:Dadox'};
gratex='_LHV';
%-----!
namesdados{1,1}=nomearq;[Na,~]=size(Vecang);
for k=1:Na
    posexcel=posex{k};
    namesdados{2,1}=posexcel;
    namesdados{3,1}=nomeshet;
    [RMSEt,Coefft,Popfilt]=CalcmelhRBF(namesdados);
    [minrmse,Indmin]=min(RMSEt);
    [minrmse,~]=min(RMSEt);
    Coeffdef=Coefft{Indmin};
    Popfildef=Popfilt{Indmin};
    nomeRBFdef=nomeRBF{Indmin};
    nRBF=nRBF_Vec(Indmin);

```

```
NPEt=NPE_Vec(Indmin);  
nomeSave=[aux1,gratex,Vecang{k},'mat'];  
save(nomeSave,'Coeffdef','Popfildef','nomeRBFdef','nRBF','NPEt','RMSEt',,,,  
      'minrmse')  
end
```

APÊNDICE B

CÓDIGO PARA OTIMIZAÇÃO DA FBR OBTIDA

```

clear;close all; clc
tic
%-----!
% Otimiza o trabalho          !
%-----!
% Variavel a ser otimizada:          !
%          iV=1: Delta de press o          !
%          iV=2: Eficiencia          !
%          iV=3: Torque          !
%          !
%-----!
global iV          % globaliza o iV          !
%-----!
iV=2;          % variavel iV          !
%-----!
fun=@LHVCalc;          % Fun o Objetivo          !
nvars=4;          % Numero de variaveis          !
Nobj=1;          % Numero de objetivos          !
A=[];          % Restri es ineq          !
b=[];          % RHS Restri es ineq          !
Aeq=[];          % Restri es equal          !
beq=[];          % RHS Restri es equal          !
lb=[0,0,0,0];          % Limites inferiores          !
ub=[1,1,1,1];          % Limites superiores          !
X0=[0,0,0,0];          % Chute fmincon          !
%-----!

aux1='CoeffPopfil__LHVLHV3,mat';
load(aux1,'Popfildef');
Ne=length(Popfildef(:,1));
IPM=Popfildef;clear Popfildef
IPM(:,nvars+Nobj+1)=[];IPM(:,1)=[];
%-----!
% Fun o de otimiza o por algoritmo genetico          !
%-----!

options
optimoptions('gamultiobj','MaxGenerations',Numero_geracoes,'PopulationSize',,,,

```

```

Ne,'InitialPopulationMatrix',IPM,'MaxStallGenerations',Max_Numero_Geracoes);
% options = optimoptions('gamultiobj','MaxGenerations',400,'PopulationSize',,,,
%           Ne,'InitialPopulationMatrix',IPM,'MaxStallGenerations',100);
[X_optn,fvaln]=gamultiobj(fun,nvars,A,b,Aeq,beq,lb,ub,options);
%-----!
%[X_opt,fval]=fmincon(fun,X0,A,b,Aeq,beq,lb,ub);
%-----!
fvaln=-fvaln;fvaln=fvaln';           % Cambio minimizar !
X_optn=X_optn';
%-----!
mindel=xlsread('Tabela_Dados,xlsx','Pasta_dados','I14:J18');
X_opt=X_optn,*mindel(1:4,2)+mindel(1:4,1);
fval=fvaln,*mindel(5,2)+mindel(5,1);
%fval=fvaln;
%-----!
save('XoptFval_LHVSensiNEW','lb','ub','fvaln','X_optn','fval','X_opt')
toc

```

ANEXO A

Modelagem numérica

As principais equações que descrevem o caso de estudo são baseadas em três princípios: o Princípio da Conservação de Massa, o Princípio da Conservação da Quantidade de Movimento e o Princípio da Conservação da Energia. Todas as equações apresentadas nessa seção foram baseadas no Guia Teórico para utilização do Fluent® (ANSYS, 2017).

As premissas do modelo a ser estudado foram:

- Se trata de um reator isolado termicamente.
- As partículas que compõe o leito, tanto do material inerte quanto do combustível são perfeitamente esféricas e homogêneas.

Neste trabalho foi utilizado o modelo de turbulência k-ε *realizable* para a modelagem da turbulência no reator, o modelo de transporte de espécies para a modelagem das reações químicas. Também foi utilizado o modelo de ordenadas discretas para a introdução de partículas combustíveis no reator, utilizando assim reações volumétricas e reações de parede de partícula.

A solução dos modelos para o ANSYS Fluent v18,2™ é baseada nas premissas de que todas as fases estão na mesma pressão e que as equações de momento e continuidade são resolvidas separadamente para cada fase.

1 Equações de continuidade e momento

1.1. Conservação de massa

A equação de conservação de massa, ou continuidade, pode ser escrita segundo a equação A1. Esta equação tem como base o balanço de massa do elemento fluido, sendo que a taxa líquida de fluxo de massa no elemento é igual à taxa de aumento de massa no mesmo.

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \vec{v}) = S_m \quad (\text{A1})$$

Esta é a equação geral de conservação de massa, sendo válida para fluidos compressíveis. O termo fonte S_m é a massa adicionada à fase contínua pela fase discreta ou outras fontes secundárias. Para fluidos incompressíveis, onde a massa específica ρ é constante, a equação A1 fica igual a $\nabla \cdot (\vec{v}) = S_m$.

1.2. Conservação de momento

A segunda lei de Newton afirma que a taxa de variação do momento de uma partícula de fluido é igual à soma das forças sobre a partícula. A conservação de momento em um *frame* inercial de referência é descrita pela equação A2.

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho \vec{v}) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} \vec{v}) = -\nabla p + \nabla \cdot (\bar{\tau}) + \rho \vec{g} + \vec{F} \quad (\text{A2})$$

Onde p é a pressão estática, $\bar{\tau}$ é o tensor de stress, $\rho \vec{g}$ e \vec{F} são a força gravitacional e as forças externas (como alguma força proveniente da interação com a fase dispersa), respectivamente, \vec{F} também contém outros termos fonte dependendo do modelo como de meios porosos e fontes definidas pelo usuário. Sendo o tensor de stress $\bar{\tau}$ é definido como:

$$\bar{\tau} = \mu \left[(\nabla \vec{v} + \nabla \vec{v}^T) - \frac{2}{3} \nabla \cdot \vec{v} l \right]$$

2 Equação da Energia

A equação de energia é derivada da primeira lei da termodinâmica, que determina que a taxa de variação de energia de uma partícula de fluido é igual à taxa de adição de calor à partícula de fluido mais a taxa de trabalho realizado sobre a partícula, O ANSYS Fluent® resolve a equação da energia seguindo a equação (A3).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \nabla \cdot (\vec{v}(\rho E + p)) = \nabla \cdot \left(k_{eff} \nabla T - \sum_j h_j \vec{J}_j + (\bar{\tau}_{eff} \cdot \vec{v}) \right) + S_h \quad (\text{A3})$$

Onde: k_{eff} condutividade efetiva, k_t condutividade térmica turbulenta, S_h termo que inclui as fontes volumétricas de calor definidas, \vec{J}_j Fluxo difusivo da espécie j , E é calculado a partir da equação (A4), sendo h calculado a partir da equação (A5) considerando um gás ideal.

$$E = h - \frac{p}{\rho} + \frac{v^2}{2} \quad (\text{A4})$$

$$h = \sum_j Y_j h_j \quad (\text{A5})$$

3 Modelo de Turbulência

O modelo utilizado para o cálculo dos tensores de Reynolds da turbulência no gaseificador foi o modelo k- ε *realizable*. Este modelo contém formulações alternativas modelo padrão do Fluent® para o cálculo da viscosidade turbulenta, assim como uma equação de transporte modificada para a taxa de dissipação de épsilon. Dessa forma, este modelo satisfaz algumas restrições matemáticas do tensor de Reynolds, condizentes com a física de escoamentos turbulentos. Este modelo também inclui os efeitos de vorticidade no escoamento.

O modelo k- ε utiliza a hipótese de Boussinesq para a modelagem do tensor de Reynolds, para relacionar o tensor de Reynolds aos gradientes de velocidade, através da equação (A6).

$$-\overline{\rho u'_i u'_j} = \mu_t \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) - \frac{2}{3} \left(\rho k + \mu_t \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \right) \delta_{ij} \quad (\text{A6})$$

Onde: ρ é a massa específica do material, μ_t é a viscosidade turbulenta.

No caso do modelo *realizable*, a viscosidade de turbulenta μ_t é calculada. Segundo a equação (A7), sendo que no caso deste modelo a constante C_μ é calculada segundo a equação (A8). O tempo característico da turbulência de Foucault é definido pela equação (A9).

$$\mu_t = \rho C_\mu \frac{k^2}{\varepsilon} \quad (\text{A7})$$

$$C_\mu = \frac{1}{A_0 + A_S \frac{kU^*}{\varepsilon}} \quad (\text{A8})$$

Onde:

$$U^* \equiv \sqrt{S_{ij}S_{ij} + \tilde{\Omega}_{ij}\tilde{\Omega}_{ij}} \quad (\text{A9})$$

$$\tilde{\Omega}_{ij} = \Omega_{ij} - 2\varepsilon_{ijk}\omega_k \quad (\text{A10})$$

$$\Omega_{ij} = \bar{\Omega}_{ij} - \varepsilon_{ijk}\omega_k \quad (\text{A11})$$

Onde: Ω_{ij} é a taxa média de rotação do tensor em uma célula em movimento com velocidade angular ω_k . As constantes A_0 e A_S são $A_0=4,04$ e $A_S=6^{1/2} \cos\varphi$.

$$\varphi = \frac{1}{3} \cos^{-1}(\sqrt{6}W) \quad (\text{A12})$$

$$W = \frac{S_{ij}S_{jk}S_{ki}}{\tilde{S}^3} \quad (\text{A13})$$

$$\tilde{S} = \sqrt{S_{ij}S_{ij}} \quad (\text{A14})$$

$$S_{ij} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (\text{A15})$$

Onde: S_q termo que inclui as fontes de entalpia.

As equações (A16) e (A17) são equações transporte escalares para k e ε .

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q k_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{U}_q k_q) = \nabla \cdot \left(\mu_q \left(\mu_q + \frac{\mu_{t,q}}{\sigma_k} \right) \nabla k_q \right) + \alpha_q G_{k,q} \quad (\text{A16})$$

$$+ \alpha_q G_b - Y_M - \alpha_q \rho_q \varepsilon_q + \alpha_q \rho_q \Pi_{k_q} + S_k$$

$$\frac{\partial}{\partial t} (\alpha_q \rho_q \varepsilon_q) + \nabla \cdot (\alpha_q \rho_q \vec{U}_q \varepsilon_q) = \nabla \cdot \left(\alpha_q \left(\mu_q + \frac{\mu_{t,q}}{\sigma_\varepsilon} \right) \nabla \varepsilon_q \right) + R_\varepsilon + \quad (\text{A17})$$

$$+ \alpha_q \frac{\varepsilon_q}{k_q} (C_{1\varepsilon} G_{k,q} - C_{2\varepsilon} \rho_q \varepsilon_q + C_{1\varepsilon} C_{3\varepsilon} G_b) + \alpha_q \rho_q \Pi_{\varepsilon_q} + S_\varepsilon$$

Sendo:

$$G_k = -\overline{\rho u'_i u'_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (\text{A18})$$

$$G_k = \mu_t \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \quad (\text{A19})$$

$$G_k = \mu_t S^2 \quad (\text{A20})$$

$$S \equiv \sqrt{2S_{ij}S_{ij}} \quad (\text{A21})$$

Onde, para baixos valores de Reynolds:

$$d \left(\frac{\rho^2 k}{\sqrt{\varepsilon} \mu} \right) = 1,72 \frac{\hat{v}}{\sqrt{v^2 - 1 + C_v}} d\hat{v} \quad (\text{A22})$$

$$\hat{\nu} = \frac{\mu_{eff}}{\mu}$$

$$C_v \approx 100$$

3.1 Transferência convectiva de calor e massa

A transferência de calor turbulenta é modelada baseada no conceito análogo à transferência de momento turbulento. A equação de energia utilizada é a equação (A23).

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho E) + \frac{\partial}{\partial x_i}[u_i(\rho E + p)] = \frac{\partial}{\partial x_j}\left(k_{eff} \frac{\partial T}{\partial x_j} + u_i(\tau_{ij})_{eff}\right) + S_h \quad (\text{A23})$$

Sendo:

$$(\tau_{ij})_{eff} = \mu_{eff} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) - \frac{2}{3} \mu_{eff} \frac{\partial u_k}{\partial x_k} \delta_{ij} \quad (\text{A24})$$

$$k_{eff} = \alpha c_p \mu_{eff}$$

$$\alpha_0 = 1/p_r$$

Onde: $(\tau_{ij})_{eff}$ tensor de stress, k_{eff} condutividade térmica efetiva.

4 Modelo de transporte de espécies

Entre os modelos disponibilizados pelo ANSYS Fluent® está o modelo de transporte de espécies, que pode ser utilizado para a modelagem de reações químicas através da utilização de equações de conservação descrevendo a convecção, difusão e reação para cada espécie dentro do modelo.

Neste trabalho foram utilizadas reações volumétricas para a descrição das reações de gaseificação, de forma que se considerou que as reações ocorrem de forma instantânea, ocorrendo simultaneamente ao longo do gaseificador. Utilizando este tipo de modelo a fração mássica de cada espécie (Y_i) através da solução da equação para a espécie i .

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho Y_i) + \nabla \cdot (\rho \vec{v} Y_i) = -\nabla \cdot \vec{J}_i + R_i + S_i \quad (\text{A25})$$

Onde: R_i taxa de produção da espécie i , S_i taxa de criação por adição das fases dispersas somada a outras definições do modelo da fase i .

4.1 Difusividade mássica em escoamentos laminares

$$\vec{J}_i = -\rho D_{i,m} \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (\text{A26})$$

Onde: $D_{i,m}$ coeficiente de difusividade mássica para a espécie i , $D_{T,i}$ coeficiente de difusividade térmica para a espécie i .

4.2 Difusividade mássica em escoamentos turbulentos

$$\vec{J}_i = -\left(\rho D_{i,m} + \frac{\mu_t}{Sc_t}\right) \nabla Y_i - D_{T,i} \frac{\nabla T}{T} \quad (\text{A27})$$

Onde: Sc_t número de Schmidt (definido por 0,7 por padrão)

Para escoamentos com mistura, o transporte de entalpia por difusão é calculado pela equação (A28).

$$\nabla \cdot \left[\sum_{i=1}^n h_i \vec{J}_i \right] \eta'_{j,r} \quad (\text{A28})$$

Dentre os modelos de transporte de espécie presentes no Fluent o modelo utilizado neste trabalho foi o modelo *finite rate/eddy-dissipation*. O *finite rate* é utilizado quando não há modelos de interação turbulência/química, a variação da turbulência é desconsiderada e as taxas de reação são determinadas pela equação de Arrhenius, com a energia de ativação e fator pré-exponencial. Dentro do Fluent esse modelo utiliza a equação (A29) para o cálculo da taxa molar de produção ou consumo das espécies i na reação r .

Já no modelo *eddy-dissipation* somente assume-se que as reações são controladas pela turbulência, não se considera a equação de Arrhenius. Neste caso a taxa molar de produção/consumo das espécies é calculada a partir das equações (A30) e (A31).

Para o modelo utilizado, que combina os dois modelos (*finite rate/eddy-dissipation*), as três equações citadas são utilizadas, o valor da taxa de reação é calculado como o mínimo valor das duas taxas.

$$\hat{R}_{i,r} = \Gamma(v''_{i,r} - v'_{i,r}) \left(k_{f,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{\eta'_{j,r}} - k_{b,r} \prod_{j=1}^N [C_{j,r}]^{v''_{j,r}} \right) \quad (\text{A29})$$

Onde: $C_{j,r}$ concentração molar da espécie j na reação r , $\eta'_{j,r}$ expoente para a espécie j reagente na reação r , $\eta''_{j,r}$ expoente para a espécie j produto da reação r .

$$R_{i,r} = v'_{i,r} M_{w,i} A \rho \frac{\varepsilon}{k} \min_{\mathfrak{R}} \left(\frac{Y_{\mathfrak{R}}}{v'_{\mathfrak{R},r} M_{w,\mathfrak{R}}} \right) \quad (\text{A30})$$

$$R_{i,r} = v'_{i,r} M_{w,i} A B \rho \frac{\varepsilon}{k} \frac{\sum_P Y_P}{\sum_j v''_{j,r} M_{w,j}} \quad (\text{A31})$$

Onde: Y_p fração mássica das espécies produto P , $Y_{\mathfrak{R}}$ fração mássica da espécie reagente \mathfrak{R} , A constante empírica (= 4), B constante empírica (= 5).

5 Modelo de fase discreta

O modelo de fase discreta se baseia no modelo Euler-Lagrange, que considera a fase fluida como um meio contínuo modelado pelas equações de Navier-Stokes e uma fase discreta composta por partículas acompanhadas através do meio contínuo. Há troca de momento, massa e energia entre a fase discreta e o meio fluido.

5.1 Equação de movimento de partículas

A trajetória das partículas é calculada pela integração do balanço de força das partículas, que equaciona a inércia das partículas com as forças atuando sobre as partículas, segundo a equação (A32).

$$\frac{d\vec{u}_p}{dt} = \frac{\vec{u} - \vec{u}_p}{\tau_r} + \frac{\vec{g}(\rho_p - \rho)}{\rho_p} + \vec{F} \quad (\text{A32})$$

Sendo:

$$\tau_r = \frac{\rho_p d_p^2}{18\mu} \frac{24}{c_d Re} \quad (\text{A33})$$

$$Re \equiv \frac{\rho d_p |\vec{u}_p - \vec{u}|}{\mu} \quad (\text{A34})$$

Onde: \vec{F} é um termo adicional de aceleração, $\frac{\vec{u} - \vec{u}_p}{\tau_r}$ é a força de arrasto por unidade de massa, τ_r é o tempo de relaxação de partícula, \vec{u} é a velocidade da fase fluida.

Se \vec{F} se refere à força necessária para acelerar o fluido em torno da partícula, então \vec{F} é calculada segundo a equação (A35), se \vec{F} é a força adicional devido ao gradiente de pressão, então é calculada segundo a equação (A36).

$$\vec{F} = C_{vm} \frac{\rho}{\rho_p} \left(\vec{u}_p \nabla \vec{u} - \frac{d\vec{u}_p}{dt} \right) \quad (\text{A35})$$

$$\vec{F} = C_{vm} \frac{\rho}{\rho_p} \vec{u}_p \nabla \vec{u} \quad (\text{A36})$$

5.2 Modelo de coeficiente de arraste

Foi utilizado o modelo de arraste considerando as partículas como perfeitamente esféricas. O coeficiente de arraste é calculado pela equação (A37).

$$C_D = \alpha_1 + \frac{\alpha_2}{Re} + \frac{\alpha_3}{Re^2} \quad (\text{A37})$$

Onde: α_1 , α_2 e α_3 são constantes aplicadas por Morsi e Alexander.

5.3 Leis de troca de calor e massa

As leis de troca de calor e massa modelam o comportamento de partículas e sua interação com a fase contínua. A modelagem de partículas combustíveis é feita a partir da introdução das Leis 1, 4, 5 e 6.

5.3.1 Lei 1/Lei 6 - Lei do aquecimento/resfriamento inerte

Estas leis são aplicadas enquanto a temperatura de partícula T_p é inferior à temperatura de vaporização T_{vap} (Lei 1) e após as frações voláteis e combustíveis serem completamente consumidas (Lei 6).

Lei 1:
$$T_p < T_{vap} \quad (\text{A38})$$

Lei 6:
$$m_p \leq (1 - f_{v,0})m_{p,0} \quad (\text{A39})$$

Onde: $m_{p,0}$ é a massa inicial da partícula, m_p é a massa atual da partícula.

ANSYS Fluent® usa um balanço simples de calor para relacionar a temperatura de partícula com a transferência de calor por convecção e a absorção/emissão de radiação na superfície da partícula, demonstrado na equação (A40). Essa equação assume que a temperatura de através da partícula é constante.

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = hA_p(T_\infty - T_p) + \varepsilon_p A_p \sigma (\theta_R^4 - T_p^4) \quad (\text{A40})$$

Onde: c_p é o calor específico da partícula, A_p é a área de superfície da partícula, T_∞ é a temperatura local da fase contínua, h é o coeficiente de transferência de calor, ε_p é a emissividade da partícula, σ é a constante de Stefan-Boltzmann ($5,67 \cdot 10^{-8} \text{ W/m}^2 - \text{K}^4$), θ_R é a temperatura de radiação.

A equação (A40) é integralizada no tempo, segundo a equação (A41), utilizando uma aproximação que assume que a temperatura de partícula varia lentamente de um incremento de tempo para o próximo.

$$m_p c_p \frac{dT_p}{dt} = A_p \{ -[h + \varepsilon_p \sigma T_p^3] T_p + [h T_\infty + \varepsilon_p \sigma \theta_R^4] \} \quad (\text{A41})$$

Conforme a trajetória da partícula é calculada, a equação (A41) é integralizada para o cálculo da temperatura de partícula no próximo incremento de tempo, produzindo a equação (A42).

$$T_p(t + \Delta t) = \alpha_p + [T_p(t) - \alpha_p] e^{-\beta_p \Delta t} \quad (\text{A42})$$

Onde:

$$\alpha_p = \frac{h T_\infty + \varepsilon_p \sigma \theta_R^4}{h + \varepsilon_p \sigma T_p^3(t)} \quad (\text{A43})$$

$$\beta_p = \frac{A_p (h + \varepsilon_p \sigma T_p^3(t))}{m_p c_p} \quad (\text{A44})$$

O coeficiente de transferência de calor (h) é calculado usando a correlação de Ranz e Marshall (equação (A45)).

$$Nu = \frac{h d_p}{k_\infty} = 2,0 + 0,6 Re_d^{1/2} Pr^{1/3} \quad (\text{A45})$$

Onde: d_p é o diâmetro de partícula, k_∞ é a condutividade térmica da fase contínua, Re_d é o número de Reynolds baseado no diâmetro de partícula e velocidade relativa, Pr é o número de Prandtl da fase contínua.

Por fim, a variação de calor na partícula conforme esta passa cada célula é computada como variação de calor na fase contínua no cálculo de energia subsequente desta fase.

5.3.2 Lei 4 – Devolatilização

A lei de devolatilização é aplicada a uma partícula combustível quando a partícula atinge a temperatura de vaporização até o momento que a massa da partícula seja maior que a massa inicial de partícula menos a fração volátil e a fração de umidade da partícula.

$$T_p \geq T_{vap} \text{ e } T_p \leq T_{bp} \quad (\text{A46})$$

$$m_p < (1 - f_{v,0})(1 - f_{w,0})m_{p,0} \quad (\text{A47})$$

Onde: $f_{w,0}$ é a fração mássica de material que evapora, $f_{v,0}$ é a fração mássica de material volátil.

Existem quatro modelos diferentes de devolatilização no ANSYS Fluent®, o modelo utilizado neste trabalho foi o modelo de taxa única, que assume que a taxa de devolatilização é uma função de primeira ordem que depende da quantidade de voláteis restantes na partícula, segundo a equação (A48).

$$-\frac{dm_p}{dt} = k[m_p - (1 - f_{v,0})(1 - f_{w,0})m_{p,0}] \quad (\text{A48})$$

A taxa cinética k é definida pela equação de Arrhenius (A49).

$$k = Ae^{-(E/RT)} \quad (\text{A49})$$

O valor do fator pré-exponencial (A) e da energia de ativação do material (E) podem ser introduzidos manualmente no modelo.

5.3.3 Lei 5 – Combustão de superfície

Após a completa decomposição dos voláteis e da umidade do material, as reações de superfície são iniciadas para a reação da fração combustível do material (equação (A50)), segundo a lei 5, que permanece ativa até que toda a fração de material combustível (f_{comb}) seja consumida (equação (A51)).

$$m_p < (1 - f_{v,0})(1 - f_{w,0})m_{p,0} \quad (\text{A50})$$

$$m_p > (1 - f_{v,0} - f_{comb})(1 - f_{w,0})m_{p,0} \quad (\text{A51})$$

Neste trabalho o modelo de combustão da Lei 5 utilizado foi o modelo de múltiplas reações de superfície de partícula. Neste modelo se define as espécies químicas correspondentes à fração combustível do material e são definidas reações químicas que tenham a participação destas espécies. Assim, se essas espécies são consumidas, a fração combustível não volátil (“*char*”) é reduzida, até que restem apenas cinzas.

5.4 Taxas de reação

5.4.1 Taxa de reação:

A taxa de reação ou taxa de reação global geralmente se refere à taxa de reação global na qual uma reação química ocorre no sistema. É basicamente a velocidade com que os reagentes são transformados em produtos. A taxa de reação (R) é geralmente descrita pela equação A52 de taxa de reação de ordem n em relação aos reagentes.

$$R = k[A]^m[B]^n \quad (\text{A52})$$

Onde: R é a taxa de reação, k é a constante da taxa de reação, $[A]$ e $[B]$ são as concentrações dos reagentes e m e n são os expoentes da ordem da reação para os reagentes A e B , respectivamente.

5.4.2 Taxa cinética de reação

A taxa cinética de reação é geralmente se refere às taxas de reação especificadas por um mecanismo cinético químico detalhado. Esse mecanismo inclui informações sobre as vias de reação, constantes de taxa e espécies envolvidas nas reações químicas. A taxa de reação cinética é essencialmente a taxa na qual ocorrem as reações químicas individuais com base em sua cinética específica, podendo ser descrita pela equação A53.

$$R_i = k_i \prod_j [C_j]^{v_{ij}} \quad (\text{A53})$$

Onde: R_i é a taxa de reação para a reação i , k_i é a constante de taxa da reação i , C_j é a concentração da espécie j e v_{ij} é o coeficiente estequiométrico da espécie j na reação i .

5.4.3 Taxa turbulenta de reação

A taxa de reação turbulenta em ANSYS Fluent é geralmente modelada usando o modelo de Eddy Dissipation Concept (EDC), que incorpora a turbulência na cinética química. Esta taxa se refere especificamente à modelagem de reações químicas em fluxos turbulentos. Fluxos turbulentos podem afetar o transporte e a mistura de reagentes e produtos, e a taxa de reação turbulenta leva em consideração esses efeitos. A equação para a taxa de reação turbulenta é dada pela equação A54.

$$R_t = \rho D Y_k \quad (\text{A54})$$

Onde: R_t é a taxa turbulenta de reação, ρ é a massa específica do fluido, D é a taxa de dissipação de energia turbulenta e Y_k é a fração mássica de uma espécie combustível.

ANEXO B

MÉTODOS DE ANÁLISE CINÉTICA DE CONVERSÃO TÉRMICA

A taxa de reação primária em partículas sólidas pode ser descrita como um coeficiente (k) multiplicado por uma função da concentração do reagente:

$$rate = k \cdot f(reagents_{concentration}) \quad (B1)$$

Ambos os estudos cinéticos isotérmicos e não isotérmicos são desenvolvidos com base na Equação (B2)

$$k = Ae^{\left(\frac{-E\alpha}{RT}\right)} \quad (B2)$$

Esses métodos que tem base no grau de conversão, ou seja, α , cujos valores variam de 0 a 1, parâmetro que descreve o progresso da reação desde o estado inicial ($\alpha = 0$) até o estado final ($\alpha = 1$). Isso pode ser determinado experimentalmente em função da mudança geral de uma propriedade física que acompanha um processo (massa, conversão, entre outros) (VYAZOVKIN et al., 2014). O grau de conversão α é definido como a perda de material dividida pela perda total de massa conforme T ou t tende ao infinito:

$$\alpha = \frac{(m_0 - m)}{m_0 - m_\infty} \quad (B3)$$

Onde: m_0 é a massa inicial da amostra, m é a massa do material no tempo t e m_∞ é a massa final. A conversão é a base para todos os métodos cinéticos selecionados para o cálculo da energia de ativação.

1 Método Kissinger

O método de Kissinger (KISSINGER, 1957) é uma abordagem sem modelo usada para determinar parâmetros cinéticos por meio de análise térmica. É um método de análise de reação cinética de primeira ordem bem conhecido devido ao seu uso simples, rápido e confiável. Baseia-se no cálculo do pico de temperatura (T_m) para experimentos não isotérmicos usando diferentes taxas de aquecimento. A energia de ativação aparente é determinada pela inclinação da linha de regressão de ajuste formada no gráfico do logaritmo de β/T_m^2 versus o inverso da temperatura T_m . O método pressupõe que o termo $f'(\alpha_m)$ é constante, significando que o termo

é independente de β e T_m . Inicialmente o método é derivado para reação de primeira ordem ($f(\alpha)=1-\alpha$) (BLAINE; KISSINGER, 2012). Este método é baseado na temperatura diferencial θ , conforme descrito por:

$$\frac{d\theta}{dt} = f' \left(\frac{d\alpha}{dt} \right) \frac{d^2\alpha}{dt^2} \quad (\text{B4})$$

Quando θ é máximo, $d\theta/dt$ é igual a zero; nesse ponto, a taxa de reação pode ser expressa como:

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \left[\frac{E\beta_m}{RT^2} + Af'(\alpha_m)e^{-E/RT} \right] \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_m = 0 \quad (\text{B5})$$

Onde β_m é igual a dT/dt no ponto de máxima taxa de reação, β_m será constante e igual a β (dT/dt) apenas quando o experimento ocorre a uma taxa de aquecimento constante. Assim, a partir da Equação B5:

$$\frac{E\beta_m}{RT^2} = -Af'(\alpha_m)e^{-E/RT} \quad (\text{B6})$$

Organizando a Equação B6 e aplicando o logaritmo, a seguinte equação é obtida:

$$\ln \left(\frac{\beta_m}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{-AR}{E} f'(\alpha_m) \right) - \frac{E}{RT_m} \quad (\text{B7})$$

No caso de reações de primeira ordem, $f(\alpha) = 1 - \alpha$, então $f'(\alpha) = -1$. Assim a Equação B7 é transformada em:

$$\ln \left(\frac{\beta_m}{T_m^2} \right) = \ln \left(\frac{AR}{E} \right) - \frac{E}{RT_m} \quad (\text{B8})$$

Portanto, considerando uma reação de primeira ordem e $\beta_m > 0$, o gráfico de $\ln \left(\frac{\beta_m}{T_m^2} \right)$ vs $1/T_m$ resultará em uma linha reta. A partir da inclinação desta curva, a energia de ativação é calculada independentemente da taxa de aquecimento utilizado para atingir a taxa máxima de reação e o valor da fração de conversão (α_m) neste ponto m.

O método de Kissinger fornece principalmente um valor único para a energia de ativação para qualquer processo, independentemente de sua complexidade cinética real. Como a cinética multi-etapas requer mais do que um único valor para a energia de ativação, um método

isoconversional é necessário para suportar os resultados obtidos com o método de Kissinger (STARINK, 2003).

2 Método Friedman

O princípio isoconversional afirma que a reação em uma extensão constante de conversão é apenas uma função da temperatura. Este método pode ser demonstrado pelo logaritmo da função da taxa de conversão (Equação B9) considerando uma conversão contínua, conforme visto na Equação B10.

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (\text{B9})$$

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = \left[\frac{\partial \ln k(T)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} + \left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} \quad (\text{B10})$$

Onde: $d\alpha/dt$ é a taxa de reação instantânea e o subscrito α indica os valores relacionados a uma determinada extensão de conversão. Como α é constante, $f(\alpha)$ também é constante, assim $\left[\frac{\partial \ln f(\alpha)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = 0$. Portanto, a Equação B10 pode ser reescrita como a Equação B11.

$$\left[\frac{\partial \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)}{\partial T^{-1}} \right]_{\alpha} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (\text{B11})$$

Da Equação B11, a taxa de isoconversão pode ser usada para avaliar valores de isoconversão de energia de ativação sem assumir ou determinar a forma do modelo de reação. Os princípios isoconversionais são a base de muitos métodos computacionais isoconversionais que são normalmente divididos em diferenciais e integrais (FRIEDMAN, 2007).

O método de Friedman é provavelmente o mais geral e amplamente conhecido de todos os métodos isoconversionais diferenciais e é descrito pela Equação B12:

$$\frac{d \ln \left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\alpha}}{dT^{-1}} = -\frac{E_{\alpha}}{R} \quad (\text{B12})$$

Onde: α é a extensão da conversão, t é o tempo, T é a temperatura absoluta, R é a constante universal do gás e E_a é a energia de ativação efetiva para um valor de conversão constante. Reorganizando a Equação B12, é possível obter a Equação B13:

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_\alpha = \ln(f(\alpha)A_\alpha) - \frac{E_\alpha}{RT} \quad (\text{B13})$$

Esta expressão permite o cálculo da energia de ativação efetiva a partir da inclinação do gráfico $\ln(d\alpha/dt)_\alpha$ vs $1/T$ para cada valor de conversão, α , onde a inclinação é $-E_a/R$. A vantagem deste método é que ele não usa aproximações e pode ser aplicado a qualquer arranjo de temperatura. Sua desvantagem é que ele é muito sensível a ruídos ou erros experimentais da variável física escolhida (α) para descrever a dependência da velocidade do processo com a temperatura.

3 Ozawa-Flynn-Wall method

Conforme descrito em Ozawa-Flynn-Wall, um método de cinética não isotérmica foi aplicado para determinar a energia de ativação do material e o fator pré-exponencial (FLYNN, 1983; STANDARD, 2007). Equação B2 pode ser reescrita como:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) = Ae^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)}f(\alpha) \quad (\text{B14})$$

Em condições não isotérmicas, a dependência de tempo explícita da equação de taxa cinética pode ser aproximada usando β . Considerando uma taxa de aquecimento linear, da/dT pode ser escrito como um β :

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{1}{\beta} \left(\frac{d\alpha}{dT}\right) \quad (\text{B15})$$

Combinando Equações B(B14) e B(B15), obtém-se a seguinte expressão, para o cálculo da variação da conversão com a variação de temperatura, que pode ser reescrita como a Equação B17:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} f(\alpha) \quad (\text{B16})$$

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \cdot \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (\text{B17})$$

Integrando a equação (B17), com a conversão variando de 0 (zero) a conversão (α) e a temperatura variando da temperatura inicial (T_0) a temperatura (T), tem-se:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \left(1/f(\alpha)\right) d\alpha = \int_{T_0}^{T_\alpha} \left(A/\beta\right) \cdot \exp(-E/RT) dT = \int_0^{t_\alpha} A \cdot \exp(-E/RT) dt \quad (\text{B18})$$

Considerando taxas de aquecimento lineares, a temperatura em um momento em um momento t pode ser calculada a partir da taxa de aquecimento e da temperatura inicial da amostra, segundo a Equação B19.

$$T = T_0 + \beta \cdot t \quad (\text{B19})$$

Considerando (E/RT) como uma variável x a função $g(\alpha)$ é reescrita como a Equação B20.

$$g(\alpha) = \left(AE/R\beta\right) \cdot p(x) \quad (\text{B20})$$

Considerando a aproximação de Doyle (Equação B21), pode-se escrever a Equação B20.

$$\text{Log}(p(x)) \approx -1,315 - b \cdot x \quad (\text{B21})$$

Sendo:

$$b = f(E/RT) \quad (\text{B22})$$

$$\text{Log}(\beta) = c - (b \cdot E_\alpha/R) \cdot (1/T) \quad (\text{B23})$$

Onde $-(b \cdot E_\alpha/R) = \Delta \log \beta / \Delta(1/T)$ é a inclinação da curva e c é uma constante. Rearranjando a Equação B23, tem-se:

$$E_\alpha = -R \cdot (\Delta \log \beta / \Delta(1/T)) / b \quad (\text{B24})$$

O valor da constante de integração b , assim como os valores de x são tabelados neste método, a tabela completa pode ser encontrada na Tabela B1.

Tabela B1. Constantes numéricas de integração do método ASTM E 1641-04

x=E/RT	a	b(1/K)
15	8,918	0,491
16	9,406	0,488
17	9,890	0,484
18	10,372	0,482
19	10,851	0,479
20	11,3277	0,477
21	11,803	0,475
22	12,276	0,473
23	12,747	0,471
24	13,217	0,470
25	13,686	0,469
26	14,153	0,467
27	14,619	0,466
28	15,084	0,465
29	15,547	0,463
30	16,0104	0,4629
31	16,472	0,462
32	16,933	0,461
33	17,394	0,461
34	17,853	0,459
35	18,312	0,459
36	18,770	0,458
37	19,228	0,458
38	19,684	0,456
39	20,141	0,456
40	20,5967	0,4558
41	21,052	0,455
42	21,507	0,455
43	21,961	0,454
44	22,415	0,454
45	22,868	0,453
46	23,321	0,453
47	23,774	0,453
48	24,226	0,452
49	24,678	0,452
50	25,1295	0,4515
51	25,5806	0,4511
52	26,0314	0,4508
53	26,4820	0,4506
54	26,9323	0,4503
55	27,3823	0,4500
56	27,8319	0,4498
57	28,2814	0,4495
58	28,7305	0,4491

A partir dos dados de conversão para cada taxa de aquecimento é possível construir as curvas do logaritmo da taxa de aquecimento pelo inverso da temperatura para diferentes percentagens de conversão, iniciando em 5% até chegar ao limite de conversão do material, com incremento de 5%. A temperatura para cada ponto será a temperatura em que foi atingido o valor de conversão correspondente.

Com a inclinação das curvas é possível calcular um valor inicial de energia de ativação utilizando um valor tabelado de b , a partir da Equação (B17). A partir dos valores iniciais encontrados é recalculado o valor de x e, com o auxílio da Tabela B1, são encontrados os novos valores para b e se recalcula a energia de ativação. Este processo é repetido até que a variação entre os valores da energia de ativação seja inferior a 1%.

ANEXO C

FUNÇÕES DE BASE RADIAL

Para a otimização foi utilizado o método baseado na construção de um metamodelo único (estanque), sendo construído um metamodelo baseado em funções de base radial (RBF - *Radial Basis Functions* em inglês).

As RBF são funções de aproximação que dependem da distância da origem $\phi(X) = \phi(\|X\|)$, ou alternativamente da distância de outro ponto qualquer X_i chamado centro, $\phi(X) = \phi(\|X - X_i\|)$, onde X e $X_i \in \mathbb{R}^{n_{var}}$ (SANTOS et al., 2018). As RBF utilizadas para as construção dos metamodelos para função $f(X)$ a partir de interpolações a partir de um conjunto de pontos distintos $X_i, i = 1, \dots, N_{exp}$, com valores funcionais conhecidos $f(X_i) = f_i$. Uma função de aproximação interpolante $S(X)$ (Eq. E1) é dada pela soma ponderada das RBF associadas aos diferentes centros X_i .

$$S(X) = \sum_{i=1}^{N_{exp}} a_i \phi(\|X - X_i\|) \quad (\text{E1})$$

A utilização das condições de interpolação $S(X_i) = f_i, i = 1, \dots, N_{exp}$, segundo a Equação E1 leva a um sistema de equações lineares ($[\varphi]\{\alpha\} = \{F\}$) onde são calculados os coeficientes α_i . As RBF utilizadas neste trabalho podem ser observadas na Tabela E1, onde r é a distância do ponto ao centro. Em alguns casos, para melhorar a precisão da aproximação e a suavidade das RBF apresentadas, é necessário adicionar um polinômio de extensão à aproximação da Equação E1, resultando na Equação E2.

Tabela E1. Funções de base radial utilizadas (SANTOS et al., 2018)

RBF	$\phi(r)$
Poliharmônicas	$r^{2\beta-1} \quad \beta \in \mathbb{N}$
Splines Poliharmônicas	$r^{2\beta} \log(r) \quad \beta \in \mathbb{N}$
TPS	$r^2 \log(r)$

$$S(X) = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \alpha_i \phi(\|X - X_i\|) + \mu_0 + \sum_{i=1}^{n_{var}} \mu_i x_i \quad (\text{E2})$$

Onde: x_i são as variáveis de decisão atuais ou as componentes do vetor de decisão $X = (x_1 \ x_2 \ \dots \ x_{n_{var}})$ e μ_i são os coeficientes do polinômio de extensão linear. A determinação dos coeficientes α_i e μ_i é feita a partir das N_{exp} condições de interpolação e $n_{var} + 1$ condições de compatibilidade para o polinômio de extensão. Isso resulta no sistema de ordem $N_{exp} + n_{var} + 1$ da Equação E3 apresentada de forma matricial, os componentes destas matrizes são apresentados na Tabela E2. O vetor nulo $\hat{0}$ e a matriz P refletem a inserção das condições de compatibilidade: o vetor dos valores de cada base polinomial $1, x_1, x_2, \dots, x_{n_{var}}$, calculados nos pontos de interpolação, deve ser ortogonal ao vetor α dos coeficientes das RBFs.

$$\begin{bmatrix} \varphi & P \\ P^T & \hat{0} \end{bmatrix} \begin{Bmatrix} \alpha \\ \mu \end{Bmatrix} = \begin{Bmatrix} F \\ \hat{0} \end{Bmatrix} \quad (\text{E3})$$

Tabela E2. Componentes das matrizes componentes da Equação E3

$\varphi \in \mathbb{R}^{N_{exp} \times N_{exp}}$	$\varphi = [\varphi_{ij}] = \phi(\ X_i - X_j\); i, j = 1, 2, \dots, N_{exp}$
$P \in \mathbb{R}^{N_{exp} \times (n_{var}+1)}$	$P = \begin{bmatrix} 1 & x_{1,1} & \dots & x_{n_{var},1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & x_{1,N_{exp}} & \dots & x_{n_{var},N_{exp}} \end{bmatrix}$
$F \in \mathbb{R}^{N_{exp} \times 1}$	$F = \left(f(X_1) \ f(X_2) \ \dots \ f(X_{N_{exp}}) \right)^T$
$\alpha \in \mathbb{R}^{N_{exp} \times 1}$	$\alpha = \left(\alpha_1 \ \alpha_2 \ \dots \ \alpha_{N_{exp}} \right)^T$
$\mu \in \mathbb{R}^{(n_{var}+1) \times 1}$	$\mu = \left(\mu_0 \ \mu_1 \ \mu_2 \ \dots \ \mu_{n_{var}} \right)^T$

Foram comparadas duas funções diferentes de base radial, com variações da ordem (β) da função, com e sem polinômios de extensão. Dessa forma, foram construídos seis metamodelos com as funções de base radial: poliharmônica linear ($\beta = 1$), poliharmônica cúbica ($\beta = 2$), *Thin Plate Spline* (TPS), todas estas com e sem polinômio de extensão.

Devido às características da interpolação das RBFs elas podem envolver uma estimativa do erro entre a aproximação e a função real. Para cada RBF foi calculado o Erro Médio Quadrático (RMSE - *Root Mean Square Error*), calculado a partir da raiz quadrada da média do quadrado

da diferença entre o valor da função real (f) e o valor da função aproximada (\tilde{f}) para todos os pontos do DOE, sendo calculado segundo a equação E4.

$$RMSE = \left[\frac{1}{N_p} \sum_{i=1}^{N_p} (f(S) - \tilde{f}(S))^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{E4})$$

Onde: N_p é o número total de pontos de amostragem.

A análise utilizando o RMSE é frequentemente usada na construção de metamodelos, mas requer uma grande quantidade de amostras para um cálculo mais preciso.

ANEXO D

MÉTODO DE CORRELAÇÃO DE SPEARMAN

Uma definição do coeficiente de correlação de Spearman r_s pode ser feita através da correlação de Pearson (LOONEY & HAGAN, 2011), calculado a partir da observação dos valores x e y terem sido ordenados do menor para o maior e substituídos por sua colocação. Onde u_1, u_2, \dots, u_n são as colocações de n valores observados de X e v_1, v_2, \dots, v_n denotam as colocações para os n valores observados para Y . Assim, r_s é definido a partir da Equação F1.

$$r_s = \frac{S_{uv}}{\sqrt{S_u^2 S_v^2}} \quad (\text{F1})$$

Onde: S_{uv} é a covariância entre os valores de u e v , S_u^2 é a variância dos valores de u , e S_v^2 é a variância dos valores de v .

Para cada valor de correlação é calculado o valor p da correlação, a partir deste valor é calculada a relevância da correlação. O teste t de hipótese nula é obtido pela Equação F1, onde a variável t é aproximadamente distribuída como a Distribuição de Student $A(t, df)$ onde $df = n - 2$ graus de liberdade.

$$t = \frac{r_{XY} \sqrt{n - 2}}{\sqrt{1 - r_{XY}^2}}$$

Onde: n é o número de amostras, r_{XY} correlação observada entre X (parâmetro de entrada) e Y (parâmetro de saída); ρ_{XY} é a correlação real entre os valores de X e Y; H_0 é a hipótese nula para r_{XY} : $\rho_{XY} = 0$.

O valor p corresponde a probabilidade de se obter a mesma r_{XY} assumindo-se a hipótese nula como verdadeira. O valor p é dado por $1 - A(t, df)$.