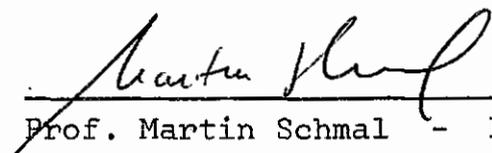


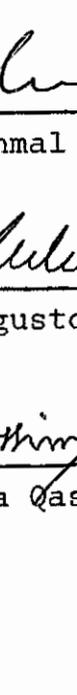
PIRÓLISE DOS FINOS DO XISTO EM REATOR DE
LEITO FLUIDISADO-DESLIZANTE

Antonio Rogério Pereira Cesar

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DA COORDENAÇÃO DOS PROGRAMAS DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIA (M.Sc.) EM ENGENHARIA QUÍMICA.


Prof. Martin Schmal - Presidente


Prof. Carlos Augusto G. Perlingeró


Prof. Raad Yahya Qassim

Rio de Janeiro
Estado do Rio de Janeiro - Brasil
Novembro -- 1976

À minha querida Ceres

AGRADECIMENTOS

Ao prof: Martin Schmal, por sua orientação.

Ao prof: Renê Rech, por suas sugestões.

Ao prof: José Carlos Gubulin, por suas sugestões.

RESUMO

Foi projetado, construído e montado um reator sólido fluido em batelada a altas temperaturas, para estudar a pirólise e a combustão dos finos de xisto e do xisto retortado.

Estudou-se inicialmente a característica térmica do reator determinando os perfis longitudinais de temperatura para diferentes vazões de gás e diferentes fluxos de calor utilizando uma mesma carga de material. Observou-se um perfil isotérmico na zona de reação e um perfil altamente não isotérmico na zona de recolhimento. Estudou-se ainda o comportamento hidrodinâmico do reator a altas temperaturas, para diferentes vazões de gás. Verificou-se que para velocidades espaciais $s > 4$ a percentagem de material arrastado cresce acentuadamente com o aumento da velocidade espacial.

Realizou-se uma série de experiências pirolisando finos de xisto para diferentes temperaturas variando entre 450°C e 550°C e diferentes vazões entre 450 cm³/s e 1800 cm³/mm, utilizando uma mesma carga de 200g de finos de xisto dentro de uma mesma faixa granulométrica de 8 a 12#. Para cada experiência determinou-se a perda de peso de xisto pirolisado no reator, a quantidade de material arrastado para os ciclones e utilizando um método de análise para determinar o material volátil residual do xisto pirolisado, calculou-se a quantidade de material volátil pirolisado. Comparando estes resultados experimentais preliminares com a quantidade de material volátil observada experimentalmente a 650°C no estudo cinético da pirólise dos finos de xisto em termobalança determinou-se a

eficiência do reator. A eficiência do reator pode variar entre 77% e 87%.

Desenvolveu-se ainda um modelo teórico admitindo uma interface de penetração variando com o tempo, considerando uma reação de ordem zero na interface e a transferência de massa na fase gasosa. Admite-se um reator com um comportamento de mistura perfeita. Observou-se que o perfil de concentração na fase gasosa apresentou um valor máximo. A resistência a transferência de massa na fase gasosa e a velocidade de penetração da interface de reação dependem da velocidade específica de reação e da velocidade espacial. Utilizando os resultados experimentais da pirólise dos finos de xisto no reator sólido fluido conclue-se que a resistência a transferência de massa na fase gasosa é desprezível devido o grande contato gás/sólido.

ABSTRACT

It was designed, built and set up a solid-fluid reactor to operate at high temperatures. The aim was to study the oil-shale pyrolysis and the combustion of the pyrolysed oil-shale.

First, the reactor's thermal characteristic was studied by establishing the longitudinal temperature profile for different gas and heat flow rates. The loading of oil-shale was kept constant. It was observed an isothermal profile in the reaction zone, but, an highly nonisothermal profile in the collecting zone. Furthermore, the hydrodynamic behaviour was studied at high temperatures for different gas flow rates. It was found that for space velocities $s > 4$, the spouted material out of the reactor is pronounced by increasing the space velocity.

It was performed a set of experiments, by doing the oil-shale pyrolysis for temperatures between 450°C and 550°C and gas flow rates between 450 cm³/s and 1800 cm³/s. The material loading was 200g for all the experiments and its sieve size -8+14#. For each experiment the weight loss of the pyrolysed oil-shale in the reactor and the spouted material out of the reactor collected in the cyclones were determined. Using a method of analysis, the volatile material of the oil shale was determined. Comparing these preliminary experimental results with the amount of volatile material observed by experiments at 650°C from the kinetic studies of the oil-shale pyrolysis in a thermobalance, it was determined the efficiency of the reactor. Its efficiency is between 77% and 87%.

It was also developed a theoretical model assuming the existence of a spherical penetration front which varies with time, assuming a zero order reaction at the penetration front and the mass transfer in the gas phase.

It is assumed a reactor with batch characteristics for the particulated phase. It was observed that the concentration profile in the gas phase increases to a maximum with time. The mass transfer resistance in the gas phase and the penetration front velocity depend on the reaction rate constant and on the space velocity. From the experimental results of the oil-shale pyrolysis we come to the conclusion that the mass transfer resistance in the gas phase is negligible because of the high contact between the gas and the solid phase.

ÍNDICE

Cap. 1	- INTRODUÇÃO	1
	Objetivo	2
	Revisão Bibliográfica	3
Cap. 2	- DESCRIÇÃO GERAL DO EQUIPAMENTO	5
2.1	- Reator	5
2.2	- Prê-aquecedor	7
2.3	- Termopar	7
2.4	- Medidores de vazão	7
2.5	- Aquecimento e controle de temperatura	8
2.6	- Ciclones	10
2.7	- Câmaras de expansão	10
2.8	- Coluna de retenção	10
Cap. 3	- PROJETO DO EQUIPAMENTO	12
3.1	- Projeto do reator	12
3.2	- Projeto da resistência para aquecimento do reator....	12
3.2.1	- Potência para manter o forno na temperatura desejada	12
3.2.2	- Calor necessário para aquecer o gás no reator.	17
3.2.3	- Escolha da resistência	18
3.3	- Projeto do prê-aquecedor	22
3.4	- Projeto da resistência para aquecimento do prê-aquece- dor	22
3.4.1	- Potência para manter o prê-aquecedor na tempe- ratura desejada	22

3.4.2 - Potência necessária para aquecimento do gás de arraste.....	23
3.4.3 - Escolha da resistência	26
3.5 - Projeto do ciclone	26
3.5.1 - Eficiência do ciclone	28
3.6 - Projeto da tremonha de alimentação	29
Cap. 4 - PERDA DE PESO DO RETORTADO E RETORTADO NO REATOR ..	31
4.1 - Perda de peso do retortado	31
4.2 - Retortado no reator	33
Cap. 5 - ANÁLISE DOS RESULTADOS	36
Cap. 6 - MODELO MATEMÁTICO	40
Taxa de reação no sólido	41
Concentração de voláteis no leito	44
Análise do modelo	46
Cap. 7 - CONCLUSÕES E SUGESTÕES	50
BIBLIOGRAFIA	53
APÊNDICE - TABELAS E FIGURAS	55
NOMENCLATURA	70

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

O xisto é uma rocha sedimentar constituída de um complexo de matéria orgânica, derivada dos organismos vivos (principalmente vegetais aquáticos), dentro de uma matriz inorgânica que é principalmente constituída de argilas e carbonatos (01).

A parte orgânica apresenta uma fração solúvel em alguns solventes orgânicos. A fração insolúvel é denominada na literatura, de querogênio e representa a quase totalidade da matéria orgânica. A fração solúvel é denominada de betumen natural.

O querogênio sob aquecimento transforma-se inicialmente em betumen, que juntamente com o betumen natural, decompõe-se em gases, hidrocarbonetos líquidos (óleo) e resíduo de carbono (02).

O xisto é essencialmente utilizado na sua forma transformada por pirólise, obtendo-se óleo de xisto e gases.

O aproveitamento dos finos do xisto e do xisto retornado obtidos no processamento do xisto, tem sido motivo de estudo tanto da PETROBRÁS, como também da COPPE, através de um convênio (CENPES-COPPE).

Na pirólise dos finos do xisto são utilizados reatores que permitem desenvolver altas taxas de transferência de calor e massa no menor tempo de residência para a decomposição térmica da matéria volátil do xisto. Atualmente um dos processos mais recomendados é o leito fluidizado. Há o inconveniente de que as partículas

devem ser de pequeno diâmetro e bastante uniformes. São satisfeitas as condições máximas de altas taxas de transferência, grande contato gás sólido devido ao movimento constante das partículas suspensas pelo gás.

Foi proposto então um reator sólido fluido com o objetivo de satisfazer estas condições, favorecendo o movimento de partículas maiores num menor tempo de residência, permitindo ainda um processo contínuo.

Realizou-se preliminarmente a este trabalho um estudo hidrodinâmico do reator (03). Construiu-se um modelo de acrílico, e com esse modelo, determinaram-se algumas condições de operação, tais como: vazões, quedas de pressão, material recolhido, massa do material, granulometria, ângulo de inclinação do reator, tamanho, posição e diâmetro do ejetor.

Observou-se nesses estudos que: a queda de pressão in depende da massa de material, da granulometria e do ângulo do reator; depende da vazão de ar e do diâmetro do tubo do ejetor; a vazão requerida é relativamente alta; diminuindo-se o diâmetro do ejetor, diminui-se consideravelmente a vazão para se obter o mesmo movimento de partículas dentro do reator; o ângulo de inclinação, para se obter um bom movimento das partículas varia entre 30° e 60° em relação à vertical.

OBJETIVO

Baseado nos testes hidrodinâmicos preliminares, propõe-se

no presente trabalho, o projeto, a construção e a montagem de um reator sólido-fluido para a pirólise e combustão dos finos de xisto a altas temperaturas, cuja fase particulada é descontínua. Faz-se um estudo da característica térmica do reator e do comportamento hidrodinâmico a altas temperaturas. Propõe-se realizar uma série de experiências preliminares da pirólise dos finos de xisto que permitam avaliar as condições de operação de vazões e temperaturas, utilizando uma mesma carga de finos de xisto dentro de uma mesma faixa granulométrica. Determinando a perda de peso do material no reator e a quantidade de material arrastado para os ciclones e empregando um método de análise para determinar o material volátil, propõe-se determinar o grau de eficiência do reator para as diferentes condições de operação.

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Os estudos mais importantes foram feitos para a cinética da pirólise dos finos de xisto. Hubbard e Robinson (04) fizeram o estudo cinético da pirólise do xisto de Colorado, utilizando uma balança termogravimétrica, para uma ampla faixa de temperaturas entre 350°C e 525°C. Neste estudo mostraram que a cinética obedece a uma reação de 1^a ordem. Dirico e Barrek (05) estudaram a pirólise do xisto de Colorado utilizando um reator de leito fluidizado por meio de um processo de resfriamento rápido para a fase particulada e, separando o óleo dos gases, conseguiram determinar as curvas cinéticas da transformação do querogênio em betumen e em

Óleo e gases, Allred (06) utilizou uma balança termogravimétrica e mostrou que a cinética da pirólise do xisto de Colorado pode ser interpretada por um modelo autocatalítico de 1^a ordem. Mostrou que há três níveis energéticos para diferentes faixas de temperaturas. Haddadin e Mizyed (07) estudaram a pirólise do xisto Jordânico, utilizando amostras de xisto cru e xisto descarbonatado. Mostraram, que para uma faixa de temperaturas de 350 e 519°C a cinética é de 1^a ordem. Recentemente Parente (08) estudou a cinética da pirólise dos finos de xisto de S. Mateus, utilizando uma termobalança. Mostrou que para 400°C a cinética é de 1^a ordem e que entre 450°C e 650°C a cinética segue o modelo autocatalítico. Verificou ainda três níveis energéticos para três faixas de temperaturas. Basevi (09) apresentou um estudo sobre a combustão do xisto em reator de leito fluidizado, determinando as condições de operação do processo. Atualmente está sendo desenvolvido um processo de pirólise de finos de xisto em reator de leito fluidizado (03) já tendo sido de terminadas as condições de operação. Além disso foi feito um estudo hidrodinâmico da fluidização das partículas no reator sólido fluido (03) inclinado cujos resultados serviram para o projeto do presente reator.

CAPÍTULO II - DESCRIÇÃO GERAL DO EQUIPAMENTO

2.1 - Reator

O reator é feito de aço inoxidável 310 com uma espessura de chapa de 3 mm. A parte inferior é tronco-cônica de 37 cm de altura, com um diâmetro inferior de 2,5 cm e um diâmetro superior de 5,0cm. Adaptado ao diâmetro superior encontra-se um tubo cilíndrico de aço 310 de 5,0 cm de diâmetro com 3,0 mm de espessura e 37 cm de altura.

Na parte inferior encontra-se um ejetor de aço com 2,1 cm de diâmetro interno. Detalhes encontram-se na fig. 1.

O movimento das partículas dentro do reator é aparentemente de forma espiralar. As partículas são projetadas em movimento espiralado caindo a uma distância L na secção cilíndrica, distância esta, que depende da vazão do gás, deslocando-se a seguir suavemente, pela parede inferior do tubo até a posição inicial onde são novamente projetadas.

É importante para este sistema o diâmetro do ejetor de gás. De acordo com estudo já feito (3), observou-se que diminuindo-se o diâmetro, diminui-se a vazão de gás necessária para se obter o movimento desejado das partículas.

O reator está vedado na parte superior, por uma flange. Nessa flange foram adaptadas duas entradas: uma para alimentação da fase particulada e, outra, para dar passagem à haste móvel do ter

mopar.

Na parte superior da secção cilíndrica do reator há uma linha que se liga a dois ciclones em série. Esta linha permite a saída dos gases, tanto de arraste como de reação, juntamente com partículas de diâmetro menor.

O reator está projetado para operar a uma faixa de temperatura que oscila entre 400 e 600°C. O esquema de operação do sistema é apresentado a seguir.

Aquece-se o reator e o pré-aquecedor com um sistema de variadores de voltagem, sendo que dois fornecem energia ao reator. Eles estão interligados por um relê e por um controlador de temperatura.

Inicialmente, aquece-se o reator e pré-aquecedor sem fluxo de gás, a fim de se obter um tempo de aquecimento rápido. A seguir, liga-se o fluxo de ar na vazão desejada e deixa-se estabilizar a temperatura. Uma vez estabilizada a temperatura, desliga-se o fluxo de ar e liga-se o fluxo de nitrogênio, que é o gás inerte usado na operação, na mesma vazão do ar.

Feito isso, alimenta-se o reator com 150 g de xisto numa granulometria entre -8+14 μ . Inicia-se a pirólise do xisto na temperatura estipulada. O óleo de xisto pirolisado, depois de passar por duas câmaras de expansão é retido numa coluna de absorção, tendo-se como absorvente o benzeno. As partículas arrastadas são retiradas num sistema de dois ciclones em série, ficando no reator o chamado xisto retortado. Ver fig. 2.

A experiência é realizada num tempo de 45 minutos.

2.2 - Pré-aquecedor

O pré-aquecedor consiste de um tubo cilíndrico, do mesmo material do reator. Sua posição é horizontal e está conectado diretamente ao reator por uma flange. O diâmetro do pré-aquecedor é escolhido de tal maneira que permita um regime turbulento ao gás que passa por ele.

Devido ao fato de o pré-aquecedor estar ligado diretamente ao reator, consegue-se altas temperaturas na entrada do reator, pois as perdas de calor por condução através das paredes se tornam pequenas.

2.3 - Termopar

Por se trabalhar em temperaturas relativamente altas (400 - 600°C) usou-se um termopar de NiCr - Ni (Chromel - Alumel). Este termopar foi fornecido pela ECIL S/A.

Está adaptado na parte inferior de uma haste metálica, de modo a ser possível fazer leitura de perfis de temperatura ao longo de todo o reator.

2.4 - Medidores de vazão

Para medir as vazões de nitrogênio usou-se dois rotâmetros

da FISCHER & PORTER CO.

Os rotômetros são especificado respectivamente pelos símbolos:

B4 - 21 - 10 , FLUTUADOR: BSVT - 45

B6 - 35 - 10 , FLUTUADOR: BSVT - 64

Usou-se curvas de calibração fornecidas pelo fabricante para o ar, e se adaptou para o nitrogênio, com as respectivas correções da vazão em função da pressão. Estão dispostos em paralelo, permitindo serem usados isoladamente.

2.5 - Aquecimento e controle de temperatura

Tanto reator como pré-aquecedor estão envolvidos de maneira semelhante no que concerne a resistência elétrica e isolamento.

As resistências elétricas envolvem helicoidalmente reator e pré-aquecedor.

A fim de evitar um contato direto entre resistência e parede, que é de metal, cobriu-se a resistência com cilindros refratários denominados miçangas. Para fixar as espiras da resistência à parede envolveu-se cada unidade com fita de amianto. Colocou-se sobre isso uma camada de Kaowool que é uma fibra de cerâmica versátil à base de sílica e alumina e específica para resistir temperaturas altas. Essa fibra é adquirida da BABCOCK & WILCOX.

Envolveu-se ainda as unidades com mais camadas de isolamento. Como a temperatura já foi bastante diminuída pelo Kaowool, op

tou-se por lã de vidro . Por fim os isolamentos do reator e do pré-aquecedor foram fixados com uma capa de alumínio corrugado. Lã de vidro e alumínio corrugado foram adquiridos da ITERNA S/A.

A resistência do pré-aquecedor está ligada a um variador de voltagens AUJE tipo M-1410, entrada 110 volts, amperagem 10A, saída 140 volts, adquirido da AUJE, Indústria Elêtro-Eletrônica Ltda. Está conectado ao sistema um amperímetro com escala até 20A da Hartmann & Braun do Brasil S/A.

A temperatura do reator é controlada por um regulador INDIN 192 da Hartmann & Braun do Brasil S/A., esquema de ligação 98301/601, com escala de 20 a 1200 °C para termopar NiCr - Ni, tendo dispositivo de segurança contra ruptura de termopar. O controlador é acionado pelo único termopar existente no sistema e que se encontra dentro do reator.

Está acoplado ao controlador um Retrocesso Térmico do tipo RMT-1, também da Hartmann & Braun Brasil S/A. Esse retrocesso faz com que as oscilações de temperatura em torno do valor nominal se reduzam sensivelmente.

A fim de garantir um maior tempo de vida útil à resistência do reator é aconselhável que ela não seja submetida a variações bruscas na corrente elétrica. Por isso, um relê de contato duplo, para 110 volts, e 10 ampêres está ligado a dois variadores de voltagem, do tipo descrito anteriormente. O relê é acionado pelo controlador e, alimenta a resistência ora através de um transformador ora através de outro, com uma corrente elétrica maior ou menor, conforme a tempera

tura no reator tenda a diminuir ou ultrapassar o valor nominal.

A corrente elétrica e a voltagem são indicados respectivamente por um amperímetro, do tipo descrito anteriormente, e por um voltímetro com leitura até 250 volts da Hartmann & Braun Brasil S/A., Ver fig. 3.

2.6 - Ciclones

Estão conectados à saída dos gases do reator dois ciclones dispostos em série, a fim de coletar as partículas mais finas que são arrastadas. Seu dimensionamento está detalhado mais adiante.

2.7 - Câmaras de expansão

Estão dispostas em série aos ciclones duas câmaras de expansão. Elas são dois balões de vidro de capacidade de 20 l cada uma. Estão conectadas entre si e ao sistema por tubos de latão. Nessas câmaras, praticamente não se retém óleo de xisto, pois a vazão com que se trabalha não permite isso.

2.8 - Coluna de Retenção

Esta coluna é, na verdade, uma utilização de um equipamento já existente. A sua eficiência é baixa. Em seu lugar, o mais indicado seria o uso de uma coluna de absorção de pratos.

A coluna consiste, basicamente, de um tubo cilíndrico cujas di

mensões e cujo aspecto estão ilustrados na fig. 4. Coloca-se benzeno em batelada e borbulha-se a mistura de gases e vapores que provêm do reator. Nota-se que o benzeno retém facilmente o óleo. Basta que se dimensiono o equipamento convenientemente.

CAPÍTULO III - PROJETO DO EQUIPAMENTO

3.1 - Projeto do reator

O projeto do reator foi baseado em estudos preliminares (3) feitos com um modelo de acrílico. Procurou-se dar as mesmas dimensões internas do reator, e trabalhar com uma quantidade de material intermediária à quantidade de material usada nos testes hidrodinâmicos, sendo agora fixa esta quantidade.

3.2 - Projeto da resistência para aquecimento do reator

A escolha da resistência foi feita a partir da potência necessária. Para isso, levou-se em conta:

- Perda de calor através do isolamento.
- Quantidade de calor necessária para elevar a temperatura do gás.

Não se levou em conta o calor de reação, por se tratar de quantidade desprezível em relação aos itens apontados.

3.2.1. - Potência para manter o forno na temperatura desejada

Por conveniência, para este cálculo, considerou-se a parte tronco cônica do reator como sendo um cilindro de área equivalente. Em consequência, a secção tronco cônica equivale a um cilindro de diâmetro menor, em comparação com o diâmetro da secção cilíndrica. Há, então necessidade de dividir a perda de calor por

condução em duas partes.

A perda de calor na camada isolante envolvendo o reator é dada por:

$$q = \frac{k_1 A_m (T_i - T_e)}{b_1} \quad (1)$$

A perda de calor por convecção para o ar é dada por:

$$q = h A_e (T_e - T_a) \quad (2)$$

Para as equações (1) e (2) temos, que:

q = fluxo de calor

k_1 = condutividade térmica do isolante

A_m = área média logarítmica do isolante

T_i = temperatura interna

T_e = temperatura externa

b_1 = espessura do isolamento

h = coeficiente de película do ar

A_e = área externa

T_a = temperatura do ar

Temos ainda que:

$$A_m = \frac{2\pi L b_1}{\ln (D_e/D_i)} \quad (3)$$

$$A_e = \pi L D_e \quad (4)$$

onde:

L = comprimento da respectiva secção do tubo

D_e = diâmetro externo

D_i = diâmetro da respectiva secção do tubo

Substituindo-se a eq. (3) na eq. (1) temos:

$$q = \frac{2\pi L k_1 (T_i - T_e)}{\ln (D_e/D_i)} \quad (5)$$

Substituindo-se a eq. (4) na eq. (2) temos:

$$q = \pi h L D_e (T_e - T_a) \quad (6)$$

Comparando as expressões (5) e (6) chegamos a

$$q = \frac{T_i - T_a}{\frac{1}{2\pi L k_1} \ln \frac{D_e}{D_i} + \frac{1}{h\pi L D_e}} \quad (7)$$

- Cálculo do diâmetro do cilindro de área equivalente a área do tronco de cone.

Seja a fig (5),

A área de um elemento de tronco de cone é dada por:

$$dA = 2\pi r dx. \quad (8)$$

Mas

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{r}{x} = \frac{R}{L_1 + \Delta} \quad (9)$$

Por outro lado

$$\frac{L_1 + \Delta}{R} = \frac{\Delta}{r^*} \quad (10)$$

Comparando as equações (9) e (10) temos

$$x = \frac{L_1}{R - r^*} \cdot r^* \quad (11)$$

Ou diferenciando a eq. (11)

$$dx = \frac{L_1}{R - r^*} \cdot dr. \quad (12)$$

Substituindo-se a eq. (12) na eq. (8), resulta

$$dA = \frac{2\pi L_1}{R - r^*} \cdot r dr. \quad (13)$$

Integrando-se a eq. (13) entre os limites 0 e A, e r^* e R, para a área e para o raio, respectivamente, resulta

$$A = \frac{\pi L_1}{R - r^*} \cdot (R^2 - r^{*2}). \quad (14)$$

- Cálculo do raio do cilindro de área equivalente a área do tronco de cone.

A área deste cilindro é dada por

$$A = 2\pi R_C \cdot L_1 \quad (15)$$

onde R_C = raio do cilindro

Comparando a eq. (14) com a eq. (15)

Concluimos que

$$D_{c_1} = R + r^* \quad (16)$$

onde

$$D_{c_1} = 2R_c$$

Os valores numéricos considerados foram:

$$L_1 = L_2 = 37 \text{ cm}$$

$$D_1 = 2r^* = 2,5 \text{ cm}$$

$$D_2 = 2R = 5,0 \text{ cm}$$

$$k_1 = 2,48 \times 10^{-4} \text{ cal/s} \cdot \text{cm} \cdot \text{°C}$$

$$h = 2,71 \times 10^{-4} \text{ cal/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{°C}$$

$$T_i = 800 \text{ °C}$$

$$T_a = 25 \text{ °C}$$

$$D_e = 25 \text{ cm}$$

Com estes valores, encontramos

$$D_{c_1} = 3,75 \text{ cm}$$

$$A = 436 \text{ cm}^2$$

$$q_1 = 22,57 \text{ cal/s}$$

$$q_2 = 26,42 \text{ cal/s}$$

onde

$$q_1 = \text{calor perdido na secção cônica}$$

$$q_2 = \text{" " " " cilíndrica.}$$

A quantidade de calor total perdida através do isolamento é dada por:

$$q_t = q_1 + q_2$$

$$q_t = 48,99 \text{ cal/s}$$

ou

$$q_t = 204,78 \text{ watts} \quad (1a)$$

3.2.2.- Calor necessário para aquecer o gás no reator

É na seção tronco-cônica que as partículas sofrem agitação devido ao movimento do gás. Faz-se a hipótese de mistura perfeita para essa região. Conseqüentemente, a equação para essa seção toma o seguinte aspecto para estado estacionário:

$$Q\rho C_p [T_o - T] + q_T = 0$$

ou

$$q_T = Q\rho C_p (T - T_o)$$

onde

q_T = calor cedido pelas parede por unidade de área e unidade de tempo

ρ = densidade do gás

C_p = calor específico médio do nitrogênio entre 25°C e 800°C

T = temperatura do gás ao deixar o leito

T_o = temperatura do gás na entrada do reator

Q = vazão de gás em cm^3/s

Para o problema em questão

$$C_p = 0,27 \text{ cal/g } ^\circ\text{C}$$

$$\rho Q = 1,0 \text{ g/s}$$

$$T = 600 \text{ } ^\circ\text{C}$$

$$T_o = 300 \text{ } ^\circ\text{C},.$$

Substituindo-se estes valores na eq. (17), tem-se

$$q_T = 81 \text{ cal/s}$$

ou

$$q_T = 338,58 \text{ watts.} \quad (17a)$$

3.2.3 - Escolha da resistência

O reator opera a temperaturas relativamente altas (800 $^\circ\text{C}$) e, portanto, escolheu-se fio KANTHAL A que admite temperatura máxima de 1200 $^\circ\text{C}$.

A resistência foi dimensionada segundo GARBOR (10).

A potência necessária é dada pela soma das potências calculadas as quais são dadas por (1a) e por (17a), multiplicadas por um coeficiente de segurança.

$$P^* = \eta (q_t + q_T) \quad (18)$$

onde

P^* = potência necessária em cal/s

η = coeficiente de segurança.

Para $\eta = 1,8$, tem-se

$$P^* = 1000 \text{ watts.}$$

Para uma voltagem $V = 140V$, tomou-se como sendo $I = 8A$ a corrente máxima na resistência. Isto dá uma potência de

$$P = VI \tag{19}$$

onde

V = voltagem

I = amperagem

P = potência elétrica.

Substituindo-se os valores de V e I em (19) resulta

$$P = 1120 \text{ watts.}$$

Este valor satisfaz as necessidades do sistema. Assim, pode-se calcular a resistência elétrica do fio na temperatura de trabalho.

$$r_t = \frac{V}{I} = \frac{140}{8} = 17,5 \Omega, \tag{20}$$

onde

r_t = resistência do fio na temperatura de trabalho.

- Cálculo da superfície irradiante necessária

$$S_i = \frac{I^2 \cdot C_t}{p} \tag{21}$$

onde

S_i = superfície irradiante necessária

I = corrente elétrica

C_t = fator de temperatura

p = carga de superfície admissível.

Os valores de C_t e p são fixados pela temperatura de trabalho. Por medida de segurança, resolveu-se tomar esta temperatura como de 1200 °C, embora não seja intenção atingir-se tal temperatura.

De GARBOR (10), tira-se

$$C_t = 1,055$$

$$p = 1,2$$

Substituindo-se estes valores em (21), resulta

$$S_i = \frac{8^2 \cdot 1,055}{1,2} = 56,26 \text{ cm}^2/\Omega.$$

Com esse valor de superfície irradiante, escolheu-se o fio de 1,45mm de diâmetro, cuja resistência é 0,842 Ω /m, peso = 9,35 g/m e superfície específica de 38,09 cm^2/Ω , tudo a 20°C.

O comprimento do fio é dado por

$$L_3 = \frac{r_t}{r_{20} \cdot C_t} \quad (22)$$

onde

L_3 = comprimento do fio

r_{20} = resistência específica a 20°C

Da eq. (22), tira-se

$$L_3 = \frac{17,5}{0,842 \cdot 1,055} = 19,70 \text{ m.}$$

A massa do fio é

$$\text{Massa} = 9,35\text{g/m} \cdot 19,70 \text{ m} = 184,19\text{g.}$$

Logo, a resistência consta de 19,70m de fio KANTHAL A de 1,45 mm de diâmetro.

3.3 - Projeto do Pré-aquecedor

O pré-aquecedor foi construído de aço inoxidável 316. As dimensões escolhidas foram:

Comprimento = 50 cm

Espessura = 2 mm

O diâmetro do pré-aquecedor foi escolhido de tal maneira a minimizar a turbulência de escoamento do gás.

$$D = \frac{4 \cdot \rho q_v}{\mu \pi R_e} \quad (23)$$

onde

q_v = vazão de gás

ρ = densidade do gás

μ = viscosidade do gás

R_e = nº de Reynolds

D = diâmetro interno do pré-aquecedor.

Para os valores

$$Q_{20^{\circ}\text{C}} = 400 \text{ cm}^3/\text{s}$$

$$\rho_{20^{\circ}\text{C}} = 1,2 \times 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

$$\mu_{500^{\circ}\text{C}} = 3,2 \times 10^{-2} \text{ cp}$$

$$R_e = 2100,$$

encontra-se

$$D = 10 \text{ mm},$$

3.4 - Projeto da resistência para aquecimento do pré-aquecedor

A resistência do pré-aquecedor foi escolhida tomando-se como base a potência necessária, que é composta de duas parcelas:

- Potência para manter o pré-aquecedor na temperatura desejada.
- Potência necessária para aquecimento do gás de arraste.

3.4.1 - Potência para manter o pré-aquecedor na temperatura desejada

Conforme foi mostrado no item (3.2.1), a perda de calor através do isolamento é dada por:

$$q = \frac{T_i - T_a}{\frac{1}{2\pi L k_1} \ln \frac{D_e}{D_i} + \frac{1}{h \cdot \pi L D_e}} \quad (7)$$

Para os valores

$$T_i = 1000^\circ\text{C}$$

$$T_a = 25^\circ\text{C}$$

$$k_1 = 2,84 \cdot 10^{-4} \text{ cal/s} \cdot \text{cm} \cdot ^\circ\text{C}$$

$$h = 2,71 \cdot 10^{-4} \text{ cal/s} \cdot \text{cm}^2 \cdot ^\circ\text{C}$$

$$L = 50 \text{ cm}$$

$$D_e = 20 \text{ cm}$$

$$D_i = 1,4 \text{ cm,}$$

tem-se

$$q = 31,47 \text{ cal/s}$$

ou

$$q = 131,5 \text{ watts.} \quad (7a)$$

3.4.2 - Potência para aquecimento do gás de arraste

Para se obter uma solução analítica completa deste problema, foi suposto um tubo de comprimento infinito dividido em três secções. O comprimento da primeira secção vai de $-\infty$ a zero e as suas paredes são adiabáticas. A segunda secção recebe q_0 calórias por unidade de área e por unidade de tempo; o seu comprimento vai de zero a L . O comprimento da terceira secção vai de L a $+\infty$ e as suas paredes também são adiabáticas. Como o regime é turbulento, admitiu-se fluxo empistonado. Considerou-se apenas difusão axial.

Fazendo-se um balanço de massa em um elemento de volume de cada secção chega-se ao seguinte sistema de equações diferenciais:

$$\frac{d^2 T_1(x)}{dx^2} - \frac{\rho v C_p}{k_1} \frac{dT_1(x)}{dx} = 0 \quad -\infty < x < 0 \quad (24)$$

$$\frac{d^2 T_2(x)}{dx^2} - \frac{\rho v C_p}{k_1} \frac{dT_2(x)}{dx} + \frac{2q_0}{R} = 0 \quad 0 < x < L \quad (25)$$

$$\frac{d^2 T_3(x)}{dx^2} - \frac{\rho v C_p}{k_1} \frac{dT_3(x)}{dx} = 0 \quad L < x < +\infty \quad (26)$$

onde

T_i = temperatura na secção i ($i = 1, 2, 3$).

O sistema está sujeito às seguintes condições de contorno

$$T_1(-\infty) = T_0$$

$$T_1(0) = T_2(0)$$

$$\frac{dT_1(0)}{dx} = \frac{dT_2(0)}{dx}$$

$$T_2(L) = T_3(L)$$

$$\frac{dT_2(L)}{dx} = \frac{dT_3(L)}{dx}$$

$$T_3(+\infty) = \text{finita.}$$

Solução adimensional do sistema

$$\frac{T_1(x) - T_0}{(q_0/\rho C_p v) \left(\frac{L}{\lambda}\right)} = \frac{a_1}{vL} \cdot (1 - e^{-\frac{vL}{a_1}}) e^{\left(\frac{vL}{a_1}\right) \frac{x}{L}} \quad (27)$$

$$\frac{T_2(x) - T_0}{(q_0/\rho C_p v) \left(\frac{L}{\lambda}\right)} = \frac{x}{L} + \frac{a_1}{vL} \cdot (1 - e^{-\frac{vL}{a_1}(1 - \frac{x}{L})}) \quad (28)$$

$$\frac{T_3(x) - T_0}{(q_0 / \rho C_p v) \left(\frac{L}{\lambda}\right)} = 1 \quad (29)$$

onde

q_0 = calor cedido ao gás

ρ = densidade do gás

C_p = calor específico do gás

v = velocidade do gás

λ = $R/2$

R = raio interno do tubo

L = comprimento da secção 2

$a_1 = k_1 / \rho C_p$

k_1 = condutividade térmica do gás.

Para $x = L$, a eq. (28) fica

$$q = \rho Q C_p (T_L - T_0) \quad (30)$$

onde

$$q = 2\pi R L \cdot q_0$$

$$Q = v \cdot A$$

$$A = \pi R^2.$$

Para

$$\rho_{20^\circ\text{C}} = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$$

$$C_p = 0,27 \text{ cal/g}^\circ\text{C}$$

$$Q = 1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{s}} \text{ a } 20^\circ\text{C e } 1 \text{ atm}$$

$$T_L = 700^\circ\text{C}$$

$$T_o = 25^\circ\text{C}$$

Substituindo-se estes valores na eq. (30), resulta

$$q = 218,34 \text{ cal/s}$$

ou

$$q = 912,66 \text{ watts.} \quad (30a)$$

A potência total é a soma das duas potências calculadas.

$$P = 131,5 + 912,5 = 1044,0 \text{ watts}$$

$$P = 1044,0 \text{ watts.}$$

Com os valores de vazão Q e da temperatura T_L já estão aumentados não há necessidade de correção para o valor de P .

3.4.3 - Escolha da resistência

Como a potência calculada tem um valor próximo encontrado para a potência do reator, usa-se o mesmo tipo de fio KANTHAL, com as mesmas dimensões, ou seja:

$$\text{comprimento} = 19,70 \text{ m de fio KANTHAL A}$$

$$\text{diâmetro} = 1,45 \text{ mm.}$$

3.5 - Projeto do ciclone

Os dois ciclones utilizados são do tipo "LAPPLE" [fig. (6)]
em que:

$$H_c = 2B_c$$

$$D_c = 4B_c$$

$$\bar{D}_e = D_c/2$$

$$L_c = 2D_c$$

$$S_c = D_c/8$$

$$Z_c = 2D_c$$

$$J_c = D_c/4.$$

O projeto baseou-se na mesma vazão de gás utilizada na seção (3.4.2) que é: $Q = 1000 \text{ cm}^3/\text{s}$ de nitrogênio a 25°C e 1 atm.

Admitindo-se que o gás chegue ao ciclone a uma temperatura de 550°C , a vazão nessas condições será:

$$Q = \frac{1000 \cdot (550 + 273)}{25 + 273} = 2762 \text{ cm}^3/\text{s}.$$

Segundo PERRY (11), a velocidade de entrada do gás no ciclone deve ser de cerca de $v = 1500 \text{ cm/s}$. Portanto, a área de entrada do ciclone é:

$$S = \frac{Q}{v} = \frac{2762}{1500} = 1,84 \text{ cm}^2.$$

Como

$$S = B_c H_c \quad \text{e} \quad H_c = 2B_c,$$

conclui-se que:

$$B_c = 0,96 \text{ cm}$$

As demais dimensões são

$$H_c = 1,8 \text{ cm}$$

$$D_c = 3,84 \text{ cm}$$

$$\bar{D}_e = 1,92 \text{ cm}$$

$$L_c = 7,68 \text{ cm}$$

$$S_c = 0,48 \text{ cm}$$

$$Z_c = 7,68 \text{ cm}$$

$$I_c = 0,96 \text{ cm}.$$

Com esses valores de B_c e H_c , temos uma velocidade de entrada de 1498 cm/s.

3.5.1 - Eficiência do ciclone

A seguir calcula-se a eficiência de retenção de partículas. Para isso, define-se o diâmetro de corte

$$D_{pc} = \left[\frac{9\mu B_c}{2\pi N_e V_c (\rho_s - \rho)} \right] \quad (31)$$

onde

D_{pc} = diâmetro de corte, isto é, tamanho de partícula que permite uma eficiência de 50%

μ = viscosidade do gás

B_c = dimensão do ciclone

N_e = nº de voltas feitas pelo gás no ciclone

V_c = velocidade de entrada do gás

ρ_s = densidade do sólido

ρ = densidade do gás

Para os valores

$$\mu_{N_2} (550^\circ\text{C}) = 3,8 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm} \cdot \text{s}$$

$$B_c = 0,96$$

$$N_e = 5$$

$$V_c = 1498,5 \text{ cm/s}$$

$$\rho_{N_2} (550^\circ\text{C}) = 3,9 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$$

$$\rho_s = 2,5 \text{ g/cm}^3.$$

Resulta:

$$D_{pc} = 2,79 \cdot 10^{-4} \text{ micra.}$$

Da fig. (29.89) do PERRY (11), uma relação $D_p/D_{pc} = 5$ garante eficiência.

Assim,

$$D_p = 1,39 \cdot 10^{-3} \text{ micra.}$$

Partículas acima desse tamanho são totalmente retidas para velocidades de entrada até 1498,5 cm/s.

Para melhorar a retenção, colocou-se em série mais um ciclone.

3.6 - Projeto da tremonha de alimentação

O xisto deve ser colocado no reator quando este estiver

em regime para que a decomposição térmica se dê no intervalo de temperatura desejada. Também deve ser evitada a entrada de ar para não ocorrer oxidação.

Com esse objetivo, projetou-se uma tremonha de alimentação com volume de área de 100 cm^3 . Coloca-se o xisto, faz-se a purga com nitrogênio para remoção do ar e, no momento desejado, suspende-se a haste central fazendo-se com que o sólido seja alimentado no reator.

A inclinação da parte cônica da tremonha é de 65° , escolhida de modo a permitir um escoamento adequado do sólido. Ver fig.7.

CAPÍTULO IV - PERDA DE PESO DO RETORTADO E RETORTADO NO REATOR

4.1 - Perda de peso do retortado

Uma amostra de xisto cru, contém inertes, material pirolisável a uma dada temperatura e material não pirolisável a essa temperatura, porém passível de oxidação. Assim, podemos escrever a seguinte expressão matemática:

$$A_2 = I_1 + O_1 + P_3 \quad (1)$$

onde

A_2 = massa de amostra desidratada

I_1 = massa de inertes presentes na amostra

O_1 = massa de voláteis apenas por combustão na amostra A_2

P_3 = massa de pirolisáveis numa dada temperatura,

Semelhantemente, uma amostra de xisto, retortado, contém inertes e oxidáveis, mas não pirolisáveis à temperatura dada.

Podemos então escrever:

$$B = I_2 + O_2 \quad (2)$$

onde

B = massa da amostra desidratada de xisto retortado

I_2 = massa de inertes

O_2 = massa de voláteis apenas por combustão na amostra B

A relação de inertes para oxidáveis é constante para uma amostra de xisto antes e depois da pirólise. Assim, é válida a seguinte expressão:

$$\frac{I_1}{O_1} = \frac{I_2}{O_2} \quad (3)$$

Comparando-se (1) com (2), resulta:

$$\frac{O_1}{O_2} = \frac{A_2 - I_1 - P_3}{B - I_2} \quad (4)$$

Substituindo-se (4) em (3) e rearranjando-se resulta:

$$\frac{P_3}{A_2} = 1 - \frac{B}{A_2} \cdot \frac{(A_2 - a)}{(B - b)} \quad (5)$$

onde

$$a = O_1 + P_3$$

$$b = O_2$$

e

$$A_2 - a = I_1$$

$$B - b = I_2$$

As quantidades a e b são determinadas, pela perda de peso das respectivas amostras A_2 e B, quando se faz a combustão das mesmas.

A relação P_3/A_2 nos dá a perda de peso ao se pirolisar uma determinada massa de xisto a uma dada temperatura. Ver apêndice B.

4.2 - Retortado no reator

Seja D_1 a massa de material coletado nos ciclones após o término de uma experiência. A massa de xisto cru desidratado, M_{t_1} , correspondente a essa massa, é dada por:

$$M_{t_1} = D_1 + V_1 \quad (6)$$

onde

$$V_1 = \text{massa de voláteis presentes na massa de xisto cru desidratado, } M_{t_1}.$$

A relação de voláteis para xisto cru, desidratado, correspondente à massa D_1 , independe da quantidade da amostra. Assim, podemos escrever:

$$\frac{P_1}{A_2} = \frac{V_1}{M_{t_1}} \quad (7)$$

onde

$$P_1/A_2 \text{ é dado pela eq. (5).}$$

Substituindo-se a eq. (7) na eq. (6) e rearranjando-se, resulta:

$$M_{t_1} = \frac{D_1'}{1 - P_1/A_2} \quad (7a)$$

Pode-se fazer para o reator o mesmo raciocínio:

$$M_{t_2} = D_2 + V_2 \quad (8)$$

onde

$$D_2' = \text{massa de retortado no reator após o término da experiência.}$$

M_{t_2} = massa de xisto cru correspondente a D_2

V_2 = massa de voláteis correspondentes a M_{t_2} .

Analogamente à eq. (7)

$$\frac{P_2}{A_2} = \frac{V_2}{M_{t_2}} \quad (9)$$

onde

$$\frac{P_2}{A_2}, \text{ é dado pela eq. (5).}$$

Substituindo-se a eq. (9) na eq. (8) e rearranjando-se, resulta:

$$M_{t_2} = \frac{D'_2}{1 - P_2/A_2} \quad (10)$$

A massa de xisto cru, desidratado, M'_0 , alimentada no reator é dada por:

$$M'_0 = M_{t_1} + M_{t_2} \quad (11)$$

Substituindo-se as eq.(7a) e (10) na eq. (11) resulta:

$$D'_2 = M'_0 - \left[\frac{D_1}{(1 - P_1/A_2)} \right] (1 - P_2/A_2). \quad (12)$$

Mas

$$D'_1 = \frac{M'_0}{100} \cdot \% \text{ PP} \quad (13)$$

onde

% PP se obtêm da tabela (2)

Substituindo-se a eq. (13) na eq. (12), resulta, finalmente:

$$D'_2 = \left[1 - \frac{\% \text{ PP}}{100} \cdot \frac{1}{(1 - P_1/A_2)} \right] \left(1 - \frac{P_2}{A_2} \right) M'_0. \quad (14)$$

A eq. (14) dá a massa de xisto retornado presente no reator após cada experiência.

CAPÍTULO V - ANÁLISE DOS RESULTADOS

Inicialmente, foram determinados os perfis de temperatura dentro do reator. Os resultados encontraram-se na tabela (1). Com o reator vazio, obtêm-se perfis parabólicos de temperaturas em que as alturas dos máximos no reator dependem da vazão de gás. A uma vazão de gás igual a zero, a altura do máximo encontra-se na região central do reator ($Z = 40$ cm). Com vazões diferentes os perfis de temperatura são deslocados para cima e variam proporcionalmente com as vazões, como é ilustrado na figura 8. Fluidizando-se com sílica com um diâmetro de partículas de $-8+14\mu$, obtêm-se duas regiões distintas. A primeira é aproximadamente isotérmica, e se situa na zona de reação. Na segunda, o perfil de temperatura é parabólico e se encontra na zona de recolhimento. Nesta região as temperaturas são mais elevadas. Na figura 9 verifica-se os perfis de temperatura para este caso.

Dependendo da vazão do gás de arraste, observa-se uma maior ou menor quantidade de partículas arrastadas que são recolhidas nos ciclones. A figura 10 mostra a percentagem de material recolhida no ciclone, em função da velocidade espacial $s = 1/\tau$. Para velocidades espaciais $s < 4$, a quantidade de material arrastado para os ciclones é praticamente desprezível. Acima dessas velocidades, a quantidade de material arrastado cresce com o aumento da velocidade espacial. O material arrastado foi praticamente pirolisado. Deve-se operar a uma velocidade espacial $s < 4$ para que o arraste de partículas seja impedido. Operando-se a uma velocidade es-

pacial ligeiramente superior ou seja $s > 4$, pode-se favorecer a separação do xisto cru do xisto retortado, uma vez que o xisto retortado tem densidade menor.

Elaborou-se uma equação para se determinar a eficiência do reator. Operando-se a diferentes temperaturas e vazões, e após um intervalo de tempo de 45 minutos, as amostras de xisto cru são retiradas e analisadas para determinar a quantidade que volatilizou. A análise é feita pelo método indicado no capítulo IV. A perda de peso é apresentada na tabela 2. Observa-se que para as diferentes temperaturas de operação o percentual da perda de peso oscila entre 11,4% e 12,9%. No estudo cinético da pirólise dos finos do xisto em termobalança, Parente (08) verificou que a máxima perda de peso volatilizada foi de 14,7% à temperatura de 650°C, para diâmetros de partículas $(-10+28)\mu$. Para 500°C e o mesmo diâmetro de partículas, obteve uma perda de peso percentual de 12,1%, enquanto que para temperaturas de 450°C e 550°C a perda de peso percentual foi de 10,3% e 12,7%, respectivamente. Comparando-se os resultados observa-se que para a faixa de temperatura de operação entre 450°C e 550°C o material volatilizável do xisto foi praticamente pirolisado. Operando-se a uma temperatura de controle de 450°C, obteve-se uma perda de peso percentual ligeiramente superior ao obtido pelo estudo cinético. Mas, conforme descrito anteriormente, o perfil de temperatura apresenta duas regiões, uma isotérmica e uma parabólica, a segunda ligeiramente superior. Se a temperatura de controle e de medida é feita na zona de reação, ou seja, na primeira região, isotérmica, observa-se pela tabela 1 que para uma tem

peratura de controle de $T = 450^{\circ}\text{C}$, chega-se a uma temperatura $T = 550^{\circ}\text{C}$ na zona de recolhimento. As partículas, a uma temperatura superior, deslizam pela parede do reator da zona de recolhimento para a zona de reação, misturando-se a seguir com as partículas na zona de reação. De fato, a maior parte do material volatilizável do xisto cru é pirolisado na zona de reação à temperatura de controle e a seguir, passa pela zona de recolhimento onde a pirólise é praticamente completada. A análise é válida para as demais temperaturas de operação. Tomando-se como base a máxima perda de peso de xisto percentual de 14,7% à 650°C , obtêm-se uma eficiência percentual média entre 77% e 87%.

A influência da vazão é praticamente desprezível sobre o grau de conversão de matéria volátil, mas influi sobre o arraste de partículas.

Para o cálculo da quantidade de retortado no reator, usou-se a equação (14) do capítulo IV. Como mencionado anteriormente, para valores da velocidade espacial $s < 4$, praticamente não se registra material nos ciclones. Em consequência, a percentagem de perda de peso nos ciclones é zero. A eq. (14) se reduz a:

$$D_2 = \left(1 - \frac{P_2}{A_2}\right) M'_0 \quad (1)$$

Para uma quantidade inicial de xisto $M_0 = 150\text{g}$, no reator e uma fração volatilizada $P_2/A = 0,12$, resulta, da eq.(1) que

$$D_2 = 132\text{g}$$

onde D_2 é a quantidade de xisto retornado no reator após a experiência.

Fazendo-se agora o mesmo raciocínio, porém com uma quantidade de material retida nos ciclones em percentagem, %PP=10 e para uma fração volatilizada nos ciclones $P_1/A_2 = 0,09$, e a fração volatilizada no reator $P_2/A_2 = 0,12$, resulta, ao se substituir na equação (14) do capítulo IV, uma quantidade de retornado no reator $D_2 = 117,5g$.

Uma outra maneira para verificar a massa de material que permanece no reator é o método da pesagem. Porém o método é impreciso. A quantidade de xisto retornado que se perde ao se retirar esse xisto do reator é significativa, pois se trabalha com quantidades pequenas de reagente (150g de xisto cru). O método descrito no capítulo IV, que resulta na equação (14) é mais seguro, pois depende de testes da fração de material volátil tanto do reator como do material retido nos ciclones. A massa do material retido nos ciclones também é de fácil determinação.

CAPÍTULO VI - MODELO MATEMÁTICO

A pirólise do xisto é geralmente representada, por uma cinética de reações consecutivas (08) cujas velocidades específicas de reação foram determinadas para diferentes faixas de temperatura (08). O processo da pirólise dos finos do xisto realizado em reator de leito fluidizado ou reator sólido-fluido envolve fenômenos de transferência de calor e massa, fenômenos de difusão em poros que junto com a volatilização do material betuminoso, normalmente caracterizado por reação química, devem ser considerados numa taxa global de reação. A maior ou menor influência desses fenômenos sobre a taxa global é definida pela maior ou menor resistência oferecida por cada fenômeno. Os fenômenos de transferência de massa e de difusão na pirólise dos finos do xisto em reator sólido - fluido são semelhantes aos encontrados nas reações não - catalíticas, sólido - fluido e dependem da natureza da partícula sólida. Nas reações não catalíticas encontram-se três tipos diferentes de modelos. A decomposição da matéria volátil do xisto betuminoso pode ser descrita pelo modelo de contração "shrinking core", considerando que as partículas sejam altamente porosas, pois para estas partículas a resistência à difusão é desprezível. A concentração inicial do material volátil nas partículas do xisto é máxima dependendo exclusivamente da natureza do material. Admite-se que essa concentração esteja uniformemente distribuída numa partícula esférica e porosa. A altas temperaturas o material volatiliza-se. Admite-se que essa volatilização se dê segundo uma transformação química $A \rightarrow B$ (material volátil \rightarrow óleo + gases) uniforme

sobre a superfície. Durante a transformação esta superfície penetra uniformemente. Permanece uma camada externa residual (cinzas), constituída por material inorgânico. Esta camada é porosa. Os gases e óleo formados difundem através das cinzas até a superfície externa. Os gases e óleo chegados na superfície são transferidos por convecção devido ao fluxo do gás de arraste.

Baseado nesta descrição fenomenológica, foram feitas inicialmente as seguintes hipóteses para o modelo matemático:

- a. Partículas esféricas.
- b. Partícula porosa, i. é, o diâmetro dos poros é maior que o livre percurso médio das moléculas fluidas.
- c. Mistura perfeita do reator numa mesma temperatura, já que na região de maior concentração das partículas, o movimento de mistura é grande devido ao gás de arraste. Observou-se que na zona de reação dependendo das vazões de gás, a temperatura não varia com a altura.
- d. Fenômenos de difusão desprezíveis na camada residual.
- e. Núcleo não reagido e frente de reação que se move para o centro da partícula. Observou-se que a partícula, não muda de forma, nem de tamanho durante a reação.

Taxa de reação no sólido

Seja r_0 o raio da partícula esférica e seja δ o raio da frente de reação. A concentração de voláteis em cada instante na parte não reagida é dada por:

$$C_o = \frac{M_o}{\frac{4}{3} \pi r_o^3} = \frac{m_\delta}{\frac{4}{3} \pi \delta^3} = \text{cte.} \quad (1)$$

onde

M_o = massa de voláteis presentes inicialmente na partícula.

m_δ = massa de voláteis presentes em cada instante na parte não reagida.

A taxa de reação, de ordem zero, é dada por:

$$r(t) = -kC_o \quad (2)$$

onde

k = velocidade específica de reação.

A equação (2) pode ser dada também pela seguinte expressão:

$$r(t) = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi \delta^3} \frac{dm_\delta}{dt} \quad (3)$$

Mas

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m_\delta}{\frac{4}{3} \pi \delta^3} \right) = \frac{1}{\frac{4}{3} \pi \delta^3} \frac{dm_\delta}{dt} - \frac{3}{\delta} \frac{m_\delta}{\frac{4}{3} \pi \delta^3} \frac{d\delta}{dt} \quad (4)$$

Comparando-se (4) com (1), conclui-se que:

$$\frac{d}{dt} \left(\frac{m_\delta}{\frac{4}{3} \pi \delta^3} \right) = 0$$

A equação (4) resulta na seguinte expressão:

$$\frac{1}{\frac{4}{3} \pi \delta^3} \frac{dm_\delta}{dt} = \frac{3}{\delta} \frac{m_\delta}{\frac{4}{3} \pi \delta^3} \frac{d\delta}{dt} \quad (5)$$

Substituindo-se (1) em (5) resulta:

$$\frac{1}{\frac{4}{3} \pi \delta^3} \frac{dm_\delta}{dt} = \frac{3}{\delta} C_o \frac{d\delta}{dt} \quad (6)$$

Comparando-se a eq. (3) com a eq. (6), chega-se a:

$$r(t) = \frac{3}{\delta} C_o \frac{d\delta}{dt} \quad (7)$$

Conclui-se que a taxa de reação é proporcional à taxa de penetração da interface de reação.

Substituindo-se (7) em (2) e rearranjando-se, temos, finalmente:

$$\frac{d\delta}{\delta} = - \frac{k}{3} dt \quad (8)$$

Incluindo-se a variável adimensional $\delta^* = \delta/r_o$ na expressão (8), resulta:

$$\frac{d\delta^*}{\delta^*} = - \frac{k}{3} dt \quad (9)$$

Integrando-se a eq. (9) com a condição de contorno

$$t = 0 \rightarrow \delta^* = 1 \quad , \quad \text{resulta}$$

$$\delta^* = \exp\left(-\frac{k}{3} t\right) \quad (10)$$

Concentração de voláteis no leito

Fazendo-se um balanço de massa para o reator chegou-se a seguinte expressão:

$$V' \frac{dC_G}{dt} = Q (C_{G_0} - C_G) - V^* r(t) \quad (11)$$

onde

V' = volume do reator

Q = vazão do gás inerte

C_{G_0} = concentração de produtos de reação no gás inerte na entrada do reator

C_G = concentração de gás na saída do reator

V^* = volume total de reação

Como o gás inerte não contém produtos de reação

$$C_{G_0} = 0 \quad (12)$$

O volume V^* é dado por:

$$V^* = n \frac{4}{3} \pi \delta^{*3} r_0^3 \quad (13)$$

onde

n é o nº de partículas,

A porosidade ϵ do leito é dada por:

$$\varepsilon = \frac{V' - V'_1}{V'} \quad (14)$$

onde

$$V'_1 = n \frac{4}{3} \pi r_o^3 . \quad (15)$$

Substituindo-se (15) em (14) e reorganizando-se, resulta:

$$n = \frac{V' (1-\varepsilon)}{\frac{4}{3} \pi r_o^3} . \quad (16)$$

Substituindo-se (16) em (13)

$$V^* = (1-\varepsilon) V' \delta^{*3} . \quad (17)$$

Substituindo-se (10) em (17)

$$V^* = (1-\varepsilon) V' \exp(-kt) . \quad (18)$$

Substituindo-se as equações (2), (12) e (18) na eq. (11) e reorganizando-se, resulta:

$$\tau \frac{dC_G^*}{d\xi} + C_G^* = (1-\varepsilon) k\tau \exp(-k\tau\xi) \quad (19)$$

onde

$$\xi = t/\tau$$

$$C_G^* = C_G/C_o$$

$$\tau = V'/Q .$$

Integrando-se a eq. (19) com a condição de contorno

$$C_G^* (0) = 0 ,$$

resulta

$$\psi = \frac{1}{(A-\varepsilon)} C_G^* = \frac{k\tau}{1-k\tau} \{ \exp(-k\tau\xi) - \exp(-\xi) \} . \quad (20)$$

Ver figura (12). Nessa figura plotou-se $\psi_x \xi$ para vários valores do parâmetro $k\tau$.

Da eq. (20), pode-se tirar ainda as seguintes expressões:

$$\xi_{\text{máx}} = \frac{1}{1-k\tau} \text{Ln} \frac{1}{k\tau} \quad (21)$$

onde

$\xi_{\text{máx}}$ são os valores de ξ para os quais as curvas ψ passam por um máximo ao se variar o parâmetro $k\tau$.

$$\xi_{\text{inflexão}} = \frac{2}{1-k\tau} \text{Ln} \frac{1}{k\tau} \quad (22)$$

onde

$\xi_{\text{inflexão}}$ são os valores de ξ para os quais as curvas ψ sofrem inflexão ao se variar o parâmetro $k\tau$.

$$\psi_{\text{máx}} = \exp(-\xi) \quad (23)$$

ou

$$\psi_{\text{máx}} = (k\tau)^{\frac{1}{1-k\tau}} \quad (24)$$

onde

$\psi_{\text{máx}}$ representa a curva para o parâmetro:
 $k\tau \rightarrow \infty$ na equação (23), e os pontos de máximo na equação(24),
 ao se variar o parâmetro $k\tau$ na equação (20).

Análise do modelo

Os resultados do perfil de concentração ψ da eq.

(20) e da espessura de deslocamento da interface δ da eq.(10) em função do tempo foram obtidos utilizando-se valores experimentais para os parâmetros envolvidos. Os resultados foram obtidos considerando a esfericidade na zona de reação.

A figura 11 mostra os resultados da espessura de deslocamento δ da interface de penetração em função do tempo para diferentes velocidades específicas de reação. Para pequenas velocidades específicas de reação a variação da espessura de deslocamento é praticamente desprezível. Para grande velocidades específicas de reação, a variação da espessura de deslocamento em função do tempo de reação é bastante acentuada e a velocidade de penetração da interface de reação cresce com o aumento da velocidade específica de reação.

Foi utilizada a velocidade específica de reação, para a pirólise dos finos do xisto obtida por Parente (08). Observou-se que a velocidade específica de reação depende da temperatura. Foram obtidos velocidades específicas distintas para faixas distintas de temperatura. No intervalo de temperatura de operação desse reator é válida a seguinte expressão:

$$\ln k = \frac{-2738}{T} + 3,31$$

onde

$$[k] = \text{min}^{-1}$$

Essa equação é válida para o intervalo de temperatura:

$$729^{\circ}\text{K} < T < 871^{\circ}\text{K}.$$

Para uma temperatura de 500°C obteve-se uma velocidade específica $k = 10^{-2} \text{ seg}^{-1}$. Observa-se pela equação (10) que para se obter uma espessura de deslocamento $\delta^* = 0,01$ é necessário um tempo de reação de 23 minutos. Os resultados experimentais obtidos por Parente mostram que para 500°C a conversão se completa num intervalo de tempo de aproximadamente 30 minutos.

A figura 12 mostra os perfis de concentração de voláteis na fase gasosa em função de tempo adimensional ξ para diferentes valores do parâmetro $k\tau$. Inicialmente a concentração de voláteis na fase gasosa é nula, tendendo a crescer, e, para um tempo suficientemente longo, a sua concentração tende a zero. Em função do parâmetro adimensional $k\tau$, obtêm-se perfis de concentração que apresentam um valor máximo. Esse máximo cresce com o aumento do parâmetro $k\tau$. Os valores de $\psi_{\text{máx}}$ podem ser calculados pela equação (24). As concentrações máximas se deslocam no sentido de tempos menores.

Observa-se, pelos perfis de concentração que para pequenos valores de $k\tau$ a resistência à transferência de massa na fase gasosa é pequena, podendo ser desprezível para $k\tau \rightarrow 0$. Esta resistência aumenta para valores crescentes de $k\tau$. Escolhendo-se uma reação e conhecendo-se, portanto, a velocidade específica de

reação, pode-se variar o fluxo volumétrico Q , tal que para um mesmo volume de reator V , a transferência de massa na fase gasosa seja desprezível.

Considerando-se a pirólise dos finos do xisto num reator de volume $V = 300 \text{ cm}^3$, e velocidade específica da reação $k = 0,01 \text{ seg}^{-1}$ pode-se escolher fluxos volumétricos da ordem de $300 \text{ cm}^3/\text{seg}$ para que a resistência à transferência de massa seja desprezível. Dos resultados experimentais observou-se que para que não haja arraste de partículas para os ciclones, deve-se escolher uma velocidade espacial $s < 4$ (fig. 10). Consequentemente, o máximo valor de ψ obtido pela equação 24 é igual a 0,01. Considerando-se que a porosidade do meio seja $\epsilon = 0,5$ e a concentração de voláteis na partícula seja $0,27 \text{ g/cm}^3$, resulta uma concentração máxima de voláteis na fase gasosa $C_G = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ g/cm}^3$. A diferença entre a concentração máxima na fase gasosa e a concentração de voláteis na interface gás-sólido é praticamente desprezível. Este resultado vem favorecer a utilização deste tipo de reator pois devido ao grande contato gás-sólido, a resistência à transferência de massa é desprezível.

Os resultados teóricos obtidos para os perfis de concentração de voláteis na fase gasosa em função do parâmetro kt nos permite prever as variáveis de operação num reator considerando a reação química e a transferência de massa, bem como a velocidade de penetração da frente de reação.

CAPÍTULO VII - CONCLUSÕES E SUGESTÕES

A análise do projeto e dos resultados experimentais do reator sólido-fluido nos permite apresentar as seguintes conclusões:

- O reator sólido-fluido, constituído de uma parte inferior de forma tronco cônica, denominada zona de reação e outra superior de forma cilíndrica, denominada zona de recolhimento, apresenta um movimento de partículas que depende da sua posição em relação a vertical, que pode variar entre 30 e 60°. Conclue-se que para uma posição próxima de 45°, o movimento das partículas apresenta o melhor contato entre o gás e o sólido. As partículas são projetadas para a zona de recolhimento passando pela zona de reação. O tempo de residência na zona de reação é bastante pequeno.

- O perfil de temperatura longitudinal do reator depende da vazão de gás. Para uma mesma carga de xisto, dentro de uma mesma faixa granulométrica, o perfil de temperatura é isotérmico na zona de reação e é parabólico na zona de recolhimento. Conclue-se que grande parte do xisto é pirolisado na zona de reação, cuja temperatura é controlada, e o restante é praticamente pirolisado na zona de recolhimento.

- O arraste de partículas do leito depende da velocidade espacial $s = 1/\tau$. Para valores da velocidade espacial $s < 4$ praticamente não se verifica arraste. Deve-se operar uma velocidade espacial $2,0 < s < 4,0$. Abaixo do limite inferior não se garan-

te um bom movimento de partículas; acima do limite superior o arraste de partículas para os ciclones cresce rapidamente com o aumento de s . A ordem de erro é $\zeta < 20\%$, conforme apêndice B.

- A eficiência do reator foi calculada utilizando os resultados experimentais preliminares. Determinou-se a perda de peso do material pirolisado no reator a diferentes temperaturas, analisando o material volátil residual do xisto pirolisado. Comparou-se com a quantidade de material volátil observada experimentalmente à 650°C no estudo cinético da pirólise dos finos de xisto cru em termobalança. A eficiência do reator pode variar entre 77% e 87%.

Faz-se as seguintes sugestões:

- Aparentemente, o método de determinação da perda de peso descrita no capítulo IV apresenta resultados satisfatórios. Neste trabalho não foi utilizado o método convencional de Fisher. Não se dispõe do acesso imediato ao respectivo equipamento de medida. Por ser um método convencional, apesar de julgarmos não ser o mais eficiente, sugere-se a análise pelo ensaio de Fisher.

- O sistema de isolamento usado, embora eficiente, não é prático, pois torna o acesso a resistência muito trabalhoso. Aconselha-se usar o isolante de material refratário compacto, seccionado longitudinalmente ao meio e unido por dobradiças, de modo que se possa abri-lo facilmente sempre que necessário.

A quantidade de experiências realizadas para a pirólise dos finos de xisto no reator não foi suficiente. Devem ser

realizadas outras experiências com diferentes massas e granulometrias para uma ampla faixa de temperaturas, utilizando os finos de xisto cru e xisto retortado para a pirólise e combustão separadamente.

As câmaras de expansão para resfriamento do gás ainda permite que muito óleo se deposite nas turbulações e paredes das câmaras. Em vez desse sistema sugere-se um intercambiador tubular tendo água como refrigerante e que permita um regime turbulento ao gás para que dificulte a deposição de óleo nas paredes. Também é bom que seja de fácil limpeza. Sugere-se ainda a utilização de um precipitador eletrostático.

Para reter o óleo sugere-se uma coluna de absorção de pratos devidamente dimensionada. O benzeno é um bom absorvente para o óleo de xisto. Sendo o mesmo muito volátil deve-se prover um sistema para a recuperação.

Em etapa posterior, esse tipo de reator poderá ser adaptado para sistema particulado contínuo, utilizando simultaneamente a pirólise e a combustão.

BIBLIOGRAFIA

- 01 - Costa Neto, C., "Química do Xisto de Irati", In: Conferência do Simpósio sobre Tecnologia do Xisto, Curitiba, 1971, Rio de Janeiro, Academia Brasileira de Ciências, (s.d.) p. 137-66.
- 02 - Allred, V.D., "Chem. Eng. Progr.", "Vol. 62, Nº 8, August (1966) p. 55-60.
- 03 - Schmal, M. e outros. "Convênio Cenpes-COPPE, Relatório Parcial Semestral Julho-Dezembro de 1975" (1976).
- 04 - Hubbard, A.B. e Robinson, W.E.N.S. Bur. Mines Rept. nº 4744 (1950).
- 05 - Dirico, L., e Barrick, P.L. Ind. Eng. Chem., 48 , 8, 1316-19 (1956)
- 06 - Alrred, V.D., Chem. Eng. Progr. 62 , 8, 55-60 (1966)
- 07 - Haddadin, R.A. e Mizyed, F.A., Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop. 13, 4, 332-336 (1974)
- 08 - Parente, F.J., "Estudo Cinético da Pirólise dos Finos do Xisto", Tese de M.Sc., COPPE, 1976.
- 09 - Basevi et al - Proc. IV Petrol. Cong - 4 (1955)
- 10 - Garbor, S., "Como Calcular Resistência de Aquecimento Kanthal, Publicação da Aços Kanthal Ltda.
- 11 - Perry, J.H. "Chemical Engineers Handbook" 4th. ed. Mc. Graw Hill Book Company, Inc., Kogakusha Company Ltda, Tokyo, 1963.

- 12 - Conversion Tables for Thermocouples, baseada na Circular nº 561 da N.B.S., Leeds & Northrup Co., Pa (U.S.A.).
- 13 - Levenspiel, O. "Chemical Reaction Engineering" Second Edition, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A. (1972).
- 14 - Kuni D., Levenspiel, O., "Fluidization Engineering", John Wiley & Sons, Inc., U.S.A. (1969).
- 15 - Smith, J.M., "Chemical Engineering Kinetics", Second Edition, McGraw-Hill Company, Tokyo (1970)..
- 16 - Monteiro, J.L.F., "Projeto de Reator de Leito Fluidizado Para Decomposição Térmica da Pirita", Tese de M.Sc., COPPE, 1973 .
- 17 - Davidson, J.F., Harrison, D., "Fluidization", Academic Press, Inc. (London)Ltda, 1971.
- 18 - Bird, R.B., Stewart, W.E., Lightfoot, E.N., "Transport Fenomena", Wiley International Edition, Tokyo (1960).

APÊNDICE A

TABELAS E FIGURAS

TABELA 1

Altura do Termopar no reator(cm)	PERFIS DE TEMPERATURA															
	1	2	3	4	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Exper. Nº	-	-	-	-	1.9	1.3	2.9	0.9	1.1	1.3	1.4	2.0	2.1	1.8	3.1	2.5
Vazão (l/seg)	-	-	-	-	-	-	-	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Massa de solido (silica) (g)	-	-	-	-	-	-	-	200	200	200	200	200	200	200	200	200
Granulometria (meshes)	-	-	-	-	-	-	-	8-12	8-12	8-12	8-12	8-12	8-12	8-12	8-12	8-12
0	219	259	303	377	331	-	340	280	-	329	366	364	-	-	-	-
5	261	308	380	447	351	-	-	305	426	332	375	371	381	288	335	329
10	306	354	427	490	371	-	-	311	461	333	385	421	454	320	424	357
15	324	376	450	509	399	310	377	316	465	334	385	422	455	345	441	371
20	345	396	470	526	405	331	400	323	466	336	385	430	458	346	450	378
25	365	413	486	538	432	345	419	325	467	339	388	430	466	353	458	389
30	377	428	511	551	461	377	450	359	470	342	391	433	467	363	468	394
35	397	442	523	560	489	400	468	363	522	365	416	436	472	368	474	397
40	410	446	512	563	514	416	487	381	532	376	433	471	500	388	479	401
45	404	439	506	550	526	424	493	386	579	380	439	490	512	391	486	412
50	396	429	493	535	532	427	512	415	597	389	450	506	566	401	502	426
55	378	405	467	-	543	441	-	411	595	398	460	525	609	421	520	452
60	355	371	406	464	542	423	507	409	594	404	471	537	592	437	560	461
65	318	340	395	416	505	408	481	399	574	396	461	524	571	433	548	447
70	289	294	332	350	455	386	437	385	540	384	446	503	541	427	522	425
75	234	236	255	249	365	301	-	-	487	358	443	468	491	398	476	406
80	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Temperatura de Controle	345	396	470	526	405	331	400	323	466	336	385	430	458	346	450	378

TABELA 2

CORRIDA Nº	TEMPERATURA (°C)	VAZÃO (l/seg)	$1/\bar{z} = Q/V$	% PERDA PE- SO CICLONES	VOLÁTEIS (%)
01	485	2,34	6,12	22,4	-
02	482	2,34	6,12	20,0	-
03	450	2,70	7,08	-	12,41
04	450	2,70	7,08	-	-
05	455	2,25	5,88	15,5	12,99
06	456	2,25	-	-	-
07	455	2,25	-	-	-
08	486	2,83	7,40	26,5	11,95
09	486	2,83	7,40	28,8	12,45
10	490	2,03	5,36	10,9	12,58
11	589	2,30	6,04	12,1	11,43
12	549	2,19	5,76	16,3	12,68
13	549	2,29	5,76	16,5	11,42
14	455	1,91	5,00	7,8	12,37
15	446	1,91	5,00	9,1	12,70
16	450	1,52	3,96	0,1	-
17	450	1,52	3,96	0,1	-
18	450	1,29	3,36	0,0	-
19	450	1,29	3,36	0,0	-
20	450	1,08	2,84	0,0	-
21	450	1,08	2,84	0,0	-
22	450	0,85	2,24	0,0	-
23	450	0,85	2,24	0,0	-
24	450	0,64	1,68	0,0	-
25	450	0,64	1,68	0,0	-
26	450	0,45	1,16	0,0	-

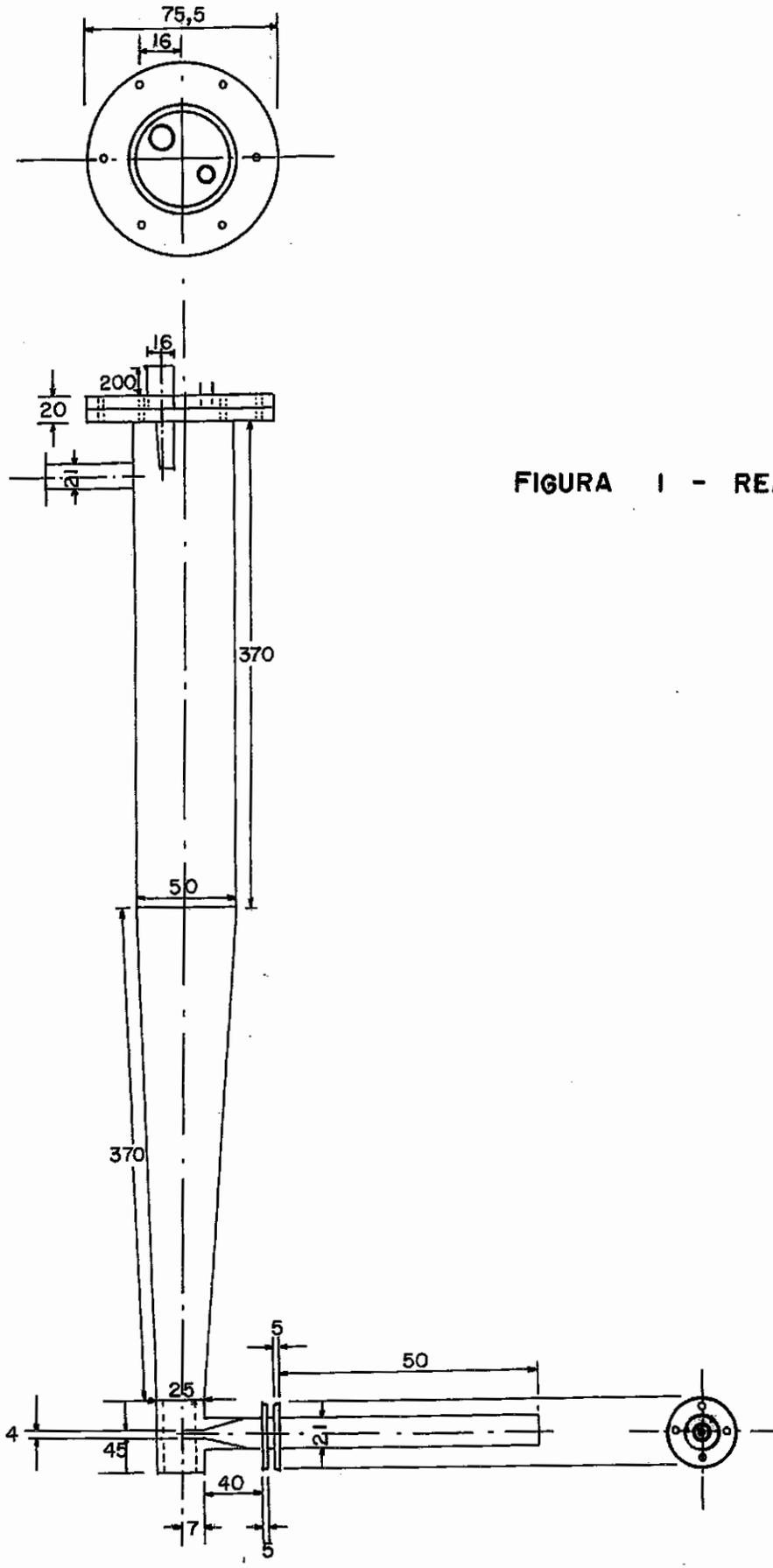
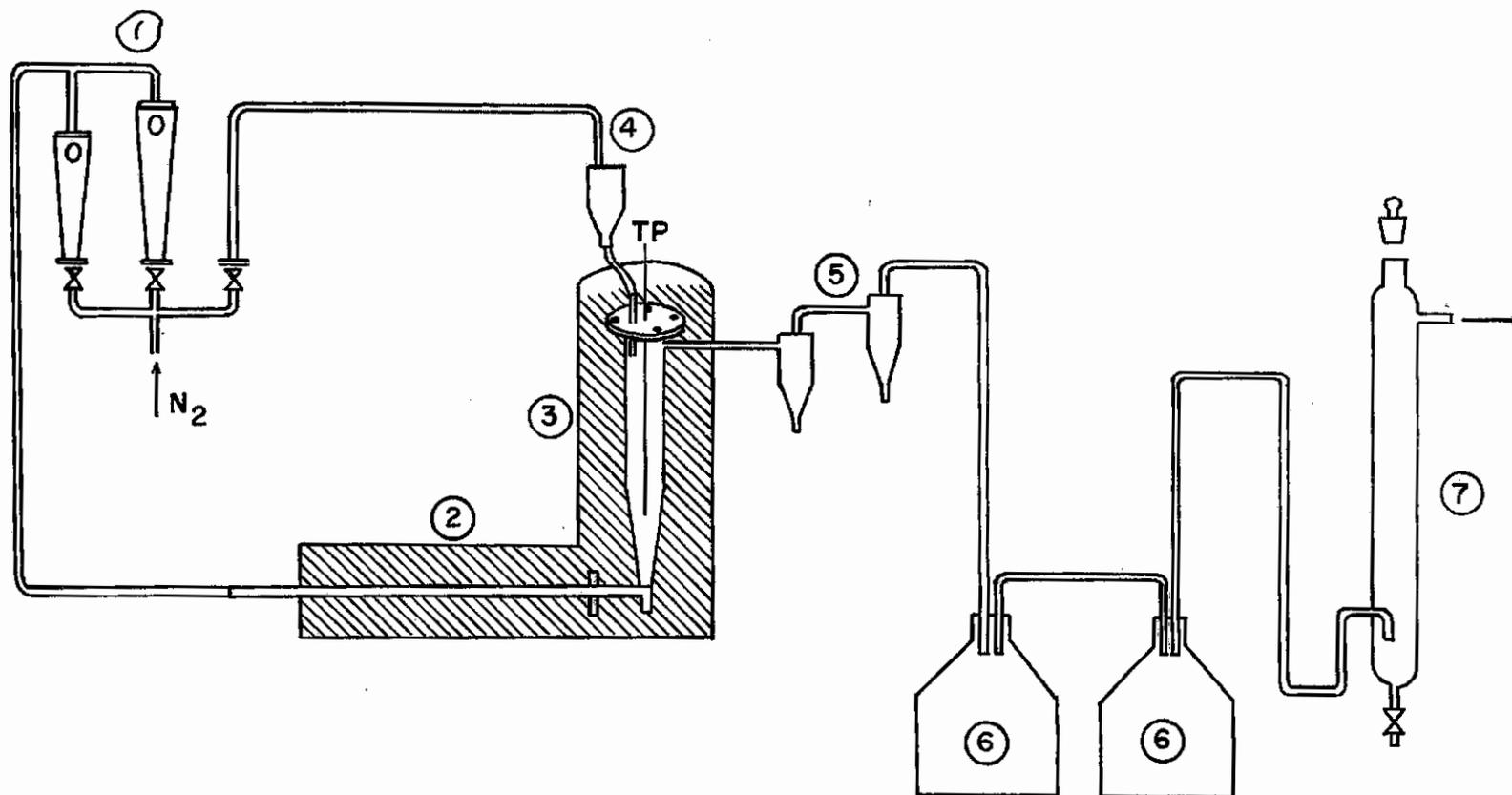


FIGURA 1 - REATOR SB



1 - PAINEL DE ROTAMETROS
 2 - PRE-AQUECEDOR
 3 - REATOR (45°)
 4 - TREMONHA

5 - CICLONES
 6 - CAMARAS DE EXPANSÃO
 7 - COLUNA DE ABSORÇÃO

FIGURA 2 - ESQUEMA DA APARELHAGEM

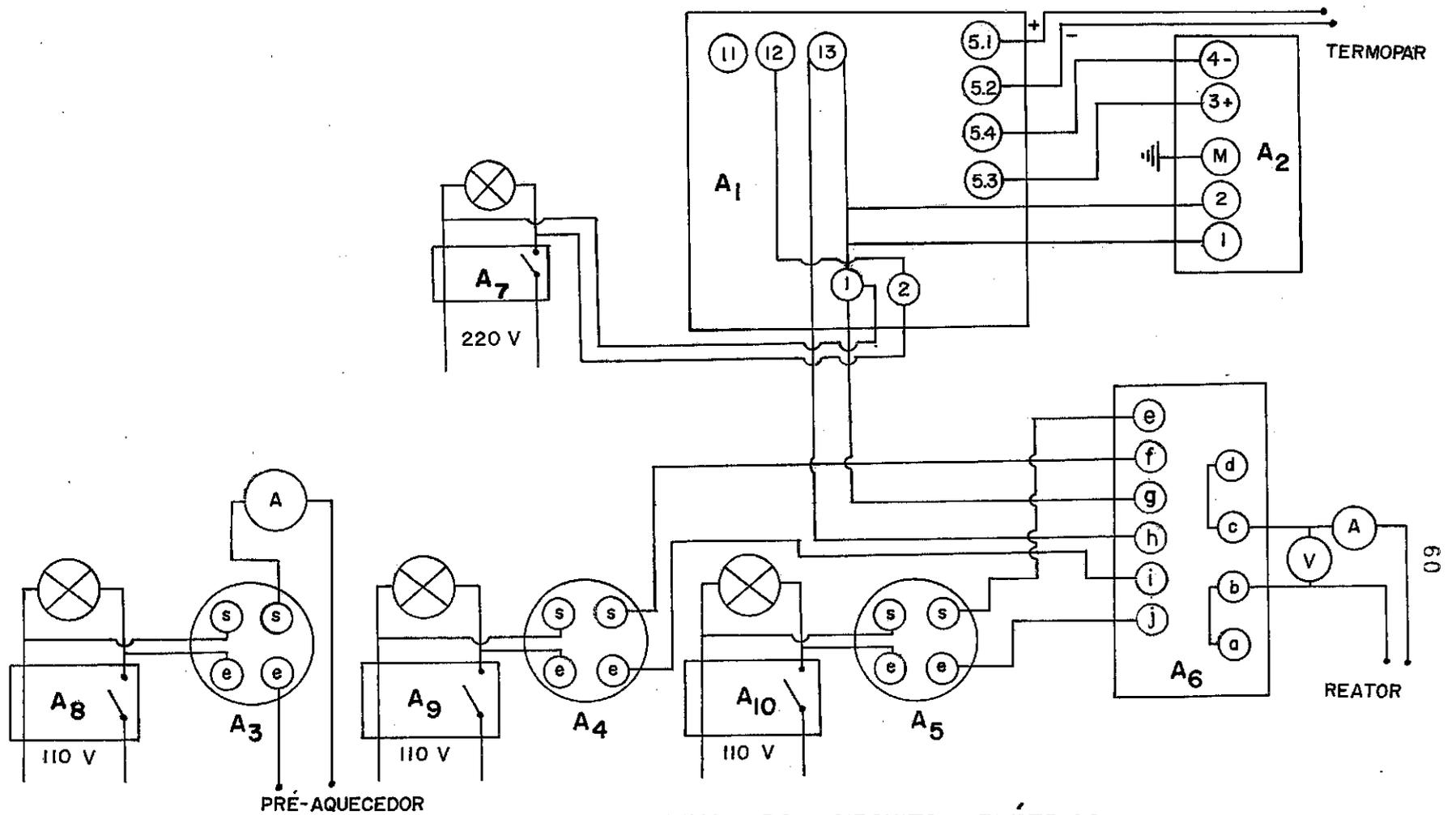
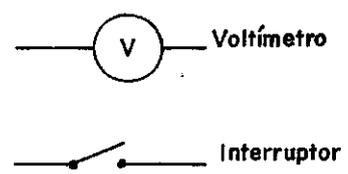
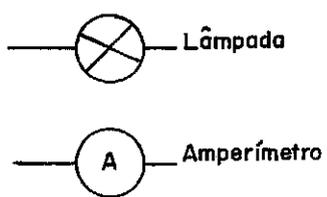


FIGURA 3 - ESQUEMA DO CIRCUITO ELÉTRICO



- A₁ - CONTROLADOR DE TEMPERATURA
- A₂ - RETROCESSO
- A₃ - VARIADOR DE VOLTAGEM
- A₆ - RELÉ
- A₇, A₈, A₉ - INTERRUPTORES
- A₄, A₅ - VARIADORES DE VOLTAGEM

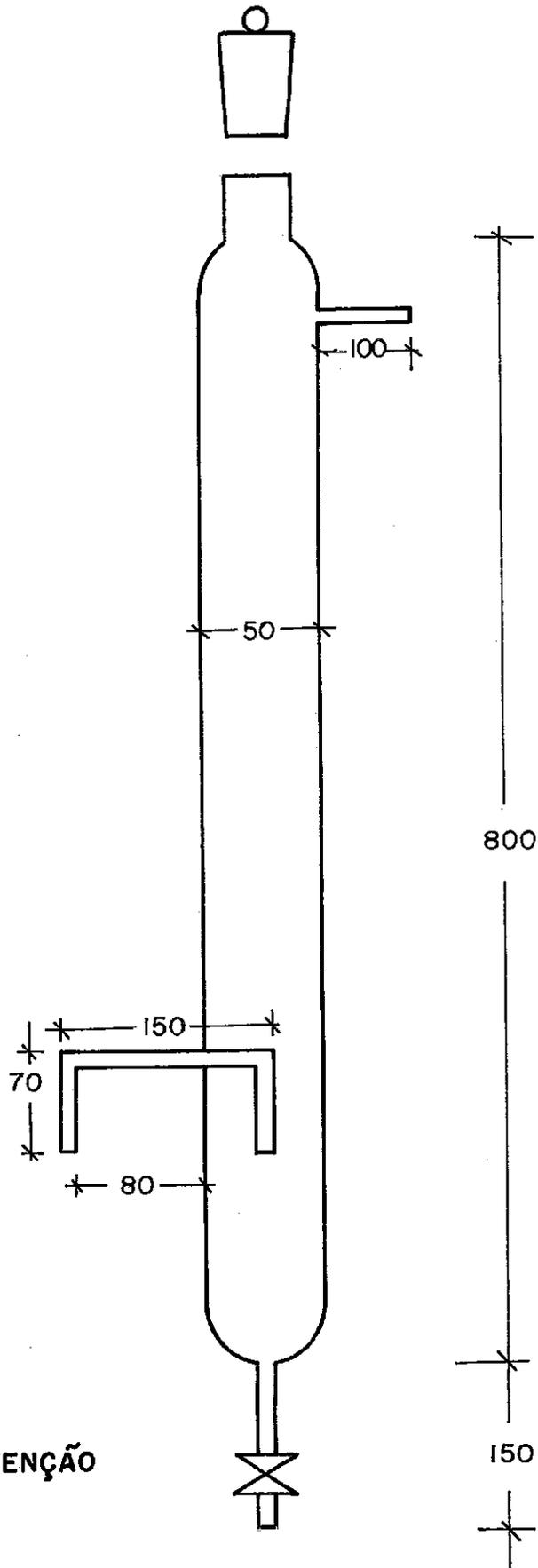


FIGURA 4

COLUNA DE RETENÇÃO

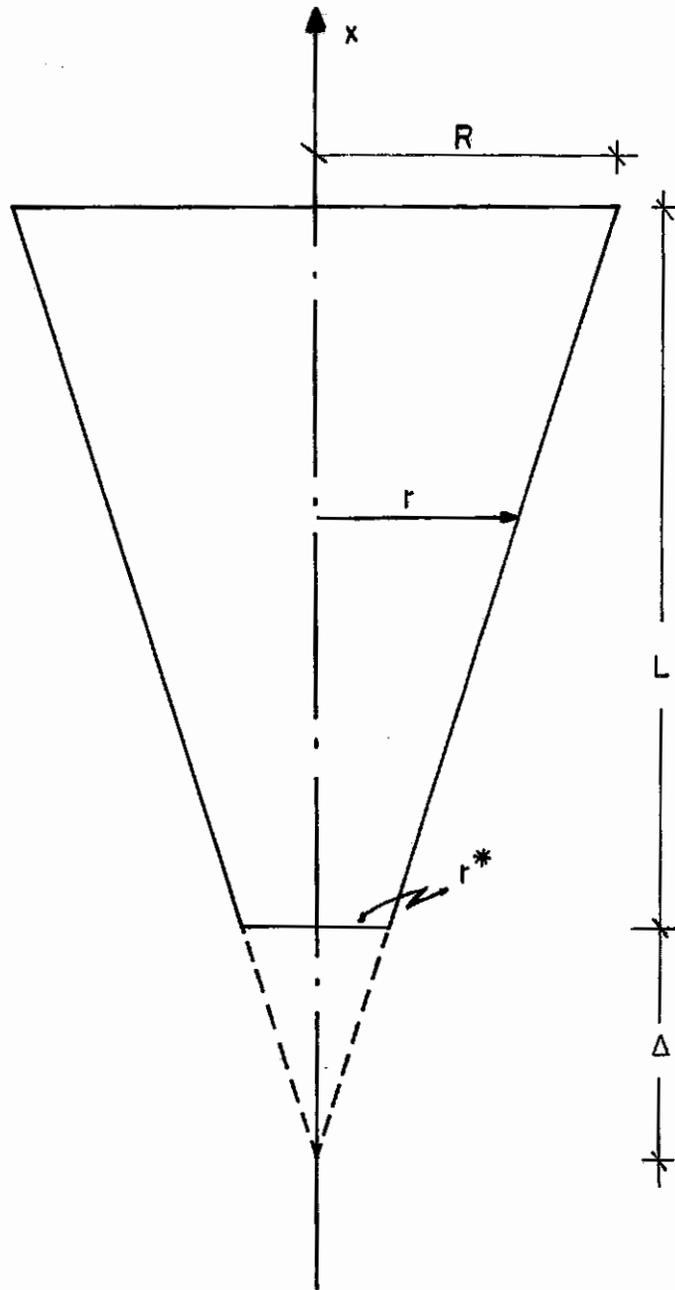


FIGURA 5

ESQUEMA DE UM TRONCO DE CONE

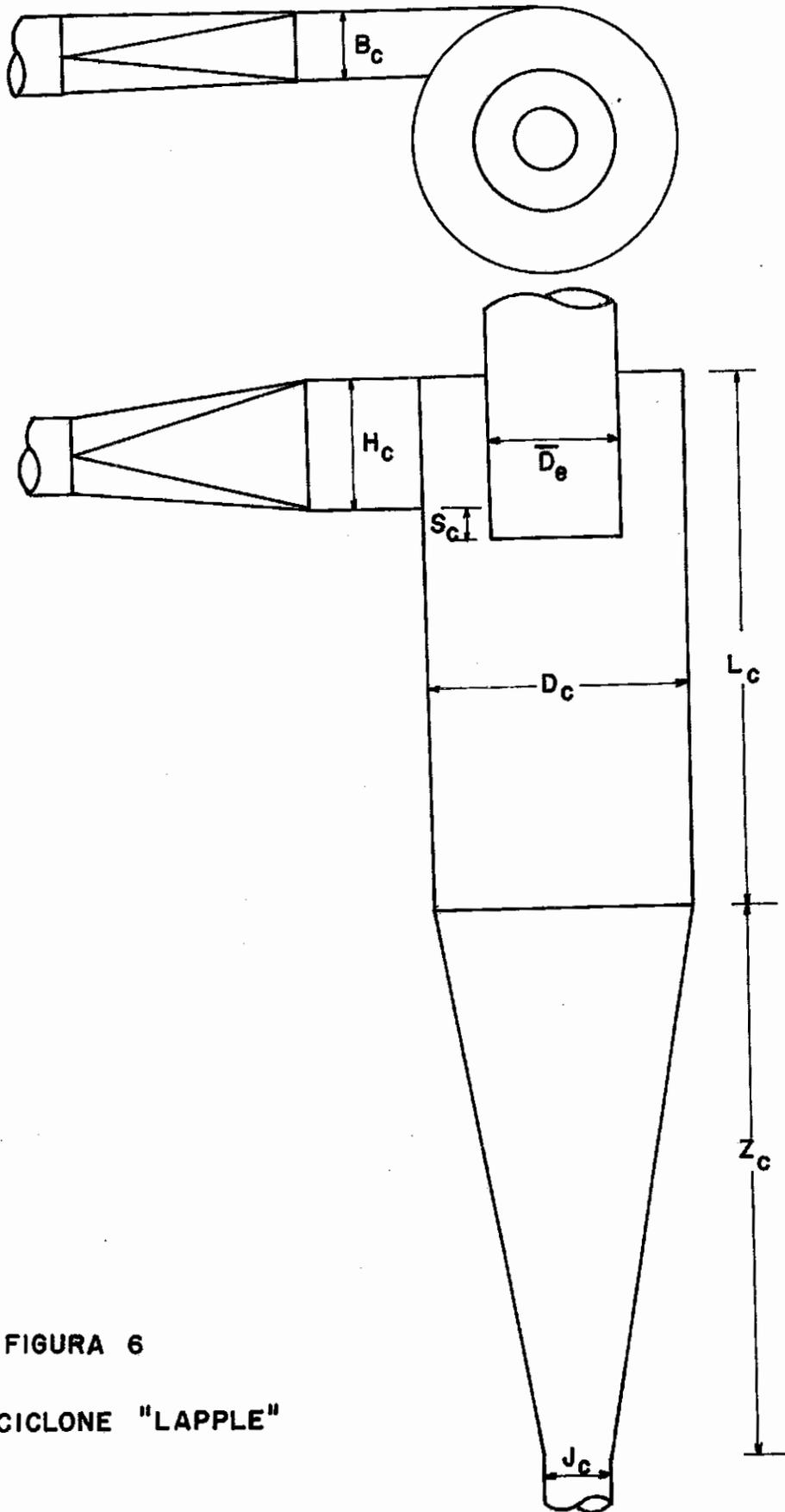


FIGURA 6

CICLONE "LAPPLE"

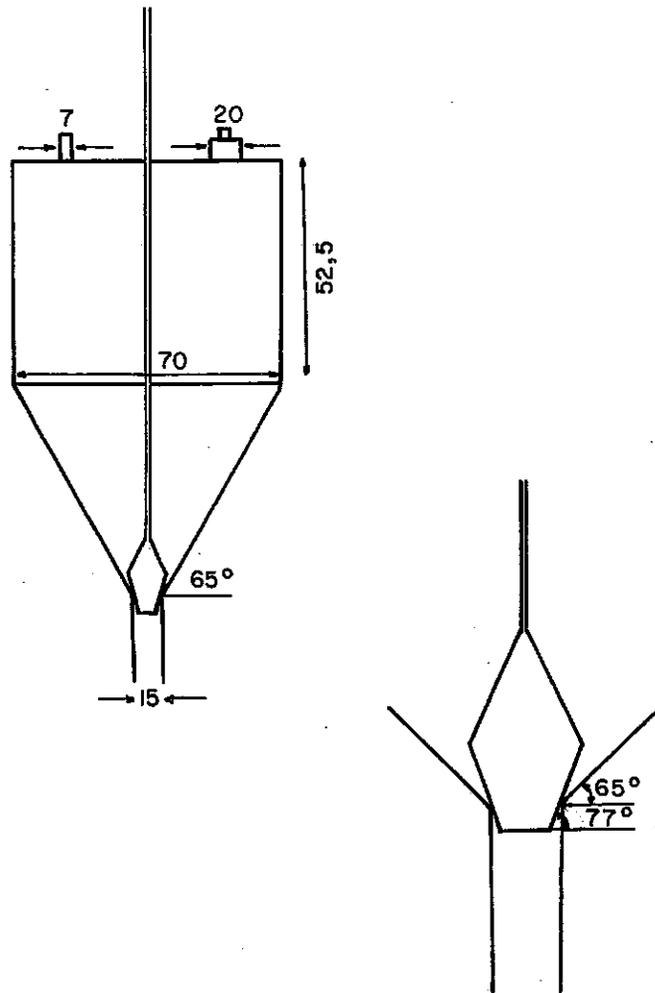


FIGURA 7 - TREMONHA DE ALIMENTAÇÃO

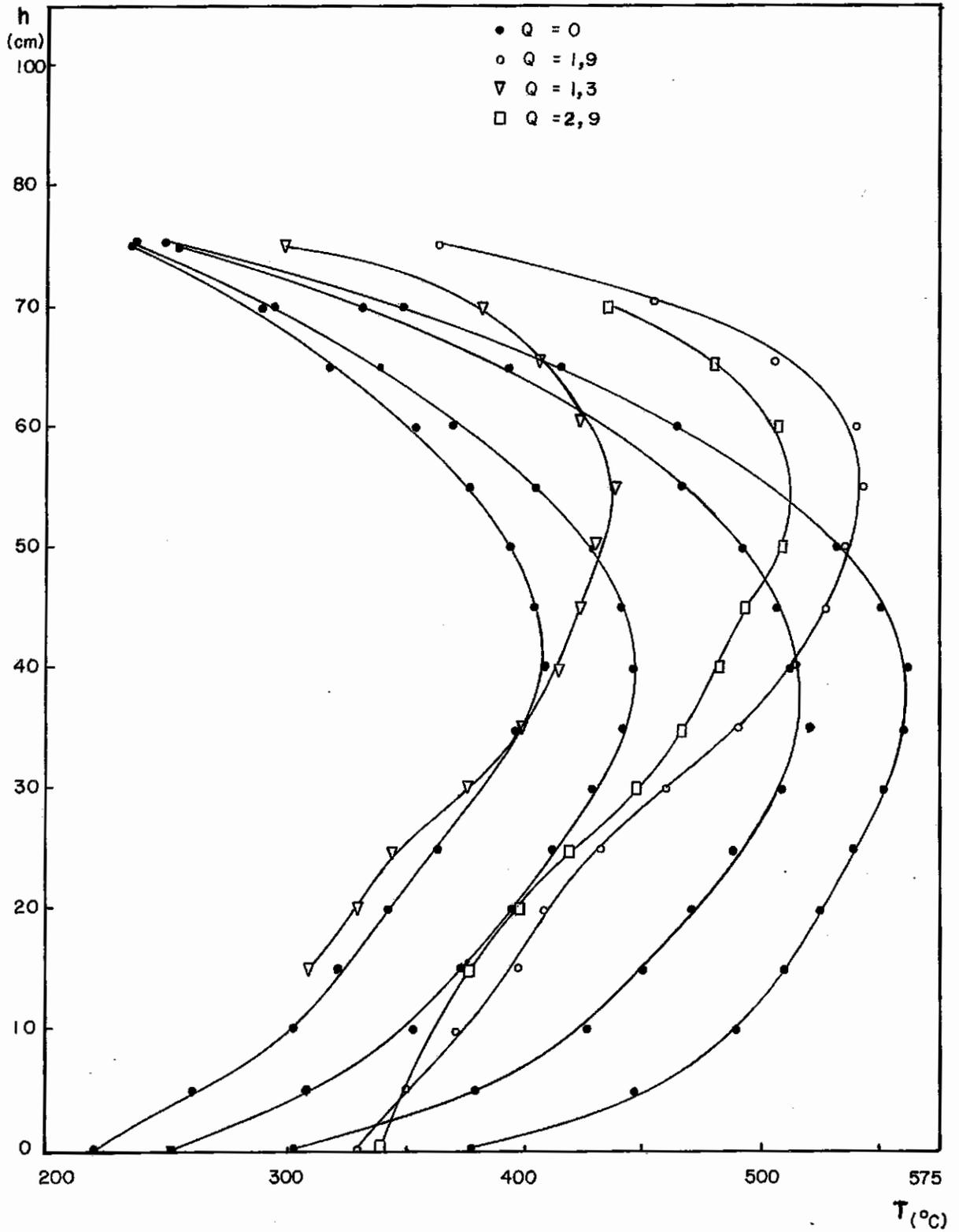


FIGURA 8 - PERFIS DE TEMPERATURA
REATOR VAZIO

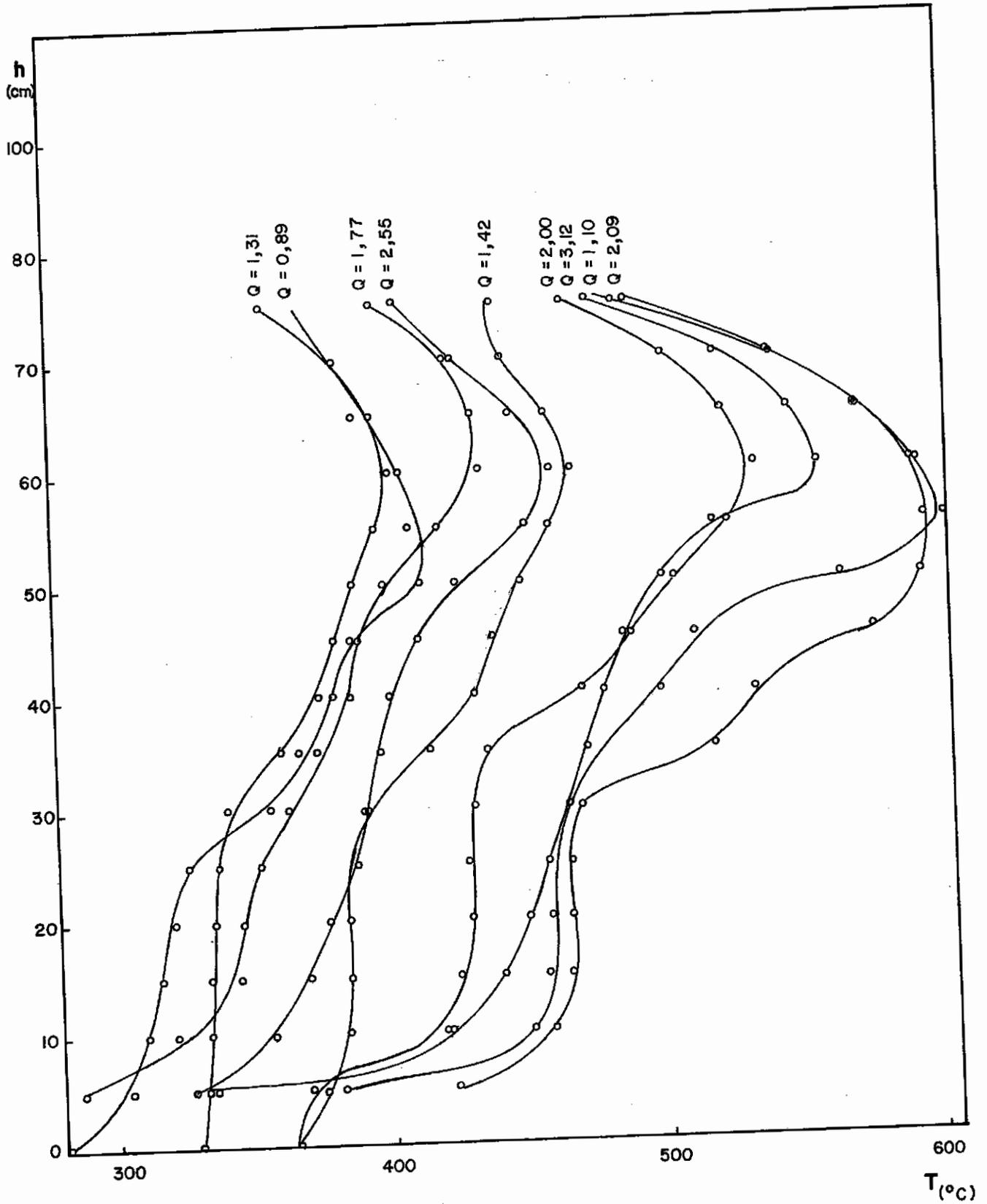


FIGURA 9 - PERFIS DE TEMPERATURA
LEITO SIMULADO

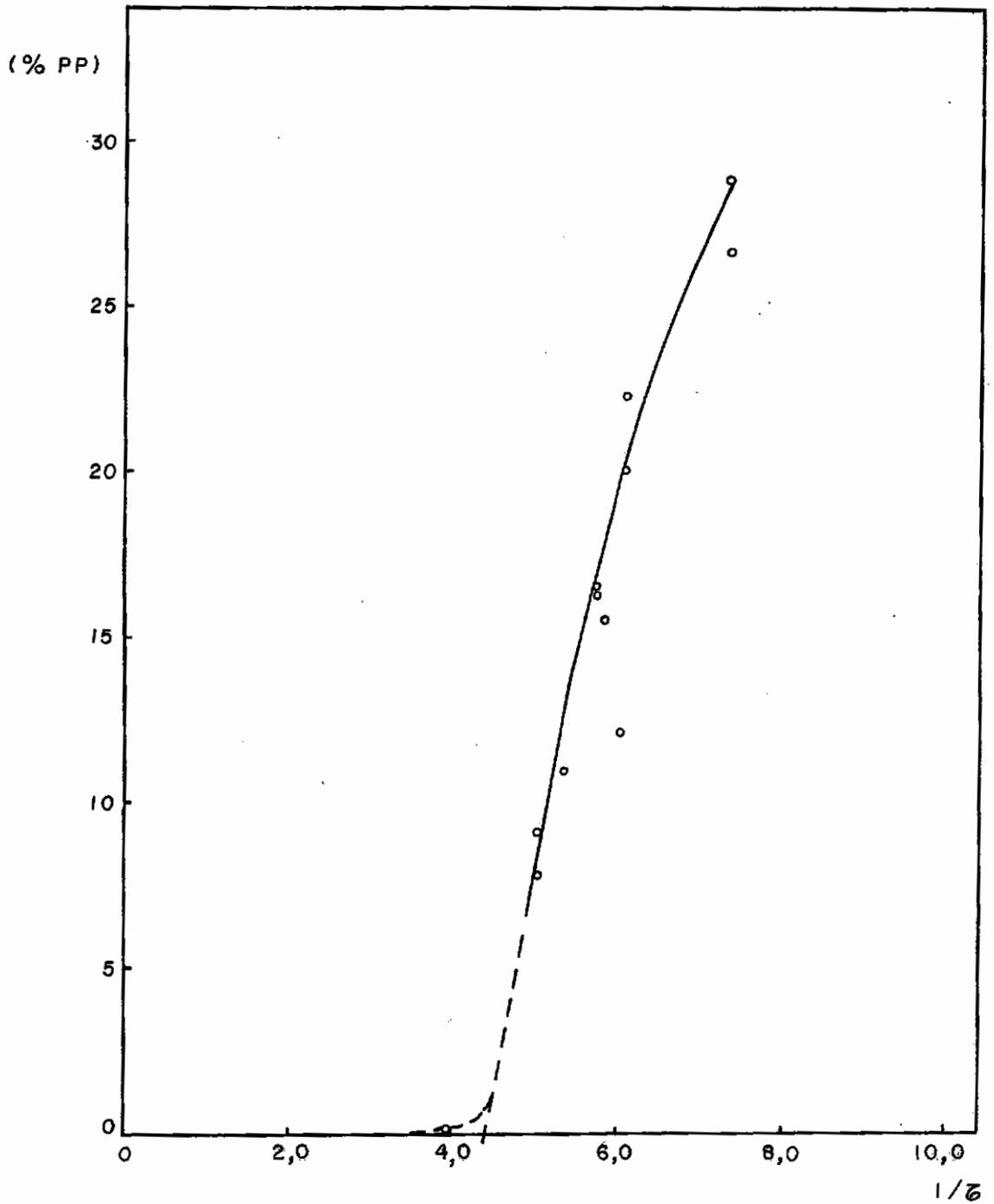


FIGURA 10

PERDA DE MATERIAL COLETADO NO CICLONE EM FUNÇÃO
DO TEMPO ESPACIAL

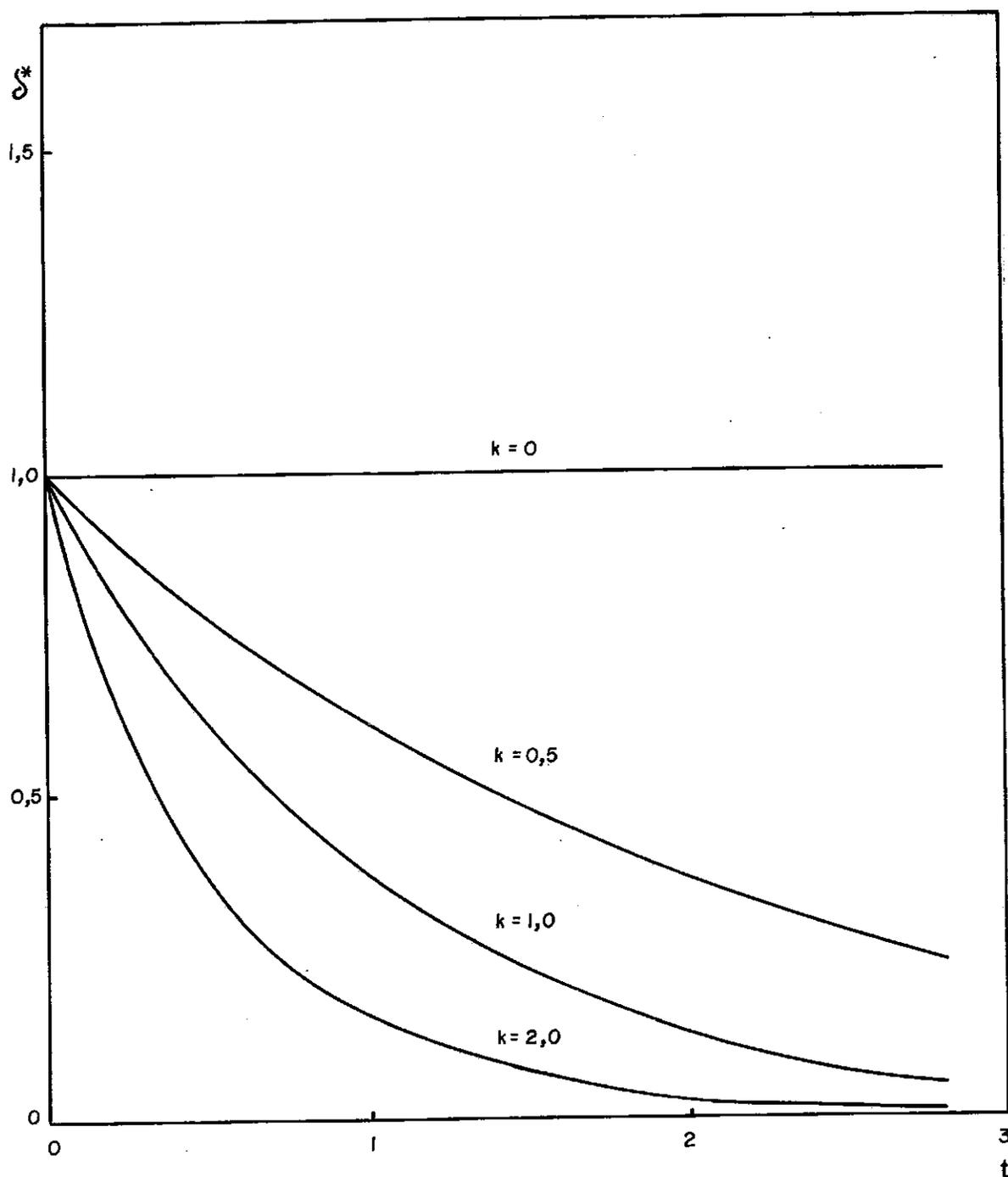


FIGURA 11

VARIAÇÃO DA PENETRAÇÃO DA INTERFACE DE REAÇÃO NA PARTICULA EM FUNÇÃO DO TEMPO

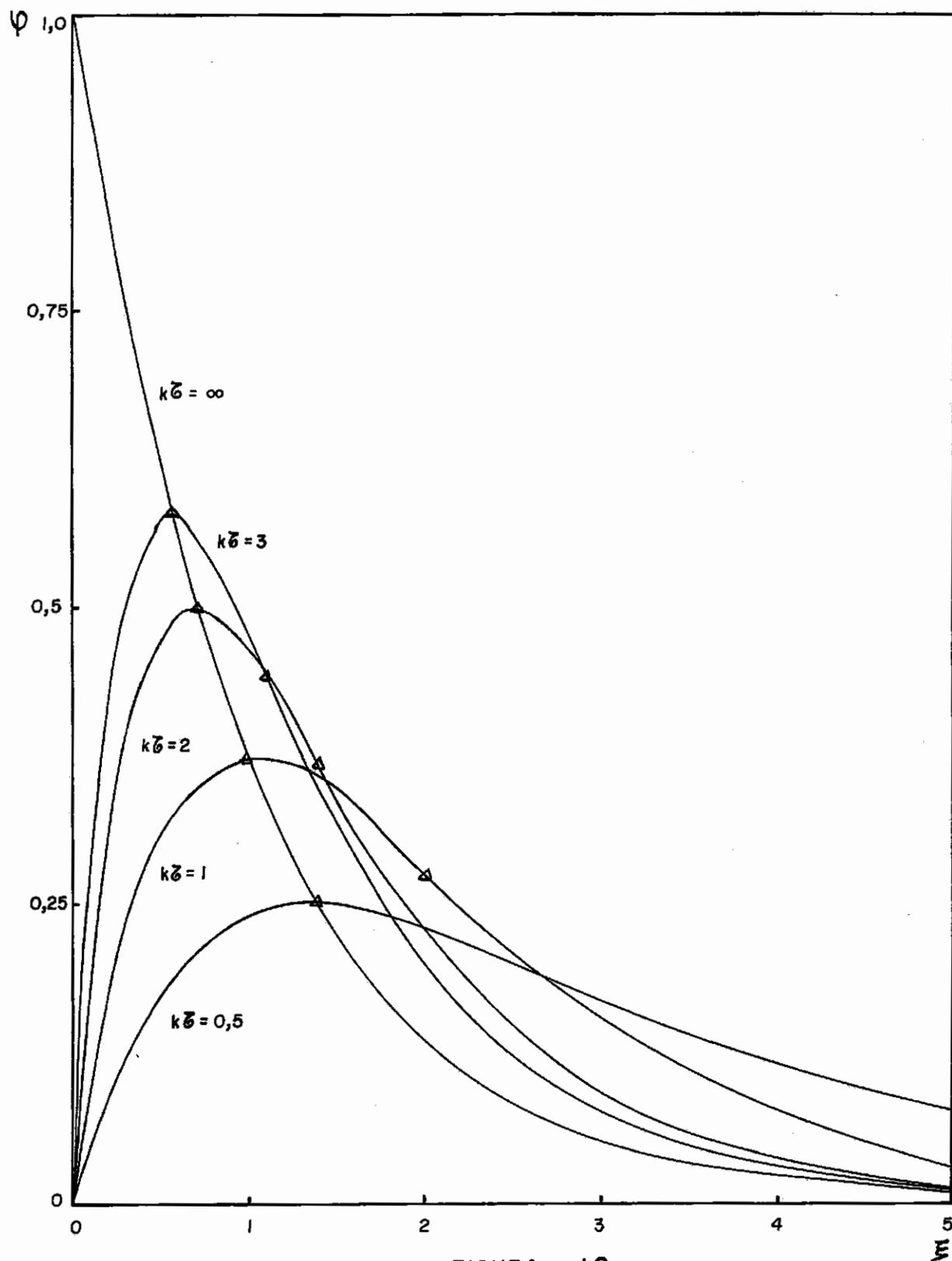


FIGURA 12

VARIAÇÃO DE CONCENTRAÇÃO DE GÁS NO REATOR EM FUNÇÃO DO TEMPO

NOMENCLATURA

$$a = 0_1 + P_2$$

$$a_1 = k_1 / \rho C_p$$

A = área do tronco de cone

A_2 = massa da amostra desidratada

A_e = área externa do isolante

A_m = área média logaritmica do isolante

$$b = 0_2$$

b_1 = espessura do isolamento

B = massa da amostra desidratada de xisto retornado

B_c = ver fig. 7

C_G = concentração de produtos de reação no gás inerte na saída do reator em unidades ML^{-3}

$C^*_G = C_G / C_{G_0}$ = concentração adimensional de produtos de reação no leito

C_{G_0} = concentração de produtos de reação no gás inerte na entrada do reator em unidades ML^{-3}

C_o = concentração de voláteis na partícula em unidades ML^{-3}

C_t = fator de temperatura

D = diâmetro interno do pré-aquecedor

$$D_1 = 2r^*$$

$$D_2 = 2R$$

D'_1 = massa de material coletado nos ciclones após o término de uma

experiência

D'_2 = massa de retortado no reator após o término de uma experiência

D_c = ver fig. 7

D_{c1} = $2R_c$

D_e = diâmetro externo do isolante

\bar{D}_e = ver fig. 7

D_i = diâmetro interno do isolante

D_p = $5 D_{pc}$

D_{pc} = diâmetro de corte, isto é, tamanho de partículas que permite uma eficiência de 50%

h = coeficiente de película do ar

H_c = ver fig. 7

I = amperagem

I_1 = massa de inertes presentes na amostra A_2

I_2 = massa de inertes presentes na amostra B

g_c = ver fig. 7

k = velocidade específica de reação

k_1 = condutividade térmica do isolante

L = comprimento de cada secção do reator e/ou comprimento do pré-aquecedor

L_1 = comprimento da secção tronco cônica do reator

L_2 = comprimento da secção cilíndrica do reator

L_3 = comprimento do fio (resistência elétrica)

L_c = ver fig. 7

M_δ = massa de voláteis a uma dada temperatura em uma partícula de raio δ

M_o = massa de voláteis a uma dada temperatura em uma partícula de raio r_o

M'_o = massa de xisto cru, desidratado, que é alimentada no reator

M_{t_1} = massa de xisto cru, desidratado, correspondente a D'_1

M_{t_2} = massa de xisto cru, desidratado, correspondente a D'_2

n = nº de partículas de raio r_o presentes no reator

N_e = nº de voltas feitas pelo gás no ciclone

O_1 = voláteis apenas por combustão na amostra A_2

O_2 = voláteis apenas por combustão na amostra B

p = carga de superfície admissível

p = potência elétrica

P^* = $\eta(q_t + q_T)$

P_1 = P_3

P_2 = P_3

P_3 = massa de material pirolisável numa dada temperatura numa determinada amostra

q = fluxo de calor

q_1 = calor perdido na secção cônica do reator

q_2 = calor perdido na secção cilíndrica do reator

q_o = calor cedido pelas paredes do pré-aquecedor por unidade de área e tempo

q_t = $q_1 + q_2$

q_T = calor cedido pelas paredes do reator por unidade de área e tempo

q_r = vazão volumétrica do gás no reator a 25°C

r = raio variável do tronco de cone

r_o = raio de uma partícula esférica

r^* = raio menor do tronco de cone

r_{20} = resistência elétrica específica a 20°C em Ω/m

r_t = resistência elétrica do fio na temperatura de trabalho

$r(t)$ = taxa de reação

R = raio maior do tronco de cone e/ou raio interno do pré-aquecedor

R_c = raio do cilindro de área A

R_e = n.º de Reynolds

s = l/τ = velocidade espacial

S = $B_c H_c$ (ver fig. 7)

S_c = ver fig. 7

S_i = superfície irradiante necessária

- t = variável tempo
 T = temperatura do gás ao sair do reator
 $T_1(x)$ = temperatura ao longo de x na secção 1 do tubo imaginário
 $T_2(x)$ = temperatura ao longo de x no pré-aquecedor
 $T_3(x)$ = temperatura ao longo de x na secção 3 do tubo imaginário
 T_a = temperatura do ar
 T_e = temperatura externa do isolante
 T_i = temperatura interna do isolante
 T_L = $T_3(x) /_{x=L}$
 T_o = temperatura do gás na entrada do reator e/ou na entrada do pré-aquecedor
 v = velocidade do gás a 25°C
 V = voltagem
 V' = volume do reator
 V^* = volume total de reação
 V_1 = massa de voláteis presentes em M_{t_1}
 V'_1 = volume total de partículas no reator
 V_2 = massa de voláteis presentes em M_{t_2}
 V_c = velocidade de entrada do gás no ciclone
 x = variável de comprimento
 Z_c = ver fig. 7

$$\psi = C_G^* (1-\epsilon)^{-1}$$

ϵ = porosidade do leito no reator

$$\lambda = R/2$$

η = coeficiente de segurança

μ = viscosidade média do gás

ρ_s = densidade do sólido

ρ = densidade do gás que passa pelo reator a 25°C

τ = V'/Q = tempo espacial

ξ = t/τ = variável de tempo adimensional

$\xi_{\text{máx}}$ = valores de ξ para os quais as curvas ψ passam por um máximo a se variar o parâmetro kt

$\xi_{\text{inflexão}}$ = valores de ξ para os quais as curvas ψ passam por uma inflexão ao se variar o parâmetro kt

$$\delta^* = \delta/r_0$$

δ = raio da frente de reação em uma partícula esférica

Δ = comprimento da secção cônica para $r = r^*$

APÊNDICE B

- Verificação Experimental da Eq. 4.5
- Estimativa de Erro sobre o Arraste de Partículas

VERIFICAÇÃO EXPERIMENTAL DA EQ. 4.5

Fez-se uma verificação experimental do método descrito no capítulo IV, para determinação da perda de peso, devido ao material volatilizado ao se fazer a pirólise do xisto cru a uma determinada temperatura.

Tomou-se uma amostra de A' gramas de xisto cru e se pirolisou em termobalança, restando B gramas de xisto retortado. A seguir, procedeu-se a combustão dessas B gramas, restando I_2^* gramas de material que não volatilizou, mas que foi submetida à oxidação completa pelo oxigênio do ar; assim, $I_2^* = I_2(1+\alpha)$ onde I_2 é a quantidade de inertes em gramas inicialmente presentes na amostra A' e α a fração de acréscimo de peso devido à retenção de oxigênio.

A seguir, tomou-se uma amostra de A gramas de xisto cru, de mesma composição química da amostra A' e procedeu-se a combustão. Restou I_1^* gramas de material que não volatilizou $I_1^* = I_1(1+\alpha)$.

Os valores numéricos foram os seguintes:

Teste 1:

$$A' = 4,417g$$

$$B = 3,691g$$

$$P' = 0,726 g \quad , \quad P' = A' - B$$

$$\frac{P'}{A'} \cdot 100 = 16,4\%$$

$$I_2^* = 3,241g$$

$$A = 4,885 \text{ g}$$

$$I_1^* = 3,580 \text{ g}$$

$$\frac{P}{A} \cdot 100 = 16,5\%$$

$$\left| \Delta\left(\frac{P}{A}\right) \right| = \left| \frac{P'}{A'} \cdot 100 - \frac{P}{A} \cdot 100 \right| = 0,1\%$$

Teste 2:

$$A' = 3,995 \text{ g}$$

$$B = 3,345 \text{ g}$$

$$P' = 0,650 \text{ g}$$

$$\frac{P'}{A'} = 16,27\%$$

$$I_2^* = 2,931 \text{ g}$$

$$A = 5,648 \text{ g}$$

$$I_1^* = 4,177 \text{ g}$$

$$\frac{P}{A} \cdot 100 = 15,71\%$$

$$\left| \Delta\left(\frac{P}{A}\right) \right| = 0,6\%$$

No primeiro teste, registrou-se um desvio de 0,1%, e, no segundo, 0,6%. Este método dá um erro menor que 1% em relação ao valor real. Não leva em conta as transformações químicas que ocorrem, mas, sim, a quantidade em peso de material que volatiliza. Conclue-se, também, que a composição do resíduo de combustão é a mesma, independentemente do caminho.

ESTIMATIVA DE ERRO SOBRE O ARRASTE DE PARTÍCULAS

1. O flutuador do retâmetro sofre oscilação, e por isso, admite-se

um erro de até $\zeta_1 = 5\%$ na vazão do gás que passa por ali.

2. Admite-se um perfil isotérmico na zona de reação do reator. Porém, sempre há um certo desvio da isothermicidade. Como a vazão volumétrica é diretamente proporcional a temperatura, estima-se um erro máximo de até $\zeta_2 = 5\%$.
3. Considerou-se que as partículas não mudaram de densidade. Sabe-se no entanto que sofrem uma perda de peso de até 13%. Estima-se aqui um erro de $\zeta_3 = 5\%$.
4. Também admite-se um erro de pesagem no material coletado nos ciclones de até $\zeta_4 = 5\%$.

Assim, de erro cometido nos itens 1, 2 e 3, resulta um erro máximo na vazão de $\zeta^* = 15\%$. A esse erro, ao se observar a figura 10 conclue-se que possa resultar um erro de no máximo $\zeta_1^* = 15\%$ no que concerne ao peso de material coletado nos ciclones.

Somando-se o erro estimado $\zeta_1^* = 15\%$ com o erro dado pelo item 4, resulta um erro máximo aproximado dado por

$$\zeta = 20\%$$