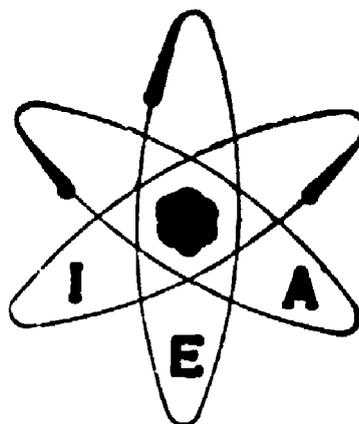


BR7701159



**O XISTO BETUMINOSO E O CALOR DE PROCESSO NUCLEAR**

*CLAUDIO ANTONIO SCARPINELLA*

**INFORMAÇÃO IEA N.º 35**  
Outubro — 1974

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)  
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"  
SAO PAULO — BRASIL

# **O XISTO BETUMINOSO E O CALOR DE PROCESSO NUCLEAR**

**Claudio Antonio Scarpinella**

**Coordenadoria de Engenharia Nuclear  
Instituto de Energia Atômica  
São Paulo - Brasil**

**Informação IEA Nº 35  
Outubro - 1974**

**Instituto de Energia Atômica**

**Conselho Superior**

**Eng<sup>o</sup> Roberto N. Jafet - Presidente**  
**Prof.Dr.Emilio Mattar - Vice-Presidente**  
**Prof.Dr.José Augusto Martins**  
**Prof.Dr.Milton Campos**  
**Eng<sup>o</sup> Helcio Modesto da Costa**

**Superintendente**

**Rômulo Ribeiro Pieroni**

# O XISTO BETUMINOSO E O CALOR DE PROCESSO NUCLEAR

Claudio Antonio Scarpinella

## SUMARIO

Duas das fontes primárias de energia mais citadas como alternativas aos combustíveis fósseis tradicionais são os Xistos betuminosos e a energia nuclear. São expostos neste trabalho os vários processos propostos para a extração e utilização de óleo e gás dos xistos e é feita uma discussão das possibilidades de uso eficiente do calor nuclear nesses processos.

## INTRODUÇÃO

O encarecimento e o esgotamento progressivo das fontes primárias tradicionais de energia tem chamado a atenção para o uso de fontes alternativas, como a energia nuclear e o xisto betuminoso, que deverão estar entre as mais importantes do Brasil, nas próximas décadas.

A transição para estas fontes implica, entretanto, em custos crescentes de energia, o que exigirá um contínuo esforço na procura de eficiências globais máximas. No caso do xisto betuminoso, isto implica inicialmente no estudo cuidadoso dos processos de extração dos hidrocarbonetos, com atenção especial para o balanço de massa e para o balanço energético. Quanto à energia nuclear, cujo uso na geração de energia elétrica só é superado, economicamente, pelo uso do carvão e dos potenciais hidroelétricos em condições locais especiais, o seu uso na geração de calor de processo só recentemente começou a ser considerado.

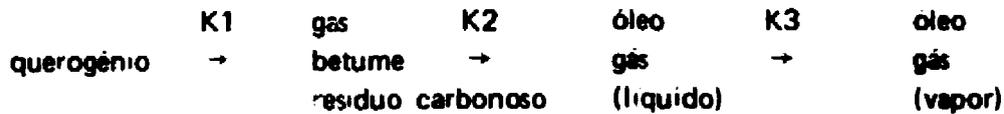
Processos da indústria química, como os de refinaria de petróleo, reforma para fabricação de gás redutor para a siderurgia a redução direta, e extração e processamento de óleo e gás dos xistos betuminosos estão entre os de maior potencial para a utilização do calor de processo nuclear, cuja energia deverá ser fornecida por reatores a alta temperatura refrigerados a gás (HTGR).

Com a finalidade de expor as grandes variáveis na utilização destas duas fontes de energia, são descritas neste trabalho, as características fundamentais dos processos de extração de óleo e gás dos xistos betuminosos. Em seguida, é feita uma discussão das possibilidades de uso do calor de processo nuclear com os xistos betuminosos.

## 1 X PROCESSOS DE PIROLISE

A pirólise é efetuada por aquecimento, por via gasosa ou sólida, do xisto britado. É o processo mais estudado, e atualmente parece ser o melhor do ponto de vista de extração de hidrocarbonetos líquidos. Sob pressão normal, o xisto é aquecido a temperatura da ordem de 450°C - 500°C; a essa temperatura, o constituinte orgânico, sólido e insolúvel do xisto, o querogênio, decompõe-se para produzir o óleo de xisto. Normalmente, de 8 a 10% da parte orgânica do xisto são solúveis, constituindo o betume.

De uma maneira geral, a cadeia de reações passa pelas etapas;



Em condições ideais, o resíduo carbonoso vem a constituir 13% da porção orgânica, do xisto do Colorado (EUA)<sup>(1)</sup>. Para esse xisto, uma temperatura crítica para a pirólise completa do xisto betuminoso é de 470°C. São gastos aproximadamente 20,4 kcal/g mol para separar o óleo por pirólise dos materiais orgânicos (excluindo aqui o aquecimento prévio a 470°C). Abaixo de 480°C a decomposição do querogênio em betume solúvel é rápida relativamente à decomposição do betume para hidrocarbonetos; acima de 480°C, a decomposição do betume é rápida, e a reação mais lenta, que determina o processo, fica sendo a decomposição do querogênio ou valorização de fluido do xisto como vapor.

A possibilidade de aproveitamento do resíduo carbonoso é importante para a economia do processo de pirólise.

#### PROCESSO TOSCO:

No processo Tosco da The Oil Shale Corp. o calor é transferido para o xisto betuminoso por bolas de cerâmicas. O xisto é pré aquecido a partir da combustão de parte do produto, e em seguida é pirólise ao trocar calor em contra corrente com as bolas de cerâmica, que entram no tambor de pirólise a 650°C. O produto sai na forma de vapor, que é resfriado e condensado para em seguida ser separado em óleo e gás<sup>(2)</sup>.

As bolas de cerâmica são aquecidas por combustão dos gases formados do coque de xisto, que é o resíduo carbonoso formado na pirólise.

O processo Tosco parece ser, entre todos, o mais viável, atualmente; foi relatada uma recuperação de óleo de cerca 100% em relação ao ensaio de Fischer<sup>(3)</sup>.

#### PROCESSO DA RETORTA DE COMBUSTÃO DE GAS:

Este processo, do United States Bureau of Mines, trabalha com uma corrente descendente de xisto e uma corrente ascendente de produtos gasosos. O xisto é introduzido por cima, britado até tamanhos de menos de 2,5 cm; à medida que o gás sobe a coluna, ele é aquecido pelo xisto gasto e quente. Entra ar a certa altura, e ocorre a ignição imediatamente acima da câmara de mistura; imediatamente acima da zona de combustão o xisto atinge a temperatura de retortagem dos produtos quentes de combustão<sup>(3)</sup>.

Os produtos de compostos do querogênio movem-se para cima através do xisto frio, e deixam a retorta no estado gasoso. Para retortas pequenas a eficiência é satisfatória - tem-se conseguido recuperação de 98% do ensaio Fischer para 6 ton/dia, que entretanto cai bastante com tamanhos maiores (70% para 150 ton/dia), devido à canalização dos gases de combustão quentes, com o que nem todo o xisto é retortado.

O processo Petrosix, usado pela Petrobrás em sua usina piloto de São Mateus do Sul a 100t/h

de xisto e basicamente similar ao processo da retorta de combustão a gás. A diferença fundamental parece ser a admissão de gases quentes, resultantes de combustão realizada, ou pelo menos iniciada, fora da retorta, no lugar onde o processo do USBM recebe o ar<sup>(3)</sup> (°).

O processo Petrosix permite a retirada para aproveitamento da maior parte do enxofre presente no querogênio.

## 2. HIDROGASEIFICAÇÃO

Este processo, que consiste na gaseificação dos compostos orgânicos do xisto por uma corrente gasosa que pode ser de hidrogênio, mistura de hidrogênio e vapor de água ou de gás de síntese (uma mistura em que entram principalmente CO e H<sub>2</sub> em proporções muito próximas), não atingiu ainda a fase de usina piloto a que chegaram os processos de pirólise. Entretanto, suas vantagens teóricas são bastante importantes, e os ensaios de laboratório feitos até agora têm na maior parte confirmado as boas perspectivas do método.

### 2.1 - PRODUÇÃO DE ÓLEO DE XISTO POR HIDROGASEIFICAÇÃO

As condições do processo de hidrogaseificação são bem mais severas que as de pirólise. Para a produção de óleo, a temperatura não seria muito alta: 280 a 540°C; as pressões consideradas são sempre superiores a 30 atm, considerando-se até 140 atm. Ensaios feitos na Texaco<sup>(4)</sup> permitiram estimar a recuperação de óleo de 111% do ensaio de Fischer. O hidrogênio para a hidrogaseificação (hidrotortagem) podem ser obtido através da oxidação parcial de 8 a 10% do óleo produzido. No processo Pyrochem em que os vapores de H<sub>2</sub> e do querogênio passam por uma cama de catalisador, a produção total de líquido iria a 130% do ensaio de Fischer.

Uma vantagem do processo de hidrogaseificação do xisto, reside no fato de o óleo produzido já ser bastante livre de nitrogênio e enxofre, (para o óleo produzido por pirólise é necessária uma fase posterior de hidrogenação), além de se saturarem as olefinas mais reativas, pelo hidrogênio.

### 2.2 - PRODUÇÃO DE GÁS COMBUSTÍVEL POR HIDROGASEIFICAÇÃO

Quando a intenção é obter-se gás combustível de alto poder calorífico, a hidrogaseificação direta do xisto parece ser o melhor processo. Os trabalhos de investigação desse processo vêm sendo desenvolvidos, nos Estados Unidos, pelo Institute of Gas Technology de Chicago, Illinois, e no Laboratório de Laramie (Wyoming), do US Bureau of Mines.

O IGT vem trabalhando com xisto do Colorado para a produção de gás combustível desde antes da década de sessenta. Por ora os ensaios não têm passado da escala de laboratório, e o material processado é em geral moído e não apenas britado como o que já é pirolisado em escala semi industrial. Está por ser resolvido, portanto, o problema de projeto do processo no reator para escalas econômicas, de modo a favorecer as trocas de calor e as taxas de reação na passagem do gás pelo xisto.

---

\* Infelizmente não possuímos dados do ensaio de Fischer para o processo Petrosix com o xisto de Irati, o que permitiria uma boa base para comparar a economicidade dos processos.

A priori, tanto os processos de leito móvel como os de leito fluido poderiam ser desenvolvidos, com a restrição de se evitar a aglomeração de partículas, que prejudicaria o fluxo de gases e portanto, as trocas de calor e os processos químicos de decomposição

A sequência de transformação da matéria orgânica do xisto correria pela formação de intermediários que podem em parte ser recuperados como líquidos em tempos de recuperação muito curtos, seguida por reações de pirólise, hidrogenação e hidrogenólise, com a formação de hidrocarbonetos alifáticos de peso molecular decrescente

As temperaturas em que se dá a hidrogaseificação, torna-se importante a decomposição dos carbonatos de cálcio e magnésio presentes no xisto, o que prejudica o processo, seja por absorver calor, seja por liberar dióxido de carbono no gás efluente. Quando é usado gás de síntese para a gaseificação em vez de hidrogênio, as reações de decomposição, principalmente do  $\text{CaCO}_3$ , são minimizadas

As pressões estudadas para o processo são altas, em geral entre 70 e 140 atm, principalmente porque se atinge a maior eficiência na hidrogenação, mas também porque o gás combustível para gaseodutos deve estar a pelo menos 70 atm na saída do processo

A variável mais importante na conversão, parece ser a razão de alimentação hidrogênio/xisto, geralmente definida como a quantidade de hidrogênio alimentada efetivamente dividida pela quantidade estequiométrica necessária

Os líquidos formados na hidrogaseificação são principalmente aromáticos

A influência da temperatura é grande na distribuição de parafinas (alifáticos) do gás produtor; a  $760^\circ\text{C}$ , a produção de parafinas de peso molecular mínimo (com predominância do metano) é máxima. Mas, mantidas as outras variáveis, a faixa de  $650$  a  $680^\circ\text{C}$  parece ser a mais favorável para a máxima conversão de carbono orgânico; acima de  $680^\circ\text{C}$  há formação de carbono residual, além da decomposição dos carbonatos minerais já citada

Um estudo relativamente recente<sup>(6)</sup> centrou-se no uso de gás de síntese. Trata-se do projeto de uma instalação com capacidade de processamento de até 20 000 ton de xisto/dia (comparável portanto a instalação piloto da Petrobras em São Mateus do Sul - 10 000 ton de xisto/dia) passando por dez reatores em paralelo. Do xisto processado, 42% fluem para a hidrogaseificação, 48% são usados para a geração do gás de síntese, e os restantes 10% são usados para combustível. O gás de síntese é gerado a partir do óleo de xisto cru (preparado pelo processo de retortagem por combustão de gás) por oxidação com oxigênio de 99% de pureza, mais vapor. Consiste principalmente numa mistura de partes aproximadamente iguais de  $\text{H}_2$  e  $\text{CO}$ , com os restantes 10-15% principalmente de vapor de água e  $\text{CO}_2$ , e a economia de sua utilização seria mais favorável do que a do uso do hidrogênio. Além disso, o gás de síntese tem uma capacidade maior de conduzir calor para uma determinada quantidade fornecida de hidrogênio

Outro esquema, estudado no artigo de Tsaros e Feldkirchner<sup>(6)</sup>, propõe a retortagem de todo o xisto (por combustão de gás), produzindo óleo, que é usado para hidrogaseificações (57%), produção de hidrogênio (40%) e de combustível para o processo, em etapas distintas

Um processo como o da Texaco, tem a vantagem sobre os dois propostos por Tsaros e

Feldkirchner de eliminar mudanças de fase intermediárias. Realmente, o óleo recuperado na "hidrotortagem" está, além de quente e vaporizado, misturado ao hidrogênio necessário - ele poderia passar diretamente para um dos processos de hidrogenação catalítica convencionais. Estes processos variam desde uma simples redução de nitrogênio e enxofre até a hidrocrackeação, que produz gasolina e frações de nafta.

### 3 · EXTRAÇÃO "IN SITU"

Um processo que tem grande potencial é a extração de óleo e gás "in situ", e consiste em se obter a pirólise do xisto no local da jazida, por insuflação de gases quentes provenientes da queima parcial do xisto, através de um sistema de poços convenientemente distribuídos. A grande vantagem deste sistema vem de não ser necessário depositar imensas quantidades de xisto gasto (cujo volume é de mais de duas vezes superior ao do xisto original). Devido ao baixo rendimento energético e de massas previsível, não é muito promissor o uso de calor nuclear no caso.

### 4 · CALOR DE PROCESSO NUCLEAR

Devido aos fortes fatores de escala que afetam os reatores nucleares de potência, sejam eles destinados à produção de energia elétrica (como os reatores de água leve, de água pesada e refrigerados a gás, atualmente em operação comercial), ou à produção de calor de processo (reatores de alta temperatura resfriados a gás), os esquemas de utilização de calor de processo nuclear devem atender a duas condições básicas:

- 1 · A potência térmica do reator nuclear deve ser superior a um número a fim de manter a economicidade (atualmente estimada em 2000 MW térmicos, aproximadamente).
- 2 · Uma máxima utilização do calor produzido no reator, ou seja, a transferência de calor do refrigerante primário do reator (hélio) deve ser realizada de tal maneira a eliminar ao máximo as perdas por irreversibilidade.

A concepção do uso de calor de processo nuclear, inclui a possibilidade de o gás hidrogaseificante ter alto teor de vapor de água (cuja reação com o querogênio é endotérmico).

Aplicando se este raciocínio ao propósito de utilizar o calor nuclear para explorar, em condições de ótimo econômico, o xisto betuminoso (estas considerações valem também para o carvão), tem-se dois caminhos possíveis.

- 1 · A formação de grandes complexos industriais, como o siderúrgico nuclear, já objeto de trabalho anterior.<sup>(3)</sup>
- 2 · A produção em larga escala de insumos básicos. Do xisto podemos ter o óleo, frações leves como a nafta, gás combustível (mistura a base de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ , etc), hidrogênio, ou resíduo carbonoso de gases.

#### 3.1 - COMPLEXOS INDUSTRIAIS

A principal desvantagem de complexos industriais provém do desequilíbrio que é causado pela parada de qualquer uma das etapas componentes, principalmente o reator; ao passo que a

produção de insumos básicos não tem problemas do ponto de vista da intermitência, já que eles podem ser estocados

Em um e em outro caso, o que determinará a oportunidade econômica de um processo será o encontro de um balanço equilibrado de energias e de massas, que permita a produção de bens intermediários e de energia elétrica a custos mínimos. Sempre teremos queima de parte das matérias-primas brutas (xisto ou algum hidrocarboneto intermediário), e perdas relativas. É preciso não esquecer as considerações ambientais que no futuro poderão entrar em consideração, mesmo em nosso país o xisto gasto ocupa volumes muito grandes, o que implica em muitos alqueires de extensão inutilizados por longo espaço de tempo.

O complexo siderúrgico nuclear, que parte do metano ou da nafta como matérias-primas permite otimizar o uso da energia nuclear, já que as trocas de calor em altas temperaturas (que podem ser de  $850^{\circ}\text{C}$  a  $1000^{\circ}\text{C}$  para saída do hélio), que fornecem energia para reforma e redução direta do minério de ferro seguem-se as trocas em temperaturas mais baixas (abaixo de  $750^{\circ}\text{C}$ ), que são usadas para gerar energia elétrica; esta energia elétrica é utilizada no próprio complexo. Assim, o reator fornece calor desde uma temperatura do hélio entre  $850$  e  $1000^{\circ}\text{C}$  até cerca de  $400^{\circ}\text{C}$ , o que torna o complexo siderúrgico nuclear a aplicação mais promissora para o calor de processo do reator a alta temperatura refrigerado a gás HTGR.

No caso do Brasil, a disponibilidade de gás natural é muito limitada e a maior parte da nafta teria que ser produzida a partir do óleo importado. A solução lógica, a médio prazo, para a produção de aço pela redução direta do minério de ferro é portanto recorrer às jazidas de que temos relativa abundância: o carvão e xisto betuminoso.

Considerando o xisto, parece evidente que o processo de extração por hidrogaseificação é o mais adequado para o fornecimento de matéria-prima de redutores por produzir diretamente uma mistura de gases já próxima em termos de hidrocarbonetos e eventualmente  $\text{CO}$  extraídos do xisto (se comparado com o processo de pirólise) utilizando o calor nuclear como fonte auxiliar de energia. A desvantagem reside na necessidade de desenvolvimento de um processo industrial de hidrogaseificação que inexiste atualmente. A exploração produziria primariamente gás combustível do qual parte é reformado para a redução direta, e parte é destinado ao consumo geral como combustível (na qualidade de "pipe line gas").

Em outro trabalho<sup>(3)</sup>, foi exposto quais devem ser os maiores problemas de engenharia no desenvolvimento da reforma de hidrocarbonetos leves e redução direta com a utilização de calor nuclear. Queremos aqui apenas lembrar que o principal problema consiste no projeto de um trocador de calor de processo de alta temperatura. Os materiais atualmente produzidos, à base de  $\text{Ni-Cr}$  devem resistir até  $780^{\circ}\text{C}$ . Algumas superligas de produção como Udimet 700, René 41 e TD n-quel poderiam permitir temperaturas de até  $1130^{\circ}\text{C}$ , o que seria suficiente para todas as condições de operação especificáveis na reforma e no reaquecimento do gás redutor. O aperfeiçoamento destes materiais e de outros ainda mais refratários será fundamental para o futuro da siderurgia e, numa etapa mais avançada, no estabelecimento de um sistema energético baseado no uso de hidrogênio proveniente da dissociação<sup>(7)</sup>.

Enquanto isso, as temperaturas de operação para a hidrogaseificação do xisto são bem mais baixas, o que permite prever que não haverá dificuldades para o desenvolvimento de trocadores de calor adequados.

### 3.2 PRODUÇÃO EM LARGA ESCALA DE INSUMOS BASICOS

Foi citado de passagem no paragrafo anterior, a produção de hidrogênio. Há fortes indícios de que o hidrogênio poderá, nas décadas por vir, substituir os combustíveis atuais para o armazenamento e distribuição de energia, partindo da dissociação da água, realizada com o auxílio de calor de processo nuclear. Os mesmos processos usados para produzir gás redutor em complexos industriais, a partir de hidrocarbonetos leves, do xisto betuminoso ou do carvão podem ser usados para a produção de hidrogênio, desde que se assegure a presença de etapas para a reação de troca ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) e lavagem de  $\text{CO}_2$ . Evidentemente, se atingiria uma utilização plena do HTGR, foco de um complexo formando um sistema dual que produziria energia elétrica para o sistema público e hidrogênio.

A produção de óleo, ou de uma mistura de óleo e gás, por um processo com condições de temperatura iguais ao do Texaco, também exigiria, um sistema dual para uma ótima eficiência econômica.

### REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- 1 ALLRED, V. D. Kinetics of oil shale pyrolysis. Chem Engng Prog., New York, 62(8): 55-60, 1966
- 2 BALCOMB, J. D. & BOOTH, L. A. High temperature nuclear reactors as an energy source for hydrogen production. Los Alamos, Los Alamos Scientific Laboratory, 1974, (LA UR 74 213) (Microficha)
- 3 SCARPINELLA, C. A. & HUKAI, R. Aplicação da energia nuclear na siderurgia e utilização do xisto como fonte de redutores. São Paulo, Instituto de Energia Atomica, 1974 (IEA 335)
- 4 SCHILINGER, W. G. & JESSE, D. R. Hot hydrogen removes oil from oil shales. Chem. Engng News, Easton, Pa. 44 Pa. 79-80, Sep. 29
- 5 SCHULTZ, E. B. & LINDEN, H. R. Production of pipeline gas by hydrogenolysis. Ind Engng Chem., Easton, Pa., 15 (4): 573-6, 1959
- 6 SHALE oil - the problems and prospects. Oil Gas J. Tulsa, Okla., 62(10): 65-80, 1964
- 7 TSAROS, C. L. & FELDKIRCHNER, H. L. Production of high Btu gas. Chem. Engng Prog., New York, 62(8): 49-54, 1966

