ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR Leanardo Verbicaro Perdomo ...... E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 25 102 12008 65 engo ORIENTADOR

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

# Caracterização Experimental de Bicos Injetores de um Reator de Pirolise Rápida para Conversão de Resíduo em Refinarias

Autor: Leonardo Verbicaro Perdomo Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo

15/2008

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

# Caracterização Experimental de Bicos Injetores de um Reator de Pirolise Rápida para Conversão de Resíduo em Refinarias

#### Autor: Leonardo Verbicaro Perdomo

Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo

Curso: Planejamento de Sistemas Energéticos. Área de Concentração: Desenvolvimento de tecnologias de uso e de conversão de energia.

Dissertação de mestrado acadêmico apresentada à comissão de Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia Mecânica, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Planejamento de Sistemas Energéticos.

Campinas, 26 de Fevereiro de 2008. SP. – Brasil

## FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

P412c	Perdomo, Leonardo Verbicaro Caracterização experimental de bicos injetores de um reator de pirólise rápida para conversão de resíduos em refinarias / Leonardo Verbicaro PerdomoCampinas, SP: [s.n.], 2008.
	Orientador: Carlos Alberto Luengo Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
	1. Petróleo - refinarias. 2. Pirolise. I. Luengo, Carlos Alberto. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Título em Inglês: Experimental Characterization of a Reactor nozzles Injetores of Fast Pirolise to Waste Conversion in Refineries
Palavras-chave em Inglês: Injector, Petroleum, Pyrolysis
Área de concentração:
Titulação: Mestre em Planejamento de Sistemas Energéticos
Banca examinadora: Walfrido Alonso Pippo, Leonid Ivanovick Charakhovsky
Data da defesa: 25/02/2008
Programa de Pós-Graduação: Engenharia Mecânica

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA PLANEJAMENTO DE SISTEMAS ENERGÉTICOS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADEMICO

# Caracterização Experimental de Bicos Injetores de um Reator de Pirolise Rápida para Conversão de Resíduo em Refinarias

Autor: Leonardo Verbicaro Perdomo Orientador: Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof. Dr. Carlos Alberto Luengo ( IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Walfrido Atonso Pippo IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Leonid Ivanovich Charakhovsky Luikov Heat and Mass Transfer Institute em Minsk, Bielorússia

Campinas, 25 de fevereiro de 2008

# Dedicatória:

Dedico este trabalho à consonância da humanidade, pois pessoalmente vislumbro ciência e tecnologia como o caminho para o bem estar do homem, caminho esse que infelizmente têm se mostrado tortuoso ao longo da história, todavia, espera-se que sem tardar a melhor direção seja escolhida e com ela extinguam-se a fome, a guerra, o preconceito e todo mais que não faz sentido para um ser pensante.

## Agradecimentos

Aos meus pais, que de tanto amor e dedicação ficam mais felizes ao ver os filhos realizados do que quando atingem as próprias realizações.

Ao meu orientador, uma das pessoas com mais força de vontade e coragem que conheci em toda minha vida e que admiro sinceramente, que sempre me incentivou ao longo de todo o curso, que me ensinou a não ter medo de desafios e confiou em minha capacidade mais que eu mesmo.

A todos os professores que ao longo do curso contribuíram de forma fundamental para minha formação.

A minha noiva, que privei da minha companhia por mais tempo do que meu coração suporta lembrar e que sempre compreendeu esse tempo despendido em meu trabalho.

A todos os colegas do laboratório e principalmente ao Luis e ao Gerson com os quais pude compartilhar conhecimentos que ajudaram sobremaneira a enriquecer essa dissertação.

A meus amigos e familiares que de longe ou de perto constantemente me estimulam a prosseguir.

Keep on truckin`

## Resumo

PERDOMO, Leonardo Verbicaro, Componente da Caracterização Experimental de Bicos Injetores de um Reator de Pirolise Rápida para Conversão de Resíduo em Refinarias, Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 2006. 65 p. Dissertação (Mestrado)

Esse trabalho avalia as tecnologias de conversão de resíduos mais comuns em refinarias de petróleo e as compara com a tecnologia de Pirólise Rápida que o Grupo Combustíveis Alternativos (GCA), em conjunto com a Petrobras e o CENPES propõem aplicar a conversão do resíduo de destilação a Vácuo. Alem disso é estudado um dos componentes do reator de Pirólise Rápida desenvolvido no GCA durante a fase dois do Presat. Esse componente é o bico injetor de carga e seu estudo contribui para aprimorar o reator construído para a fase três do Presat. Para o estudo do bico foram montados dois equipamentos, o primeiro direcionado ao estudo do comportamento do fluxo de gotas no interior do reator e o segundo com a finalidade de medir a distribuição de tamanho das gotas geradas pelo bico.

Palavras Chave

- Bico injetor, Petróleo e Pirólise

## Abstract

Perdomo, Leonardo Verbicaro, *Experimental Characterization of a Reactor nozzles Injetores of Fast Pirolise to Waste Conversion in Refineries*, Campinas, Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 2008. 65 P. Dissertation (Masters)

This study evaluates the existing technology of converting the various residues in oil refineries and compares with the new technology of that the Grupo Combustíveis Alternativos (GCA), in conjunction with Petrobras and CENPES would apply to the conversion of the residue of the Vacuum distillation. Also studied is one of the components of the reactor Fast Pyrolysis developed in the GCA during phase two of Presat. This component is the injector and its study helps improve the reactor built for stage three from Presat. For the study were assembled two spout equipment, the first directed to study the behavior of the flow of droplets inside the reactor and the second for the purpose of measuring the distribution of droplets generated by the size of the nozzle.

*Key Words* Injector, Petroleum and Pyrolysis

# Índice

Lista de Figuras	xi
Lista de Tabelas	xiii
Nomenclatura	xiv
Introdução	1
Processo de refino e requisitos para o processamento de petróleos pesados.	5
2.1. Natureza do Petróleo	5
2.2. Refino	6
2.2.1. Destilação à Pressão Atmosférica	7
2.2.2 Destilação a Vácuo	9
2.3. Processos de Conversão	10
2.3.1. Craqueamento Térmico	11
2.3.2. Coqueamento	12
2.3.3. Craqueamento Catalítico	13
2.3.4. Hidrocraqueamento	14
2.3.5 Pirolise rápida no refino	14
Caracterização de bicos injetores.	16

3.1 Motivação do desenvolvimento do sistema.	16
3.2 Desenvolvimento da teoria de espalhamento utilizada.	17
3.3 Montagem experimental	20
3.3.1 Equipamento 1	21
3.3.2 Equipamento 2	23
3.3.2.1 Plataforma óptica	24
3.3.2.2 Sistema de injeção.	29
3.3.2.3 Programa.	32
3.3 Procedimento	36
3.3.1 Montagem 1	36
3.3.2 Montagem 2	36
3.4 Os resultados da caracterização	39
3.4.1 Montagem 1	39
3.4.2 Montagem 2	40
Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos	43
4.1 Conclusões	43
4.2 Trabalhos Futuros	44
Referências Bibliográficas	45
Anexos	49
1 Código fonte do programa escrito em MATLAB.	49

# Lista de Figuras

Figura 2.1. Esquema de uma torre de destilação à pressão atmosférica7
Figura 2.2. Detalhe do funcionamento de uma bandeja da torre de destilação
(http://www.scienceaid.co.uk/chemistry/industrial/crudeoil.html)8
Figura 2.3. Esquema de funcionamento da destilação a vácuo (Cencig 2005)9
Figura 2.4. Esquema de funcionamento da destilação a vácuo (Cencig 2005)11
Fig 3.1 Difração de fenda simples. "A" zona de interferência difração de Fresnel, "B" sem
interferência difração de Franhofen18
Fig 3.2. Projeção da imagem de difração formando anéis concêntricos20
Figura 3.3. Visão geral do equipamento 1
Figura 3.4 Cúpula de Vibro do equipamento 122
Figura 3.5, Visão geral do equipamento 2
Figura 3.6. Desenho técnico do equipamento 2, mostrando a plataforma óptica e o sistema de
injeção24
Figura 3.7. Suporte de alumínio para o laser e o conjunto expansor
Figura 3.8. Laser Morgotron de criptônimo com 35mW25
Figura 3.8. Lentes formadoras do concunto expansor
Figura 3.10. Lente de Fourier
Figura 3.11. Anteparo com altura de fenda ajustável

Figura 3.12. Anteparo abertura retangular
Figura 3.13. Anteparo com altura de fenda ajustável e fenda central
Figura 3.14. Foto do anteparo, com luz vermelha de fundo para realçar a película fosca de
projeção, colocada junto à fenda28
Figura 3.15. Desenho técnico com bico injetor e tubo de exaustão
Figura 3.16. Vaso de pressão com manômetro (esquerda), válvulas de entrada de líquido
(superior), saída de líquido (inferior) e mangueiras flexíveis
Figura 3.17. Bico injetor conectados às mangueiras platicas
Figura 3.18. Exemplo de imagem capturada de uma figura diretamente pela câmera. Interferência
de uma peneira de 25µm32
Figura 3.19. Exemplo de imagem monocromática derivada da original capturada pela câmera
(salva como uma matriz de intensidades)
Figura 3.20. Gráfico de intensidades gerado no MATLAB a partir da figura 3.19
Figura 3.21 Gráfico de intensidades gerado no MATLAB a partir da figura 3.20 após a seleção da
região central
Figura 3.22 Distribuição de tamanhos referente à figura 3.21
Figura 3.23. Diagrama de blocos do programa35
Figura 3.24. Imagem de microscópio de uma das peneiras usadas para a calibragem do
equipamento. No caso uma peneira de 25 μm

# Lista de Tabelas

Tabela2.1. Características dos processos de converção	.15	5
Tabela 3.1. Erro na medida de peneiras.	.41	Ĺ

# Nomenclatura

Abreviações

PCM - Material de mudança de fase

Siglas

**PROTER** - Programa de Tecnologias Estratégicas do Refino

# Capítulo 1

# Introdução

O processo tradicional de refino de petróleo usado atualmente no Brasil gera em torno de 10% de resíduos. Considerando o volume anual de petróleo refinado, estima-se que atualmente são gerados 70 milhões de barris de resíduos (Furtado,2003 e Petrobras,2004).

Esses resíduos destinam-se a processos de craqueamento térmico e desasfaltação para a obtenção de piches e asfaltenos (Petrobras 2004). Por outro lado, o substancial crescimento da demanda de destilados leves e médios levou ao desenvolvimento de processos destinados a conversão das correntes residuais (resíduo de destilação a vácuo) em correntes mais leves (Furtado 2003). Um exemplo desse desenvolvimento é o Programa de Tecnologias Estratégicas do Refino (PROTER) que tem como objetivo "Prover e antecipar soluções tecnológicas para o processamento de petróleos nacionais ultrapesados de modo competitivo, considerando a integração e a otimização de toda a cadeia produtiva" (Petrobrás 2005). Nesse contexto, a Pirólise Rápida (PR) apresenta-se como uma alternativa válida para o processamento do resíduo de destilação a vácuo e petróleos ultrapesados visando a obtenção de destilados leves (Relatório PRESAT 2003).

O desenvolvimento da tecnologia PR/HPR (no UNICAMP/ GCA e no CENPES) tem o potencial de ajudar a reduzir a quantidade de rejeitos (e consequentemente reduzir os custos ambientais) em uma refinaria. Isto porque, os petróleos ultrapesados ao serem pirolisados

tornam-se mais leves com maior valor agregado e, portanto geram menos resíduos durante o refino. (Luengo C.A. e Cencig M.O. 1988; Cencig, Ciampi G., Luengo, C.A. 1987; Cencig e Cencig, Peel e Luengo 1979, Malkow 2003).

É importante ressaltar que a maioria das reservas brasileiras, identificadas até o presente momento, é de petróleo pesado e ultrapesado, ou seja, com baixo API (API menor que 20, especificação do American Petroleum Institute) (Champeney) e elevado teor de compostos nitrogenados, apresentando maior dificuldade de refino e menor rendimento na produção de combustíveis automotivos. Além disso, verifica-se que as novas reservas que estão sendo encontradas são também, em sua maioria, de petróleo pesado ou ultrapesado (Ben 2004, Rosa e Namorado 2005).

Dessa forma, a PETROBRÁS busca por meio do CENPES (Centro de Pesquisas) desenvolver tecnologias que aumentem o rendimento na obtenção de hidrocarbonetos mais leves. O CENPES, por sua vez, procura junto a universidades brasileiras estimular esforços que ajudem atingir esses objetivos (Ben 2004, Petrobrás 2005).

O Grupo Combustíveis Alternativos da UNICAMP (GCA), que vem ao longo dos anos se dedicando a pesquisas na área de materiais carbonosos e energia, iniciou em 1996 um projeto PR/HPR em parceria com o CENPES, objetivando melhorar a conversão de resíduo de refino em frações mais leves. Até o presente momento, duas etapas do projeto foram concluídas.

Na primeira etapa se desenvolveu uma unidade de bancada (figura 1) (com capacidade de processar 0.2 litros / hora de carga e consumindo 1200 litros / hora de gás inerte e/ou reativo) onde se trabalhou em regimes com temperaturas entre 500°C e 700°C. Essa Unidade apresentou conversões de até 72% na carga processada (uma mistura de 50% de Gasóleo de Marlim e 50% de resíduo de destilação a vácuo) em Gasóleo, Diesel (Cetano 42) e Nafta (Relatório PRESAT 2003).

O principal problema enfrentado nessa etapa era a formação de coque no reator, o que provocava entupimentos e a consequente interrupção, forçando interrupções no funcionamento. Funcionamento esse, que só podia ser retomado depois que a unidade era desmontada e limpa, tornando assim o processo pouco operacional (Relatório PRESAT 2003).

Apesar do problema de coqueamento no reator, o potencial de conversão apresentado pelo primeiro reator mostrou-se suficientemente importante para motivar o desenvolvimento de um segundo modelo, dando-se assim início à segunda fase do projeto.

Nesta nova etapa, buscaram-se meios de evitar a formação de coque. Na literatura foram encontradas as condições necessárias à formação do coque. Comparando essas condições com as apresentadas no reator (da primeira etapa), foi possível desenhar um novo reator, que minimizasse o coqueamento (Relatório PRESAT 2003).

O novo projeto conseguiu reduzir para níveis não mais significativos a formação de coque, o que permitiu experimentos por períodos bem mais longos. Resultados que justificaram o registro da patente Petrobrás PI 0106228-0 em co-autoria (Champeney).

A fase III, denominada processo PRESAT (Pirólise de Resíduos Atomizados) objetiva dar continuidade a essas pesquisas, visando o aperfeiçoamento da tecnologia que tem se mostrado promissora e poderá resultar em um processo bastante econômico para conversão de cargas residuais nas refinarias e beneficiamento de petróleo pesado.

Essa pesquisa se desenvolve em duas frentes: a primeira no CENPES e a outra no GCA. No CENPES já se iniciou a montagem da unidade piloto de 1,0 kg/hora, voltada à investigação do balanço energético da tecnologia como meio para avaliar a economicidade do PRESAT. No GCA deve-se atualizar o aquecedor de gases do processo, o reator e demais componentes da unidade, visando estudar e definir parâmetros de processo, testar novas cargas de resíduos, e testar o

PRESAT com petróleo pesado, visando diminuir sua viscosidade, acidez e teor de asfaltenos. Esses dados vão subsidiar e complementar a frente um, desenvolvida no CENPES.

Após o início da fase III do projeto sentiu-se a necessidade de avaliar quais as implicações energéticas, econômicas e ambientais de se instalar uma unidade de conversão de PR (Pirólise Rápida) em uma refinaria, e em que etapa do refino essa tecnologia seria melhor aplicada. Outra necessidade encontrada com o avanço das pesquisas foi o melhoramento e a caracterização de uma das principais peças que constitui o reator, o bico injetor. Além disso, o estudo e caracterização dos bicos também mostram-se importantes em outras etapas do refino e tantas outras aplicações envolvendo combustíveis líquidos.

Sendo assim, a caracterização do bico injetor visando melhoramentos no reator da fase três do Presat bem como a confrontação da tecnologia em desenvolvimento com as já estabelecidas compõem os objetivos da presente dissertação.

## Capítulo 2

# Processo de refino e requisitos para o processamento de petróleos pesados.

Este capítulo se refere ao petróleo e como se consegue seu refino. Em seguida é discutido um modelo para a inserção da pirólise rápida na configuração de uma refinaria atual.

#### 2.1. Natureza do Petróleo

O petróleo consiste de uma mistura de hidrocarbonetos e também pequenas quantidades de compostos de enxofre, oxigênio, nitrogênio, além de outras impurezas. As porcentagens de cada um dos hidrocarbonetos constituintes do petróleo, tal como a de outros compostos podem variar. Em geral, as frações que constituem um determinado tipo de petróleo são determinadas pelo campo de onde tal tipo foi extraído. Hoje em dia, antes de ser processado, o petróleo praticamente não tem aplicações, podendo apenas ser queimado em caldeiras com pouca eficiência. Para que o potencial energético do petróleo seja aproveitado, ele deve ser submetido a uma série de processos, nos quais serão obtidos seus diversos derivados. (Cencig 2005)

Para ser refinado, o petróleo deve passar por uma série de processos físicos e químicos de separação. Serão obtidas inicialmente frações primárias que passarão por novas etapas de separação, e assim até que se chegue aos produtos finais desejados.

#### 2.2. Refino

Sendo o petróleo uma mistura complexa de diversos compostos, petróleos extraídos de campos distintos são diferentes, logo, ao serem separados, suas frações apresentaram diferentes rendimentos. Assim sendo, as características de um dado petróleo são determinantes na escolha das estruturas que serão montadas para a sua refinação, e irão estabelecer quais serão os produtos que melhor poderão ser obtidos de um dado petróleo. Isso ocorre porque os processos de refinação visam à obtenção da maior quantidade de derivados de alto valor comercial com o menor custo, obtendo então o maior lucro.

Este é um conceito de grande relevância para se entender o processo de refino. E explica, por exemplo: porque não existe uma única técnica de refino para toda espécie de óleo bruto e nem se pode produzir – de forma economicamente viável – qualquer derivado a partir de qualquer tipo de petróleo.

A sincronia com o mercado (que deve ser atendido em qualidade e volume adequados) também deve ser considerada na formulação de uma refinaria. A determinação dos variados tipos de derivados a serem fornecidos para um determinado mercado, mais o tipo de petróleo disponível para processamento, determinarão o arranjo de unidades que irão compor uma refinaria. Esse arranjo (tipo, número, ordem e tamanho de cada unidade) é o Esquema de Refino.

Podem existir os mais diversos tipos de Esquemas de Refino, adaptados a diferentes tipos de óleo e a diferentes mercados e que também podem ser modificados com o passar do tempo, onde mudam as exigências do mercado, mudam as fontes de petróleo e surgem novos processos. Exigindo então que o Esquema de Refino seja revisto para que a refinaria mantenha-se eficiente e lucrativa (Petrobrás 2005).

#### 2.2.1. Destilação à Pressão Atmosférica

Nesta operação o petróleo cru é aquecido até uma temperatura próxima a 400 °C (essa é a maior temperatura que se pode aquecer o petróleo; além dela, pode-se dar início aos processos de decomposição térmica, o que não se deseja nessa etapa particular). Essa temperatura é suficiente para vaporizar boa parte do petróleo, que então é encaminhado para alimentar a torre de destilação à pressão atmosférica (Figura 2.1).



Figura 2.1. Esquema de uma torre de destilação à pressão atmosférica

Em seu interior, as torres possuem um gradiente térmico, onde são dispostas bandejas ou pratos de fracionamento que permitem a separação do petróleo cru em frações, determinadas pela diferença de pontos de ebulição. À medida que os pratos ficam mais próximos ao topo, a temperatura deles vai diminuindo, coletando assim diferentes frações (Figura 2.2). Desta forma, o vapor de petróleo, que sobe pela torre, entrando em contato com cada bandeja, tem uma fração

condensada. Os componentes do vapor com pontos de ebulição correspondentes à temperatura de uma determinada bandeja, são retidos na bandeja de temperatura correspondente, o restante segue para a bandeja seguinte, mais fria, e assim até chegar ao topo, onde o restante dos hidrocarbonetos é coletado na forma de gás. Estes serão, em seguida, condensados em outras unidades, originando nafta leve e GLP.



Figura 2.2. Detalhe do funcionamento de uma bandeja da torre de destilação (http://www.scienceaid.co.uk/chemistry/industrial/crudeoil.html).

À medida que se acumulam, os produtos são removidos da torre de acordo com as temperaturas limite de destilação das frações desejadas. Os componentes mais leves da carga, que não se condensaram em nenhum prato, saem pelo topo e são condensados em trocadores de calor fora da torre, sendo eles os vapores de nafta leve e GLP.

Os produtos laterais de torre de destilação operando em pressão atmosférica são o óleo Diesel, o querosene e a nafta pesada. No fundo da coluna, são retiradas as frações mais pesadas, que não são vaporizadas (asfaltos ou cru reduzido) e encaminhadas para a destilação a vácuo, onde os hidrocarbonetos apresentam diferentes pontos de ebulição, permitindo a separação de um maior número de frações. Na destilação atmosférica ainda se obtém o gás de refinaria, (metano e etano), usado geralmente para o acionamento de fornos de aquecimento da própria refinaria (Cencig 2005).

#### 2.2.2 Destilação a Vácuo

O resíduo da destilação atmosférica é encaminhado para a unidade de destilação a vácuo (Figura 2.3). Essa consiste da destilação das frações de petróleo a pressões de 0,01 a 0,05 kg/cm<sup>2</sup>. A redução da pressão implica na redução do ponto de ebulição dos hidrocarbonetos, permitindo que se retirem as frações desejadas sem que o resíduo atmosférico sofra decomposição térmica, que ocorreriam no caso da destilação atmosférica.



Figura 2.3. Esquema de funcionamento da destilação a vácuo (Cencig 2005).

Da mesma forma que ocorre na destilação convencional, os hidrocarbonetos passam por bandejas de fracionamento e são coletados em saídas laterais: gasóleo pesado e o gasóleo leve. O gasóleo pesado é utilizado em conjunto com o gasóleo leve como carga para unidades de craqueamento catalítico ou pirólise. O gasóleo leve tem aproximadamente o mesmo peso molecular do óleo Diesel, podendo ser misturado a este, desde que se tomem alguns cuidados.

Na parte inferior da torre, o produto recolhido é conhecido como resíduo de vácuo. Constituído de macromoléculas de elevados pesos moleculares, podendo até mesmo mostrar-se sólido a temperatura ambiente. Apresenta ainda elevada concentração de impurezas. De acordo com suas características pode ser vendido como óleo combustível (para ser queimado em caldeiras) ou asfalto (Cencig 2005).

#### 2.3. Processos de Conversão

Os processos de conversão usados no refino são aqueles que têm a capacidade de transformar frações do petróleo. Diferente da separação, onde se evita temperaturas maiores que 400 °C para que não ocorra a alteração das moléculas; aqui, a alteração controlada é o objetivo. A conversão é de natureza química e provoca reações de quebra ou reestruturação molecular. A rentabilidade dos processos de conversão deve ser elevada, para que consiga transformar frações "pobres" como o resíduo de vácuo, em naftas de maior valor comercial mantendo competitividade com o nafta da destilação atmosférica. (Abadie 1999)

Nesses processos, as moléculas dos hidrocarbonetos sofrem mudanças estruturais através da quebra das mesmas em moléculas menores e da sua junção para a formação de moléculas maiores. Para muitas das operações citadas anteriormente, usa-se um grande número de técnicas na indústria. As principais são brevemente comentadas a seguir.

#### 2.3.1. Craqueamento Térmico



Figura 2.4. Esquema de funcionamento do Craqueamento Térmico (Cencig 2005).

É o processo de refino que utiliza temperatura e pressão para quebrar moléculas grandes de hidrocarbonetos em moléculas menores. As correntes de alimentação no craqueamento térmico (Figura 2.4) são normalmente, gasóleos pesados e o resíduo do processo de destilação a vácuo. Dentro do reator, a carga é submetida a uma pressão próxima de 40 kg/cm<sup>2</sup> e tem sua temperatura

elevada a mais de 500 °C. Depois de passar pelo reator, as reações de craqueamento são interrompidas com a ajuda de uma corrente de reciclo que provoca seu resfriamento. Em seguida, em outra câmara, a pressão é reduzida, o que provoca a vaporização dos materiais mais leves que então podem ser separados e direcionados a uma torre de fracionamento, onde diversos produtos são obtidos. Já a parte pesada, ou resíduo de "fundo", é novamente colocada no reator ou misturada a outros óleos combustíveis.

Se comparados, o craqueamento térmico e o catalítico, a primeira diferença são as pressões de trabalho, 25 a 70 kg/cm<sup>2</sup> para o térmico e 1 a 3 kg/cm<sup>2</sup> para o catalítico, o que caracteriza-se como uma vantagem para o segundo. Outra diferença é o rendimento dos produtos obtidos, enquanto o processo catalítico tem maior rendimento em nafta e GLP (mais valorizados), o processo térmico apresenta um maior rendimento de coque e gás combustível. Pesa contra o craqueamento térmico, o fato de que, a nafta obtida com esse, apresenta elevada quantidade de moléculas insaturadas (mono e di-olefinas), compostos que propiciam a formação de gomas, o que não é desejado. (Abadie 1999)

Exatamente pelos fatores apresentados e outros de natureza operacional e econômica, o craqueamento térmico tornou-se obsoleto frente ao processo catalítico, e por esse motivo ele tem sido amplamente substituído. (Petrobrás 2005)

#### 2.3.2. Coqueamento

É um processo de craqueamento usado para reduzir a produção de óleos combustíveis de refinarias. O principal produto do coqueamento é o coque de petróleo, que devido a grande concentração de carbono encontra-se em estado sólido. Contém quantidades variáveis de impurezas e poucos hidrocarbonetos. Dependendo de seu grau de impurezas, pode ser usado como combustível para plantas de geração de energia ou como matéria-prima para a confecção de produtos de carbono e grafite. As aplicações mais comuns são: anodos para a produção de

alumínio e eletrodos para a produção de fósforo elementar, dióxido de titânio, carbeto de cálcio e carbeto de silício.

Diferentes processos são utilizados nas refinarias para a produção de coque; o mais usado atualmente é o "coqueamento retardado". Seu princípio de funcionamento é semelhante ao do craqueamento térmico, a diferença está na corrente de alimentação que permanece reagindo por um maior tempo, sem ser resfriada. Primeiramente essa corrente é introduzida em uma torre onde os materiais residuais mais leves são removidos. O restante é então condensado, retirado da torre e aquecido até cerca de 480 – 540 °C, alimentando um vaso integrante de uma bateria denominada "bateria de coque" e é onde o coque se forma. Quando um vaso é totalmente preenchido, a corrente de alimentação é enviada para um outro vaso da bateria, paralelo ao anterior (Abadie 1999).

#### 2.3.3. Craqueamento Catalítico

Além de calor e pressão, o craqueamento catalítico usa um catalisador para efetuar a quebra de moléculas de hidrocarbonetos em moléculas menores e mais leves. Através do craqueamento é possível produzir mais gasolina de alta octanagem e menores quantidades de óleos combustíveis pesados e de gases leves, isso em condições operacionais consideravelmente mais brandas que no térmico. É por esse motivo que está sendo usado amplamente para substituir o craqueamento térmico.

Atualmente as unidades de craqueamento catalítico em leito fluidizado (FCC's) são as mais comuns. Nessas unidades injeta-se o óleo e seu vapor nas temperaturas de 260 – 430 °C respectivamente, de forma que eles entrem em contato com o catalisador mais quente (700 °C), esse contato pode ocorrer dentro do reator, ou um pouco antes, na própria linha de alimentação, chamada de *riser*. A maioria das reações catalisador/óleo ocorre no primeiro segundo após o contato do catalisador com o óleo.

Por ser um granulado muito fino, o catalisador comporta-se semelhante a um fluido quando misturado com o vapor. Devido a essa característica, a separação entre o catalisador fluidizado e os vapores de hidrocarbonetos e os que já sofreram reação é feita com a ajuda de vapor d'água. Uma vez separado, o catalisador segue para um vaso aonde será regenerado em um processo de queima com ar, já os vapores e óleos craqueados irão alimentar uma torre de fracionamento, onde as várias frações obtidas são separadas e coletadas. Na queima com ar, uma grande quantidade de energia térmica é liberada, e essa energia é usada para aquecer a carga do reator e o catalisador que já foi regenerado, dando continuidade ao processo e tornando-o auto-sustentado do ponto de vista energético. (Abadie 1999).

#### 2.3.4. Hidrocraqueamento

O Hidrocraqueamento é também um processo de craqueamento térmico, e assim como o craqueamento catalítico acontece na presença de um catalisador, contudo, esse ocorre em uma atmosfera de hidrogênio. O hidrogênio reduz a razão C/H, essa redução tem como finalidade reduzir a deposição de carbono sobre o catalisador, hidrogenar os compostos aromáticos polinucleados e hidrogenar as mono e di-olefinas que são formadas durante o processo de craqueamento. O reator normalmente utilizado no hidrocraqueamento é o de leito fixo e ocorre sob alta preção ( $80 - 140 \text{ kg/cm}^2$ ).

Em geral as cargas destinadas ao hidrocraqueamento são aquelas que não se craqueam nas unidades de craqueamento catalítico, como por exemplo óleos combustíveis residuais, cru reduzido, destilados médios e óleos cíclicos (Abadie 1999).

#### 2.3.5 Pirolise rápida no refino

A Pirolise rápida enquadra-se no refino de petróleo como mais uma tecnologia de conversão. Todavia, com as escalas de produção experimentadas até agora (menos de 1 litro por

hora) ainda não é plausível uma avaliação econômica do processo. Contudo, uma comparação técnica com os processos descritos anteriormente é apropriada.

	Craqueamento Térmico	Coqueamento	Craqueamento Catalítico	Hidrocraqueament o	Pirólise Rápida
Temperaturas de trabalho (°C)	500	480 - 540	260 - 430	600	900
Pressões de trabalho (kg/cm²)	9,5	1	1 - 3	150	1
Catalisadores/ insumos	Não utiliza	Não utiliza	Zeólitas	Catalisadores baseados em Ni, Mo, Co e Hidrogênio	Não utiliza
Principais produtos da conversão	Coque, gás e óleo combustível	Coque de petróleo	Destilados leves e coque.	Destilados leves	Destilados leves com coque e gás associados
Outras características	Nafta com alta quantidade de moléculas insaturadas			As altas pressões criam dificuldades de operação.	
Tempo de residência (segundos)	1,2E+03	8,6E+04	1,5E+01	6,0E+01	5,0E-02

Tabela2.1. Características dos processos de converção.

# Capítulo 3

# Caracterização de bicos injetores.

#### 3.1 Motivação do desenvolvimento do sistema.

Como explicado, a experiência adquirida nas duas primeiras fases do Presat propiciou alguns avanços na aplicação da tecnologia de pirólise rápida ao processamento de resíduos de vácuo. Do mesmo modo também foram indiciados componentes da tecnologia que, se melhor estudados, poderiam aprimorar a mesma. Um dos componentes que se avaliou como de vital importância para a aplicação da tecnologia foi o bico injetor (Petrobras 2005). Dessa forma testes de caracterização deste, foram programados para a terceira fase do projeto. Contudo não se encontrou no Brasil um laboratório que pudesse realizar todos os testes do modo como se pretendia. Além disso, o único laboratório com possibilidades de impetrar parte dos testes desejados (CETAE) utiliza um equipamento importado MALVERN com metodologia de uso fechada.

Dessa forma, considerando a importância atribuída ao comportamento do bico, a inviabilidade de se realizar todos os testes desejados e a inexistência de um equipamento nacional para tal propósito, motivaram o desenvolvimento de uma metodologia de caracterização para esse componente.

Por fim, em uma visita técnica para a avaliação da evolução da terceira fase do Presat, no GCA, supervisores da Petrobrás interessaram-se pela metodologia e incentivaram o desenvolvimento de um equipamento com tal propósito. Equipamento esse que, pudesse caracterizar não só os bicos desse reator, mas também outros bicos e atomizadores usados em processos onde o tamanho das gotas tem grande relevância.

#### **3.2 Desenvolvimento da teoria de espalhamento utilizada.**

O sistema desenvolvido funciona usando o princípio da difração de Fraunhofer (Hecht, 1998). Esse princípio é valido quando a distância entre o objeto difratante e a fonte luminosa é menor que a distância entre o objeto difratante e o anteparo, ou seja, é uma simplificação da difração de Fresnel (Eq. 3.1) quando a distância *d* (soma de A + B na figura 3.1) é grande possibilitando eliminar os termos envolvendo  $(x^2+y^2)$  Eq2 (Chang, 2005) na prática essa eliminação representa que deixa de ocorrer interferência figura 3.1. A difração de Fraunhofer é importante em várias aplicações sendo usada como base teórica para filtros espaciais relacionados com a Transformada de Fourier (Chang, 2005).

A difração de Fraunhofer (Eq. 3.2) foi escolhida, pois permite uma montagem mais simples, como será explicado nos procedimentos experimentais.

$$U(r_{0}) = \frac{-j}{\lambda d} e^{-jkd} e^{-jk\frac{x_{0}^{2} + y_{0}^{2}}{2d}} \iint_{\Omega} \left[ U(z=0) e^{-j2\pi \frac{x^{2} + y^{2}}{2\lambda d}} \right] e^{+j2\pi \frac{xx_{0}}{\lambda d}} e^{+2j\pi \frac{yy_{0}}{\lambda d}} dxdy$$
 Eq. 3.1

Onde:

 $U(r_0)$  é a amplitude instantânea de uma onda transversal no ponto  $r_0$  $r_0$  a distância do objeto difratante ao anteparo  $\lambda$  o comprimento de onda d é a diferença  $z_0$ -zj o imaginário  $k \in \omega/C$  ou  $2\pi/\lambda$ 

C é a velocidade da luz no vácuo

 $\Omega$  é referente ao plano *xy* em *z*=0

$$U(r_0) = \frac{-j}{\lambda d} e^{-jkd} e^{-jk\frac{x_0^2 + y_0^2}{2d}} \iint_{\Omega} U(z=0) e^{+j2\pi \frac{xx_0}{\lambda d}} e^{+2j\pi \frac{yy_0}{\lambda d}} dxdy$$
 Eq. 3.2

Onde:

os termos  $(x^2+y^2)$  foram desprezados



Fig 3.1 Difração de fenda simples. "A" zona de interferência difração de Fresnel, "B" sem interferência difração de Franhofen.

Para o sistema desenvolvido, ou seja, para a difração que ocorre quando um feixe de laser é difratado por uma gota esférica a solução para a equação 2 fica (Sukmarg, 2000) (figura 3.2):

$$I = I_0 \left[\frac{2j_1(x)}{x}\right]^2$$
 Eq. 3.3

Onde:

I é a intensidade no anteparo

 $I_0$  a intensidade incidente

 $J_1$  a função de bessel de primeira ordem

$$x = \frac{2\pi rs}{\lambda F}$$

F a distância focal da lente de Fourier

s a distâcia radial no anteparo de detecção

*r* é o raio da gota



Fig 3.2. Projeção da imagem de difração formando anéis concêntricos.

Para uma figura de interferência formada por gotas de diferentes tamanhos a intensidade total no anteparo será formada pela soma das intensidades de cada gota, ou seja:

$$I_{t} = \sum_{k=1}^{n} I_{0} \left[ \frac{2j_{k}(x)}{x} \right]^{2}$$
 Eq. 3.5

### **3.3 Montagem Experimental**

Foram feitas duas montagens experimentais. A primeira montagem foi voltada para a observação do comportamento macroscópico do spray e do fluxo de gotas confinadas em um ambiente similar ao do reator, a segunda montagem foi projetada para medir o tamanho das gotas.

## 3.3.1 Montagem Experimental 1



Figura 3.3. Visão geral da Montagem experimental 1.

Essa montagem (Figura 3.3) foi feita antes da construção do reator da terceira fase com a finalidade de fornecer informações auxiliadoras em seu design. Usou-se o equipamento que foi retirado do reator da segunda fase do Presat (mesma bomba, bico injetor e sistema de mistura gás/liquido) sendo que o reator foi substituído por uma cúpula de vidro (Figura 3.4) de modo que permitisse observar fluxos e correntes. E montado em um suporte móvel.



Figura 3.4 Cúpula de Vibro do Montagem Experimental 1.

Seguindo a padronização adotada no reator, foram usados tubos e conexões de aço inox <sup>3</sup>/<sub>4</sub>" para líquidos, <sup>1</sup>/<sub>4</sub>" para gás é <sup>1</sup>/<sub>2</sub>" para o bico. Como a natureza das conexões escolhidas não propicia flexibilidade no posicionamento, por exemplo, para se alterar a posição do bico é preciso que se troquem os tubos conectados a ele. Foi então estabelecida uma montagem fixa, com o bico posicionado na vertical com fluxo descendente, exatamente como no reator da fase dois.

Para simplificar a montagem e reduzir os custos da instalação, se escolheu equipar somente com indicadores de pressão aos sistemas de líquidos e gases, como meio de aferir paramentos de funcionamento, os fluxos foram estimados de forma indireta pelo consumo de líquido.

A bomba usada no sistema de líquidos é uma bomba de pistão com regulagem de passo.

Para o sistema de gás usou-se um cilindro comercial de ar comprimido de 200 kg/cm<sup>2</sup> com regulador de pressão.

A operação do equipamento era feita através de duas válvulas, uma para o controle de fluxo do gás e outra para o do líquido.



#### 3.3.2 Montagem Experimental 2

Figura 3.5, Visão geral do Montagem Experimental 2

Partindo do princípio de superposição de intensidades apresentado na equação 3.5 se desenvolveu um equipamento (Figura 3.5) capaz de captar a intensidade total *I*, a qual é analisada por um programa que indica qual distribuição de tamanhos de gota que a gerou.

O equipamento é constituído de três partes, a plataforma óptica, o sistema de injeção e um software de análise (Figura 3.6).



Figura 3.6. Desenho técnico do Montagem Experimental 2, mostrando a plataforma óptica e o sistema de injeção.

#### 3.3.2.1 Plataforma óptica

A plataforma óptica é constituída de uma rígida placa de alumínio com furos de acoplagem em toda sua superfície. E dá suporte ao laser (Figura 3.7), às lentes, ao anteparo e à câmera de detecção. O laser escolhido foi um laser M-60P/635 Morgotron de criptônimo com 35mW que emite uma luz verde de comprimento de onda  $\lambda$  igual a 523 nm (Figura 3.8) e foi escolhido pois permite medir tamanhos de gotas menores que um laser de luz vermelha (de até  $\lambda/2$ ). O sistema de lentes é integrado por três lentes; duas compõem o expansor de feixe e uma é responsável pela transformada de Fourier. Para o expansor foram usadas duas objetivas de microscópio, com distâncias focais iguais a 10,10 mm e 0,66 mm. Essa combinação expande o feixe de laser de um diâmetro de 1,10 mm para 16,83 mm (OLYMPUS 2006) (Figura 3.9). O feixe de laser expandido é que atravessa o campo de gotas. A luz espalhada pelo campo de gotas é coletada pela lente de Fourier que tem 75 mm de diâmetro e 150 mm de distância focal (Figura 3.10). Exatamente na distância focal, do lado oposto ao campo de gotas fica localizado o anteparo de detecção Figura 3.11. O anteparo é feito com uma chapa de alumínio 1 mm e possui um furo retangular em seu interior (Figura 3.12). O furo retangular é coberto por uma segunda placa que pode deslizar sobre a primeira para posicionar a fenda em seu centro (Figura 3.13) A figura de interferência é projetada em uma película fosca que recobre essa fenda (Figura 3.14). Finalmente a câmera digital capta a imagem formada na película.



Figura 3.7. Suporte de alumínio para o laser e o conjunto expansor.



Figura 3.8. Laser Morgotron de criptônimo com 35mW.



Figura 3.9. Lentes formadoras do concunto expansor.



Figura 3.10. Lente de Fourier.



Figura 3.11. Anteparo com altura de fenda ajustável.



Figura 3.12. Anteparo abertura retangular.



Figura 3.13. Anteparo com altura de fenda ajustável e fenda central.



Figura 3.14. Foto do anteparo, com luz vermelha de fundo para realçar a película fosca de projeção, colocada junto à fenda.

#### 3.3.2.2 Sistema de injeção.

Cas Liquido

Do sistema de injeção fazem parte o bico injetor, os sistemas de ar e água comprimidos e o sistema de exaustão (Figura 3.15).

Figura 3.15. Desenho técnico com bico injetor e tubo de exaustão.

Com a finalidade de tornar o sistema de injeção mais simples e versátil – em comparação com o sistema adotado no primeiro equipamento – decidiu-se substituir os canos de aço inox por tubos de plástico maleáveis e a bomba de líquidos por um vaso de pressão. A substituição dos tubos propiciou uma flexibilidade de operação do bico, permitindo que alterações de posição pudessem ser feitas de maneira rápida e fácil (Figura 3.16).



Figura 3.16. Vaso de pressão com manômetro (esquerda), válvulas de entrada de líquido (superior), saída de líquido (inferior) e mangueiras flexíveis.

Para injeção de gás foi usado o sistema de ar comprimido do laboratório conectado diretamente ao bico injetor, com medidor de pressão próximo ao bico. O ar comprimido também foi conectado ao vaso de pressão, onde o líquido fica armazenado até seguir para o bico (Figura 3.17).



Figura 3.17. Bico injetor conectados às mangueiras plásticas.

Também faz parte do sistema de injeção, o coletor de spray que apesar de simples é fundamental para o adequado funcionamento do sistema, pois esse deve evitar que as gotas criadas pelo bico espalhem-se pelo ambiente e interfiram no funcionamento do sistema, sujando as lentes, por exemplo.

#### 3.3.2.3 Programa de Computador.

O programa tem partes de padronização de dados de entrada, filtragem, interação com o usuário, decomposição intensidades e apresentação de resultados.

A imagem captada pela câmera fotográfica (figura 3.18) é armazenada na mesma até o fim de uma série de testes. Ao fim de uma seqüência, as imagens são transferidas para o computador por meio de uma conexão USB. No computador, o primeiro procedimento é a transformação da imagem em formato "jpg" padrão da câmera para o formato "pcx" monocromático, que é interpretado pelo programa escrito como uma matriz de intensidades luminosas (figura 3.19). Esse procedimento é feito por um programa comercial (Corel Photo Image), mas pode ser feito por qualquer outro que trabalhe com os formatos "jpg" e "pcx" ao mesmo tempo. A matriz gerada é padronizada com as dimensões de 1200 X 1600 sendo que suas células possuem valorem entre 0 e 255 correspondentes a intensidades de cores, sendo 0 a intensidade mínima e 255 a intensidade máxima. Para cada imagem captada pela câmera é gerada uma matriz, essa então é armazenada e identificada.



Figura 3.18. Exemplo de imagem capturada de uma figura diretamente pela câmera. Interferência de uma peneira de 25µm.



Figura 3.19. Exemplo de imagem monocromática derivada da original capturada pela câmera (salva como uma matriz de intensidades).

Depois de pronta a matriz, o programa que foi desenvolvido sobre a estrutura de programação do Matlab (MATLAB 2005) é ativado. No primeiro bloco o programa interage com o usuário perguntando qual a matriz com que se irá trabalhar. No segundo bloco é feito o mapeamento da matriz. No terceiro bloco o usuário deve indicar parâmetros experimentais (distancias entre componentes do sistema, comprimento de onda do laser usado e tipos de lentes) e quais áreas da matriz serão relevantes para o cálculo, também são apresentados resultados de intensidades preliminares, que permitem ao usuário identificar anomalias até então (Figura 3.20 e Figura 3.21 e Figura 3.22). No quarto bloco é realizado o cálculo de distribuição de tamanhos. No quinto bloco são apresentados os resultados de formas gráficas e numéricas e o erro na medida de tamanho (Figura 3.23).



Figura 3.20. Gráfico de intensidades gerado no MATLAB a partir da figura 3.19



Figura 3.21 Gráfico de intensidades gerado no MATLAB a partir da figura 3.20 após a seleção da região central



Figura 3.22 Distribuição de tamanhos referente à figura 3.21.



Figura 3.23. Diagrama de blocos do programa.

#### **3.3 Procedimento**

#### 3.3.1 Montagem 1

Por motivos práticos (disponibilidade e segurança), iniciou-se a operação da primeira montagem com o uso de água em temperatura ambiente, como líquido a ser atomizado no bico injetor. Em seguida foi usado querosene, também em temperatura ambiente, que apresenta viscosidade similar à carga do reator (resíduo de vácuo) na temperatura de trabalho, ou seja, 2cSt. Em todos os casos o gás usado foi ar comprimido.

Como parâmetros iniciais de operação deste equipamento foram escolhidos os parâmetros médios da segunda fase do Presat (PETROBRÁS 2005), ou seja, 0,3 l/h de água e 1 kgf/cm<sup>2</sup>.

#### 3.3.2 Montagem 2

Para calibrar o sistema e certificar seu adequado funcionamento usaram-se peneiras com padrões de abertura conhecidos entre 149  $\mu$ m e 25  $\mu$ m (Figura 3.24). Essas peneiras foram usadas de forma individual e também umas sobrepostas às outras. Foram feitos testes com peneiras sobrepostas de mesmo tamanho e de tamanhos diferentes.



Figura 3.24. Imagem de microscópio de uma das peneiras usadas para a calibragem do equipamento. No caso uma peneira de 25 µm.

Para os testes realizados com o bico injetor. Foram considerados os resultados obtidos com a primeira montagem que indicaram os níveis mínimos de operação (pressões de liquido e gás) necessários para manter a estabilidade do spray (foi considerado estável todo spray que permaneceu inalterável, em uma análise visual, por pelo menos 1 minuto).

Nessa montagem também se desenvolveu uma técnica para medir a velocidade das gotas ao sair do bico. Para isso se usou uma câmera fotográfica rápida (tempo de exposição 1,25x 10-4 s). A técnica consiste em fazer fotos das gotas (Figura 3.25) e com a ajuda de um programa (Corel Draw) medir os traçados das gotas nas fotografias; como o tempo de exposição é conhecido pode-se então calcular suas velocidades. As medidas de velocidade foram feitas em fotografias com resolução de 3504X2336 pontos.



Figura 3.25. Exemplo de medidas de distancias percorridas por gotas em fotografia rápida.

As medidas de velocidade das gotas foram feitas em duas regiões distintas do spray. A primeira região é a que se estende do centímetro 2 ao centímetro 4. A segunda se estende do centímetro 4 ao centímetro 6 (Figura 3.25). Não foram feitas medidas na primeira região, que se estende do centímetro 0 (imediatamente depois do bico) ao centímetro 2. Nessa região as gotas

ainda estão em formação e não apresentam uma forma definida, sendo assim fica muito impreciso medir seu deslocamento.

Para se calcular as velocidades médias em cada uma das regiões usou-se a seguinte fórmula:

$$\overline{v} = \frac{1}{n} \sum_{1}^{n} v_n$$
 Eq. 3.6

Onde:

 $\overline{v}$  é a velocidade media das gotas

n o numero de gotas contadas em cada região

 $v_n$  a velocidade medida de cada gota

#### 3.4 Os resultados da caracterização

#### 3.4.1 Montagem 1

O primeiro resultado da caracterização com a montagem 1 foi a identificação de intermitência no spray gerado pelo bico. Verificou-se que uma pulsação que era responsabilidade da bomba de líquido relacionava-se com seu principio de funcionamento. Essa, por ser uma bomba de pistão, não mantinha um fluxo constante de líquido, interferindo diretamente no spray, fazendo-o pulsar. Esse resultado indicou a necessidade de troca do sistema de injeção de líquidos para o reator da fase 3 do Presat. Duas soluções foram sugeridas, uma consistia na troca da bomba por uma que funcionasse com outro mecanismo que não o de pistão, ou a adição de um amortecedor de pressão. A solução com o amortecedor de pressão chegou a ser testada na

montagem 1 e funcionou bem, ou seja, eliminou a pulsação. Sua vantagem seria a manutenção da bomba de pistão, contudo essa solução envolvia a adição de uma câmara de gás na linha, como amortecedor de pressão. Levando em conta que no reator esse gás sofreria grandes variações térmicas (temperaturas entre 30 °C e 250 °C), considera-se esse elemento perigoso para a operação do sistema e optando-se então por substituir a bomba de pistão por uma bomba de engrenagem.

O segundo resultado obtido com a montagem 1 foi a caracterização do fluxo do spray, ou seja, a identificação de direção e sentido que as gotas seguem depois de serem expelidas pelo bico, sendo testadas diferentes configurações para as paredes e observado o comportamento do spray para cada um deles. O comportamento registrado por essas observações foi determinante no desenho do reator da fase 3 onde se desejava um fluxo contínuo e homogêneo. Portanto, identificou-se que as principais implementações no design para se obter tal fluxo seriam: uma parede que acompanhasse a angulação da saída do spray e uma saída do reator que não impedisse a continuidade do fluxo. Observa-se que para conseguir a continuidade do fluxo, duas medidas tiveram que ser tomadas, além do alargamento no tubo extrator no final do reator, foi também necessário o resfriamento desse tubo (resfriamento relativo à temperatura do reator, ou seja, de 600 °C para 200 °C em média), provocando a redução do volume gasoso.

#### 3.4.2 Montagem 2

As medidas de velocidade mostraram que para a região entre o centímetro 2 e o centímetro 4 a velocidade média das gotas varia de 2,7 m/s a 3,9 m/s, sendo que o menor valor foi obtido para pressões de 1 kgf/cm<sup>2</sup> para o líquido e 0,9 kgf/cm<sup>2</sup> para o gás (esses foram os valores mínimos de pressão para gás e líquido averiguados para se obter estabilidade no spray). O maior valor corresponde às pressões de 3,0 kgf/cm<sup>2</sup> para o líquido e 2,9 kgf/cm<sup>2</sup> para o gás. Essas pressões foram escolhidas como máximas, pois o fluxo de carga correspondente a elas são os máximos com que se pretende trabalhar na fase 3, eu seja 1,5 l/h.

Sob as mesmas condições de pressão mediu-se as velocidades na região que se estende do centímetro 4 ao centímetro 6. A média de velocidade encontrada para as pressões de 1 kgf/cm<sup>2</sup> para o líquido e 0,9 kgf/cm<sup>2</sup> para o gás foi 3,8 m/s. Com pressões de 3,0 kgf/cm<sup>2</sup> para o líquido e 2,9 kgf/cm<sup>2</sup> para o gás, a média de velocidade foi 5,3 m/s.

Nota-se que as velocidades medidas para a região compreendida entre o centímetro 2 e o centímetro 4 são menores que as velocidades na região compreendida entre centímetro 4 e o centímetro 6. Isso ocorre, pois o spray estudado é formado por dois fluidos (água e ar), com densidades diferentes, logo são expelidos em velocidades diferentes. Como a água é mais densa que o ar, essa inicialmente tem uma velocidade menor, portanto, ao longo do caminho, o atrito entre ambos altera a velocidade das gotas, que são aceleradas enquanto o ar estiver mais rápido.

Como foi dito, iniciou-se o processo de medição do tamanho das gotas, com a calibração do equipamento usando as peneiras de tamanho conhecidos. Esse método possibilitou identificar a precisão do equipamento para cada uma das faixas de tamanho medidas como a seguir mostra a tabela 3.1.

Peneira (µm)	Erro (%)
149	15
125	8
105	8
88	8
74	6
63	5
53	5
44	5
37	3
25	11

Tabela 3.1. Erro na medida de peneiras.

Como se observa na tabela 3.1, nos limites de tamanho testados (149  $\mu$ m e 25  $\mu$ m) o erro cresce significativamente. Na parte superior (149  $\mu$ m), o aumento do erro é atribuído à falta de resolução do equipamento, ou seja, como foi usado um laser de 523 nm, a difração que estruturas de mais de 149  $\mu$ m produz começa a tornar-se menor do que a que a câmera fotográfica é capaz de detectar (o efeito notado é como se os pontos mais luminosos observados na figura 3.18 ficassem cada vez mais próximos até que eles se toquem e em seguida não seja mais possível diferenciar um do outro). Já para o limite inferior o efeito é o contrário, ou seja, os pontos ficam muito distantes e, além disso, perdem luminosidade. A perda de luminosidade ocorre, pois quanto menor uma estrutura, maior o ângulo que ela difrata a luz, assim menos luz é captada pela lente.

Verificou-se também que a superposição de peneiras de tamanhos iguais ou diferentes não alterou o erro para cada uma das faixas medidas. Contudo só se fez superposição de até quatro peneiras simultaneamente (como as peneiras são de metal, a superposição de mais de quatro peneiras bloqueava uma fração muito grande da luz, assim a fração difratada que atingia o anteparo não era suficiente para ser captada pela câmera fotográfica).

O sistema montado não foi capaz de apresentar uma medida de distribuição de tamanhos de gotas satisfatória, ou seja, não se teve uma regularidade nos resultados medidos. Buscaram-se várias alternativas para solucionar o problema. Exemplos de caminhos buscados são: interferência de luz ambiente, inconsistências no modelo e baixo nível de espalhamento das gotas de água. Nenhum desses fatores mostrou-se problemático. Essa dificuldade motivou a encomenda de um serviço do IPT (o IPT possui um equipamento MALVEN, que fornece a distribuição de tamanhos de gotas para um determinado bico). O resultado desse relatório indicou o provável problema com o sistema. De acordo com o relatório, nas condições testadas, o tamanho médio das gotas é de 10 µm, ou seja está fora da escala para a qual o equipamento foi projetado. A solução do problema seria a troca da lente de Fourier usada (75 mm de diâmetro e 150 mm de distância focal), por uma de (300 mm de diâmetro e 300 mm de distância focal). Contudo essa lente não ficou pronta até a conclusão desse trabalho.

# Capítulo 4

# Conclusões e Sugestões para Próximos Trabalhos

#### 4.1 Conclusões

A partir dos objetivos traçados e dos resultados obtidos ao longo do trabalho foi possível formular as seguintes conclusões:

A tecnologia de Pirólise Rápida que o Grupo Combustíveis Alternativos (GCA) vem desenvolvendo poderá somar-se às tecnologias atuais como mais uma opção para a conversão de resíduos no processo de refino. Contudo ainda faltam estudos mais detalhados para buscar resultados que justifiquem a utilização desta tecnologia em conjunto dos processos já estabelecidos de conversão de resíduos.

A adição de uma nova tecnologia de conversão ao refino poderá possibilitar maior flexibilidade na produção de derivados priorizando os rendimentos nas frações mais demandadas.

Essa dissertação contribuiu para se alcançar o objetivo do Presat, que é a criação e implantação de uma nova unidade de conversão em refinarias de petróleo.

Foi criada uma metodologia de caracterização do bico injetor e essa forneceu informações que permitiram melhoramentos no reator de Pirólise Rápida.

#### **4.2 Trabalhos Futuros**

O desenvolvimento de um modelo que com o conhecimento do gradiente térmico, tamanho das gotas e velocidades de deslocamento possibilite prever a temperatura na gota ao longo de seu percurso no reator a assim estimar quais reações químicas são possíveis de ocorrer.

Finalizar o desenvolvimento do sistema de medição de tamanhos, substituindo a lente de Fourier.

Experimentar diferentes bicos com o objetivo de ajudar quando se estiver buscando ganho de escala.

Analisar, aspectos econômicos e ambientais da tecnologia e estudando os atuais destinos do resíduo de vácuo, o balanço energético de uma unidade de Pirólise Rápida e taxas de conversão apresentados pela tecnologia.

## **Referências Bibliográficas**

#### Bibliografia

ABADIE, E., Processos de refinação, Petrobras, Rio de Janeiro, 1999.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO. Perspectivas para o desenvolvimento do refino de petróleo no Brasil, Brasília, 2002. Relatório.

BARTH, HOWARD G., *Modern methods of particle size analysis*, New York, John Wiley & Sons; 1984. 309 p.

BROWN, JAMES WARD. E CHURCHILL, RUEL V., Fourier series and boundary value problems, 5.ed., New York, 1920

BRASIL, MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, *Balanço Energético Nacional* – BEM, Brasília, 2004

CHANG, WILLIAM S. C., Principles of Lasers and Optics, Cambridge University Press, 2005

CENCIG, Mario Oscar, CENCIG E. G. S., at all, *Insumos químicos a partir da hidropirólise de carvão*, Energia Fontes Alternativas Nº. 24 Vol. V, 24-42 (1983)

CENCIG, Mario Oscar, CIAMPI, G. J. S., LUENGO, C. A., *Flash hydropyrolysis of a high ash brazilian coal*, Fluel Processing Technology 15, 83-89 (1987)

CENCIG, Mario Oscar, Recursos não renováveis: petróleo, 1º semestre 2005, Notas de Aula.

FURTADO, F. et al. *Óleo pesado, tecnologia de ponta*. CIÊNCIA HOJE, São Paulo, v. 32, n. 190, p. 81, janeiro/fevereiro 2003

CENTRO DE PESQUISAS E DESENVOLVIMENTO LEOPOLDO AMÉRICO M. DE MELLO, *Programa de tecnologias estratégicas do refino*. Disponível em: < http://www2.petrobras.com.br/portal/tecnologia.htm>. Acesso em: 15 abril 2005.

CHAMPENEY, D. C., *Fourier transforms and their physical applications*, Techniques of Physics, Academic Press, London, 1973

GRUPO COMBUSTÍVEIS ALTERNATIVOS, Aplicações do processo PRESAT a petróleo pesado e a resíduo pesado de petróleo para obtenção de cru sintético ou destilados leves, Campinas, maio 2003

GOMI H., Multiple scattering correction in the measurement of particle size and number density by the diffraction method, Applied Optics / Vol. 25, No. 19, outubro 1986

HECHT E., Optics, 3rd ed., Addison Wesley Longman, Inc., MA, 1998.

HULST, H. C. VAN DE, Light scattering by small particles, Wiley, New York, 1957

LUENGO, Carlos A. e CENCIG, Mario Oscar, *Conversão de carvões por hidropirólise*, Economia & Tecnologia da Energia, 1988 LUENGO, Carlos A. e CENCIG, Mario Oscar, *Pirólise ultra-Rápida de biomassa para obtenção de insumos químicos*, apresentado no SEMINÁRIO DE ENERGIA DE BIOMASSA E RESÍDUOS, Belo Horizonte, abril de 1988

MATLAB, Matlab e Simulink Student Version, June 2005

OLYMPUS, *Industrial Microscopes*, Disponível em: <http://www.olympus.co.jp/en/insg/indmicro/product/uis2/lmplfln/> Acesso em: abril 2006.

PEEL, B. R., LUENGO, Carlos A., *Direct hydrogenation of high-ash brazilian Coals*, Fluel, Vol. 58, 298-300 abril de 1979

PETROBRÁS. Relatório Anual 2004, Rio de Janeiro, 2005. Relatório.

PETROBRAS, Página da Internet: *Programa de Tecnologias Estratégicas do Refino PROTER*, <a href="http://www2.petrobras.com.br/portal/tecnologia.htm">http://www2.petrobras.com.br/portal/tecnologia.htm</a>>, acesso em fevereiro de 2005

PIETRO, G., *Nonthermal plasma reactors for the production of light hydrocarbon olefins from heavy oil*, Department of Ecological engineering, Toyohashi University of Tempakucho, Japan, 2003

ROSA R. NAMORADO, *O Iminente Declínio do Petróleo*, <a href="http://resistir.info/rui/declinio\_petroleo.html">http://resistir.info/rui/declinio\_petroleo.html</a>, acesso em 13/01/2005

SUKMARG, B.P., *Effects of Operating Conditions on a Heat Transfer Fluid Aerosol*, Mest. Diss., TexasA&M University, 2000

MALKOW, THOMAS, Novel and innovative pyrolysis and gasification technologies for energy efficient and environmentally sound MSW disposal, Institute for Energy, JRC Petten, Postbus 2, 1755 ZG Petten, The Netherlands, 25 February 2003

VAZQUEZ, A., SANCHEZ, R. M, SALINAS-RODRÍGUEZ, E., AT ALL, A glance at three measurement techniques for bubble size determination, Laboratory of Multiphase Flows. Universidad Autónoma Metropolitana, México D.F. 2004

VLÁSSOV, D., Estudo Teórico – Experimental de Bicos Utilizados nos Reatores de Craqueamento Catalítico (FCC) em Refinarias, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, PR, abril de 2002

W. M. FARMER, *Measurement of particle size, number density, and velocity using a laser interferometer*, Appl. Opt. **11**, 2603, 1972

## Anexos

#### 1 Código fonte do programa escrito em MATLAB.

```
%imagens de interferencia
clear
format long
%-----leitura da imagem-----
%--deve-se entrar com o nome da imagem a ser lida----
disp('entre com o nome da imagem (obs: o nome deve estar entre aspas
simples)')
disp(' ')
nome_imagem = input('');
FR = imread(nome_imagem, 'PCX');
§_____
                              _____
%---- encontra a linha central -----
orisontecentral=1; %linha central da imagem
maior = sum(FR(1,:));
for i=1:1199 %encontrar a linha central
   if maior < sum(FR(i+1,:))</pre>
       maior = sum(FR(i+1,:));
       orisontecentral=i;
   end
end
%----- escolha a largura que deve-se ler a imagem -----
disp('entre com a amplitude de leitura na vertical');
disp(' ')
amplitude = input(''); %determina a distancia vertical do centro
disp('entre com o deslocamento de leitura na vertical');
deslocamento = input(''); %determina o deslocamento vertical do centro
%--- somar os valores numericos das funçoes-----
i0 = (orisontecentral - amplitude - deslocamento);
i1 = (orisontecentral + amplitude - deslocamento);
for i = i0 : i1
   for j = 1:1599
      fr(i-i0+1, j) = FR(i, j);
      c=sum(fr(:, j));
```

```
d(1, j)=c;
    end
end
%---- detreminar a regiao central do grafico ------
figure(1);
plot (d);
grid on
title('Imagem para selecionar com o mouse');
hold on
pontos_mouse = getline;
                                %coleta de pontos do mouse
x = pontos_mouse(:,1);
                                %separa os pontos
centro_vertical = int32(x(1, 1));
amplitude_orizontal = int32(abs(x(2, 1) - x(1, 1)));
clear x
hold off;
figure(2);
hold on
title('Regiao selecionada com o mouse')
for j = 142 - 246 : 142 + 246
00
     dimensionado(1, j - (142 - 246) + 1) = d(1, j);
%end
centro_verticald = double(centro_vertical);
amplitude_orizontald = double(amplitude_orizontal);
for j = centro_verticald - amplitude_orizontald : centro_verticald +
amplitude_orizontald
    final = j - (centro_verticald - amplitude_orizontald) + 1;
    dimensionado(1, final) = d(1, j);
end
plot(dimensionado);
grid on
hold off
```

%\_

```
8---
___
8---
                     REGRECAO POR RESOLUCAO DE SISTEMAS
___
8---
___
§____
                              _____
 _____
%-----funçoes geradoras-----
x(1,:)=linspace(-final/2, (final/2)+1, final);
divide = pi*30;
%f(1,1:200) = divide;
f(2,:) = x;
f(3,:) = x.^{2};
f(4,:) = x.^3;
f(5,:) = x.^4;
f(6,:) = x.^5;
f(7,:) = x.^{6};
f(8,:) = x.^7;
f(9,:) = x.^8;
f(10,:) = x.^9;
f(11,:) = x.^{10};
f(15,:) = \exp((-x.^2)./80000);
f(1,:) = abs((sin((1/(7*divide)) * x)) ./ ((1/(7*divide)) * x));
f(2,:) = abs((sin((1/(6*divide)) * x)) ./ ((1/(6*divide)) * x));
f(3,:) = abs((sin((1/(5*divide)) * x)) ./ ((1/(5*divide)) * x));
f(4,:) = abs((sin((1/(4*divide)) * x)) ./ ((1/(4*divide)) * x));
f(5,:) = abs((sin((1/(3*divide)) * x)) ./ ((1/(3*divide)) * x));
```

f(6,:) = abs((sin((1/(2\*divide)) \* x)) ./ ((1/(2\*divide)) \* x));

f(7,:) = abs((sin((1/divide) \* x)) ./ ((1/divide) \* x));
f(8,:) = abs((sin((2/divide) \* x)) ./ ((2/divide) \* x));
f(9,:) = abs((sin((3/divide) \* x)) ./ ((3/divide) \* x));
f(10,:) = abs((sin((4/divide) \* x)) ./ ((4/divide) \* x));
f(11,:) = abs((sin((5/divide) \* x)) ./ ((5/divide) \* x));
f(12,:) = abs((sin((5/divide) \* x)) ./ ((6/divide) \* x));
f(13,:) = abs((sin((7/divide) \* x)) ./ ((7/divide) \* x));
%-----regreçao linear por resoluçao de sistemas lineares
A = f'; %Lucio
y = dimensionado'; %Lucio

%Lucio

 $coef = A \setminus y;$ 

%result = A\*coef; %result = result'; %result2 = (result \* (5352/2.576))/(120); %ampliaçao %result3 = result2(1, 1:734); %hold on; %plot(xd,result2, 'r'); %hold off; %grid on; %-----fim do lado esquerdo do grafico------disp(['coeficiente das funçoes geradoras:']); %----coef %figure(2); %plot(coef') %grid on

```
s = sum(diag(coef) * A'); %Lucio
%figure(2); plot(x,y,x,s, 0,0); grid on; %Lucio
figure (11)
%subplot(2,3,2);
plot(x,y,x,s, [-150 150], 300); grid on; hold on
title('Imagem de regracao')
figure (12)
plot(x,s, [-150 150], 300); grid on; hold on
title('Imagem de regracao')
%figura nova
plot(x,coef, [0 150], 300); grid on; hold on
title('Distribuicao')
```

```
hold off
```

```
erro = s - y';
disp('soma dos erros da regreçao')
erro = abs(sum(erro))
```