

TRANSFERÊNCIA DE CALOR EM LEITO MÓVEL DE XISTO

C. C. MORATORI¹ e A. C. L. LISBÔA¹

¹ Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química
E-mail para contato: ccmoratori@yahoo.com.br

RESUMO – O xisto é uma rocha compacta de origem sedimentar, formada por componentes orgânicos complexos distribuídos numa matriz mineral. A matéria orgânica, chamada querogênio, é liberada sob aquecimento em temperaturas acima de 350 °C em retortas. O óleo obtido quando refinado produz destilados com as mesmas características encontradas nos de petróleo, sendo considerado uma fonte de energia alternativa. Para o projeto dos reatores de leito móvel para pirólise é necessário o conhecimento de várias etapas, inclusive sobre a transferência de calor entre as partículas de xisto e a corrente gasosa. Estas trocas podem ser avaliadas por modelos matemáticos e solucionadas por métodos numéricos. Neste trabalho, serão construídos modelos, buscando aproximar à situação vivenciada no processo em que as partículas de xisto apresentam heterogeneidade na temperatura em seu interior devido ao seu tamanho e a troca realizada com o gás. As simulações serão realizadas em programas com linguagem FORTRAN.

1. INTRODUÇÃO

Pela facilidade de seu uso e pela capacidade de atender suas necessidades, o petróleo tornou-se responsável por mais de 40% da energia consumida no mundo (IEA, 2009).

Como o suprimento de petróleo é incerto e esgotável, o Brasil iniciou estudos para o aproveitamento de xisto por ser detentor da segunda maior reserva mundial deste mineral. Na região de São Mateus do Sul (PR), situada na Bacia do Paraná, pertencente à Formação Irati – parte integrante da coluna de sedimentos paleozóicos de idade Permiana – há uma jazida que apresenta condições mais favoráveis (TONEL et al., 2004).

A exploração desta reserva vem sendo executada pela SIX (Unidade de Negócios da Industrialização do Xisto), que é uma unidade da Petrobras criada em 1954 para desenvolver estudos sobre o aproveitamento de xisto. Esta unidade possui capacidade instalada de 7 mil toneladas de xisto por dia e contribui com R\$ 20 milhões/ano de ICMS (PETROBRAS, 2014). Para tanto foi desenvolvido em 1958, pelos técnicos da Petrobras, um processo de transformação de xisto que recebeu o nome de Petrosix, que consiste na retortagem do xisto em leito móvel. Porém, este tipo de tecnologia é escasso.

Estudos sobre as etapas do xisto na pirólise são importantes: cinética de desvolatilização – determinação da energia de ativação e constante da taxa de reação - e investigações dos fenômenos de transferência de calor e massa no processo de pirólise de xisto. Tais conhecimentos constituem um

aspecto fundamental quando se deseja aumentar a eficiência do processo de pirólise ou projetar novos reatores para a retortagem (ALMEIDA, 2005).

2. PROCESSO PETROSIX

O xisto, depois de minerado a "céu aberto", vai para um britador no qual as partículas são reduzidas a um tamanho que varia de 0,006 a 0,07 m. Estas partículas são peneiradas e, caso não sigam os tamanhos indicados, são separadas e retornadas à mina. As demais são distribuídas no topo do reator, onde se movem lentamente por gravidade, em um leito compactado, para a parte inferior da retorta.

O calor para a pirólise é fornecido por uma corrente gasosa de elevada temperatura que entra na zona de pirólise e se mistura com uma segunda corrente, injetada na base da retorta, para recuperar o calor do xisto já retortado. Esta corrente gasosa é constituída por aproximadamente 85% de vapor d'água e sua distribuição considerada uniforme.

Na retorta, há a formação de quatro zonas distintas por onde escoam as partículas de xisto. Esta divisão e o processo podem ser visualizados na Figura 1. No processo, as partículas de xisto são aquecidas da temperatura ambiente até aproximadamente 773 K. O material orgânico presente no xisto (querogênio) é pirolisado e volatilizado.

Os vapores ascendentes, provenientes da zona de pirólise, se condensam logo abaixo do topo da retorta ao entrar em contato com o xisto frio, formando uma neblina de óleo que é arrastada pelo gás. A mistura de fluidos, composta por gases, vapor d'água e neblina de óleo, deixa a retorta logo abaixo do topo e atravessam um conjunto de operações unitárias projetadas para as devidas separações, como ciclones e precipitadores eletrostáticos.

Após retortado, o xisto é descarregado em um coletor, misturado com água e bombeado em suspensão até uma represa.

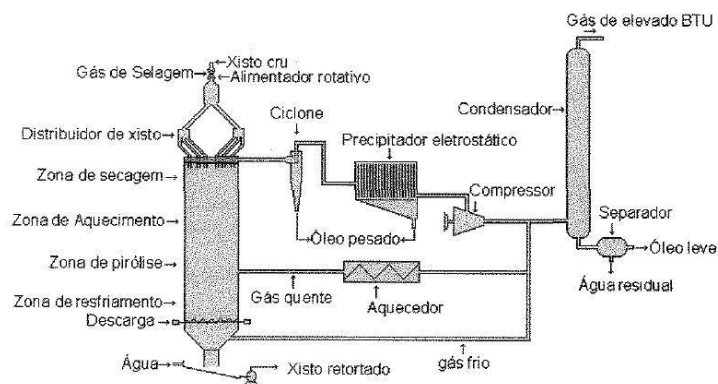


Figura 1 - Esquema do processo Petrosix

3. BALANÇO DE ENERGIA

O reator de pirólise em estudo possui 34 metros de altura e diâmetro de 5,5 metros, porém a região de estudo se restringe a 3 metros de altura compreendendo a zona de secagem, de aquecimento e pirólise.

Nos programas Fortran, utilizou-se a condutividade térmica da partícula de xisto igual a $3,84 \text{ J s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ segundo Schön (1996). O autor afirma que este valor pode variar dependendo das condições geológicas do local da rocha. Já o coeficiente de transferência de calor é calculado pela Equação de Levenspiel (1998) apresentada na Equação 1. A mesma estima o parâmetro no regime de leito fixo, considerando as propriedades do fluido vapor d'água. Os valores variam de acordo com as dimensões das partículas estudadas.

$$\bar{h} = \frac{k}{d_p} \left(2 + 1,8 \cdot \text{Re}_p^{\frac{1}{2}} \cdot \text{Pr}^{\frac{1}{3}} \right) \quad (1)$$

Para a discretização das derivadas espaciais, utilizou-se o Método Numérico das Linhas de Schiesser (1991, 1994) baseado em diferenças finitas. As equações diferenciais ordinárias obtidas são resolvidas pelo método de Runge-Kutta Fehlberg. Para a busca de raízes de funções, decidiu-se pelo uso de métodos intervalares (ou “*bracketing methods*”) que consiste na checagem da mudança de sinal dentro de um intervalo específico.

3.1. Balanço térmico global

O balanço global de troca térmica numa retorta requer as vazões e temperaturas de entrada e saída do xisto e do gás. A disposição das correntes é apresentada na Figura 2.

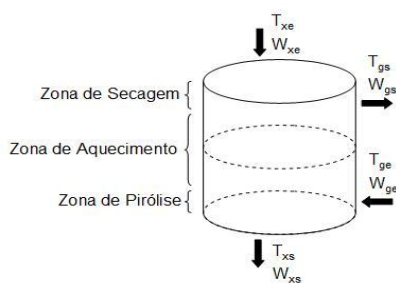


Figura 2 - Representação do leito de pirólise com as variáveis envolvidas no balanço de energia

Para o xisto, adota-se um valor típico de vazão mássica de 65 t/h, calor específico de $1184 \text{ J kg}^{-1} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, a $250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (temperatura intermediária) e temperatura de entrada no topo da retorta de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Para o gás, a vazão mássica corresponde a 80% da vazão mássica do xisto, o calor específico é do vapor d'água a $400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, igual a $2050 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ e a temperatura da entrada de $550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ na base da retorta.

Como o sistema é adiabático, a quantidade de calor cedida pelo gás é igual àquela recebida pelas partículas de xisto (Equações 2 e 3). As mesmas possibilitam validar os modelos construídos.

$$Q_x = W_x \cdot C_{p,x} \cdot (T_{xs} - T_{xe}) \quad (2)$$

$$Q_g = W_g \cdot C_{p,g} \cdot (T_{gs} - T_{ge}) \quad (3)$$

3.2. Balanço térmico na partícula

Neste modelo matemático, será descrito o gradiente térmico no interior das partículas de xisto submetidas à passagem de uma corrente gasosa (de temperatura fixa T_g) em contra-corrente.

A origem do sistema de coordenadas cartesiano (0,0,0) foi colocada no centro da partícula, como mostra a Figura 3.

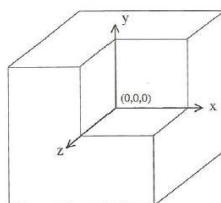


Figura 3 - Posicionamento do sistema de coordenadas cartesianas na partícula cúbica de xisto

Supondo valores constantes para as propriedades físicas da partícula de xisto, o balanço de energia pode ser descrito pela equação diferencial parcial (EDP) apresentada na Equação 4. Esta equação considera a variação da temperatura em função do tempo dependente das características do material (representadas pela difusividade térmica α do xisto) e que o gradiente de temperatura está presente em todas as direções da partícula (representado pelo operador Laplaciano estendido a todas as coordenadas do espaço cartesiano).

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (4)$$

As condições de contorno das partículas na direção x são mostradas nas Equações 5 e 6. Similares condições existem para as direções y e z. A condição inicial é apresentada na Equação 7.

$$x = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial x} = 0 \quad (5)$$

$$x = \frac{L}{2} \quad -k_p \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = h \cdot (T_{\text{sup}} - T_g) \quad (6)$$

$$t = 0 \quad T = T_0 \quad (7)$$

A solução numérica da EDP foi obtida por discretização das dimensões espaciais, gerando um conjunto de equações diferenciais ordinárias – uma para cada ponto de uma malha estabelecida na partícula – que é então resolvido.

A Figura 4 apresenta resultados do modelo para uma temperatura de gás constante de 400°C, considerando partículas paralelepípedicas de dimensões 14x7x4 (P1), 12x6x3 (P2) e 9x5x3 (P3) cm³.

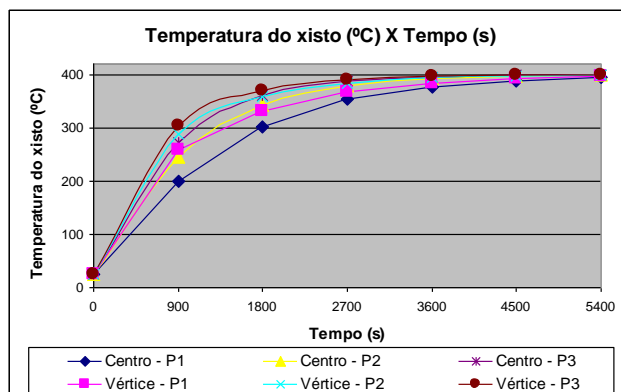


Figura 4 - Temperatura no centro e vértice de partículas paralelepípedicas expostas ao gás a 400°C

3.3. Balanço térmico na retorta – Temperatura homogênea nas partículas

Neste modelo matemático, há a troca térmica entre a corrente gasosa e não há gradiente térmico no interior das partículas de xisto. A corrente gasosa está numa temperatura variável T_g com calor específico constante c_g e a partícula está numa temperatura T_x que varia ao longo do eixo vertical da retorta.

Os balanços de energia do xisto e do gás presente na retorta ao longo de um comprimento dz são dados pelas Equações 8 e 9. As condições de contorno constam na Equação 10.

$$\frac{\partial T_x}{\partial z} = \frac{h \cdot a \cdot A_t}{W_x \cdot c_c} \cdot (T_g - T_{\text{sup}}) \quad (8)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial z} = \frac{h \cdot a \cdot A_t}{W_g \cdot c_g} \cdot (T_g - T_{\text{sup}}) \quad (9)$$

$$z = 0 \quad T_x = T_{xe} \quad T_g = T_{gs} \quad (10)$$

Os balanços de energia podem ser aplicados ao longo de toda a retorta para os casos de umidade de xisto baixa e pequena perda de material pela pirólise (teor de óleo baixo). Caso contrário, torna-se válida somente apenas na região de aquecimento onde não há alterações nas vazões de xisto e gás.

A integração começa pelo topo da retorta, local em que a temperatura do gás de saída (T_{gs}) é desconhecida, apesar de ser uma condição de contorno (Equação 10). Portanto, a solução requer que essa temperatura seja proposta e variada até que, pela integração até a base da retorta, a correta temperatura do gás na entrada (550 °C) seja atingida.

O perfil de temperatura do gás e do xisto é mostrado na Figura 5. Resultados semelhantes foram obtidos por Melo e Lisboa (2012).

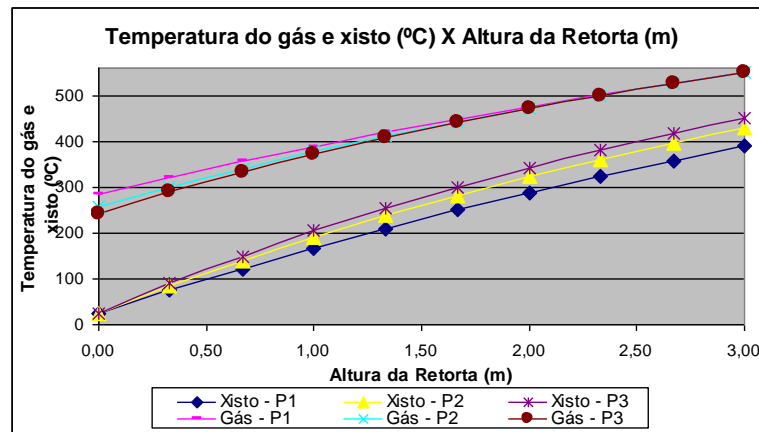


Figura 5 - Perfil de temperatura do gás e do xisto (partículas paralelepípedicas sem gradiente térmico) na retorta

3.4. Balanço térmico na retorta – Temperatura heterogênea nas partículas

Neste modelo matemático, considera-se gradiente térmico nas partículas de xisto. A corrente gasosa está numa temperatura variável T_g , supondo calor específico constante c_g , e a superfície da partícula está numa temperatura $\overline{T_{sup}}$ que varia ao longo do eixo vertical da retorta.

Para unificar o modelo tridimensional da partícula que varia com o tempo (Equação 11) e a equação do gás que varia com a altura, decidiu-se alterar este último multiplicando a equação pela velocidade para corrigir sua dependência (Equação 12). As condições de contorno estão presentes na Equação 13.

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha \cdot \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right) \quad (11)$$

$$\frac{\partial T_g}{\partial t} = \frac{h \cdot a \cdot A_r \cdot v}{W_g \cdot c_g} \cdot (T_g - \overline{T_{sup}}) \quad (12)$$

$$T = T_0 \quad T_g = T_{gs} \quad (13)$$

O perfil obtido das temperaturas médias superficiais do xisto e do gás ao longo do tempo de residência de 90 minutos na retorta é apresentado na Figura 6.

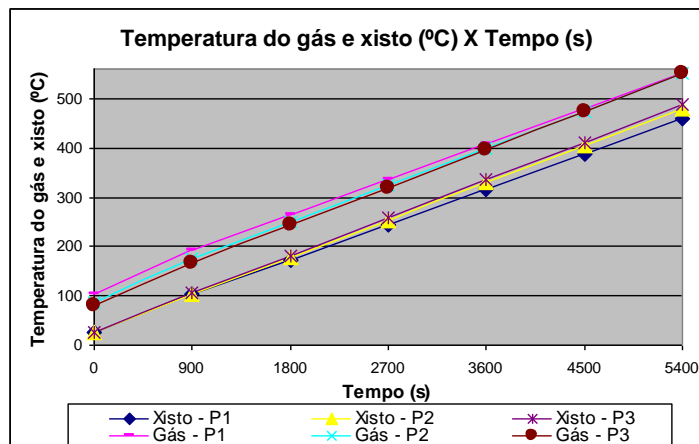


Figura 6 - Perfil de temperatura do gás e do xisto (partículas paralelepipedicas com gradiente térmico) na retorta

4. CONCLUSÕES

Os programas redigidos em linguagem FORTRAN permitem a obtenção de perfis de temperatura ao longo da retorta de pirólise do processo Petrosix. Os valores não são totalmente coincidentes com os do módulo industrial, mas para uma análise simplificada, o modelo oferece excelentes ferramentas de estudo do processo.

Esta não-coincidência é decorrente das diversas considerações adotadas na construção dos modelos, como: capacidade calorífica, massa específica e condutividade térmica constantes, porosidade e superfície molhada.

Para a malha tridimensional da partícula paralelepipedica se confirma a hipótese de que o núcleo aumenta sua temperatura mais lentamente do que a face externa. Conseqüentemente, as temperaturas obtidas no vértice são as maiores da partícula. Além disso, nota-se que as variações da temperatura entre vértice e núcleo se reduzem com a diminuição das dimensões.

5. NOMENCLATURA

a	Razão: área part. e vol. leito	$[m^{-1}]$	T_{gs}	Temperatura do gás na saída	$[K]$
α	Difusividade térmica	$[m^2 s^{-1}]$	T_{sup}	Temp. da superfície da partícula	$[K]$
$A_{p,t}$	Área total da superf. das part.	$[m^2]$	T_{xe}	Temperatura do xisto na entrada	$[K]$
c_g	Calor específico do gás	$[J kg^{-1} K^{-1}]$	T_{xs}	Temperatura do xisto na saída	$[K]$
c_x	Calor específico do xisto	$[J kg^{-1} K^{-1}]$	ν	Velocidade do gás	$[m s^{-1}]$
h	Coef. de transf. de calor	$[J s^{-1} m^{-2} K^{-1}]$	W_g	Vazão mássica do gás	$[kg s^{-1}]$

k	Condutividade térmica	$[J\ s^{-1}\ m^{-1}\ K^{-1}]$	W_{ge}	Vazão mássica do gás na entrada	$[kg\ s^{-1}]$
Q_g	Calor do gás	$[J]$	W_{gs}	Vazão mássica do gás na saída	$[kg\ s^{-1}]$
Q_x	Calor do xisto	$[J]$	W_x	Vazão mássica do xisto	$[kg\ s^{-1}]$
t	Tempo	$[s]$	W_{xe}	Vazão mássica do xisto na entrada	$[kg\ s^{-1}]$
T_g	Temperatura do gás	$[K]$	W_{xs}	Vazão mássica do xisto na saída	$[kg\ s^{-1}]$
T_{ge}	Temp. do gás na entrada	$[K]$	T_{gs}	Temperatura do gás na saída	$[K]$

6. REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, A. R. F. *Investigação do mecanismo de desvolatilização de partículas de xisto*. Dissertação de mestrado. Faculdade de Engenharia Química: UNICAMP, 2005.
- IEA (International Energy Agency). *Towards a more energy efficient future: applying indicators to enhance energy policy*. OECD, IEA, p. 9, Paris, França, 2009.
- LEVENSPIEL, O. *Chemical Reaction Engineering*. New York: John Wiley & Sons. 3ª ed. 1998. p. 659.
- LISBÔA, A. C. L. *Investigations on oil shale particle reactions*. Tese de Doutorado em Engenharia Química. The Faculty of Graduate Studies Chemical and Bio-Resource Engineering, University of British Columbia: Vancouver, Canada, 1997.
- MELO, L. P.; LISBÔA, A. C. L. *Modelagem matemática do processo de pirólise de partículas de xisto em um reator industrial*. XIX Congresso Brasileiro de Engenharia Química, Búzios, Brasil, 2012.
- PETROBRÁS. *Refinaria Six – Industrialização de Xisto*. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/pt/quem-somos/principais-operacoes/?category=1>> Acesso em : Fev. 2014.
- SCHIESSER, W. E. *The Numerical Method of Lines*. Academic Press. 1991.
- SCHIESSER, W. E. *Computational Mathematics in Engineering and Applied Science: ODEs, DAEs and PDEs*. CRC Press, Boca Ranton. 1994.
- SCHÖN, J.H. *Physical Properties of Rocks: Fundamentals and principles of petrophysics*. Ed. Pergamon. 1996. Cap. 8. p.323-378.
- TONEL, G.; TAFFAREL, S. R.; NOGUEIRA, J. O. C. *Processamento do xisto*. Universidade Federal de Santa Maria: Departamento de Engenharia Química, Centro de Tecnologia, 2004. Disponível em: <http://www.oocities.org/br/giovanitonel/chemical_eng_files/process_xisto.htm>. Acesso em: Fev. 2014.