

CARACTERIZAÇÃO DA FRAÇÃO LEVE DO ALCATRÃO DE HULHA OBTIDO DA GASEIFICAÇÃO DO CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA/RS

Priscila RIBEIRO¹; Iris RAUPP¹; Fernando SÁ¹; Ana Rosa MUNIZ¹; Rodolfo RODRIGUES¹

¹Univerdade Federal do Pampa - UNIPAMPA, pri.baruffi@gmail.com

RESUMO

A gaseificação é uma rota eficiente para exploração do carvão mineral, devido à obtenção do syngas, principal produto usado como matéria-prima para diversas aplicações industriais, além de coproduto líquido e sólido. O objetivo de estudo deste trabalho é caracterizar a fração leve do líquido denominado alcatrão de hulha, obtido a partir do processo de condensação do syngas, produzido na gaseificação do carvão mineral de Candiota-RS. O alcatrão de hulha é um líquido de cor escura que apresenta forte odor. A obtenção desse produto foi conduzida em planta piloto de gaseificação em leito fluidizado borbulhante, composto de silo de alimentação de carvão com sistema de transporte por rosca sem fim, reator tubular, com duas zonas: plenum e freeboard, ciclone para a separação de sólidos e uma série de dois condensadores e uma centrífuga, para a separação de líquido, além de um tanque pulmão de armazenagem de syngas, chaminé e flaire. Inicialmente, o reator é alimentado com areia de quartzo 40/50 e carvão pulverizado na proporção de 3:1. No primeiro estágio da reação, ar é alimentado na base do plenum à uma vazão de 9 Nm³/h e na região do freeboard na vazão de 2,5 Nm³/h. O reator é aquecido por resistência elétrica até 350 °C e após é desligada a resistência e ligado o sistema de alimentação de carvão com velocidade constante e frequência controlada em 10 Hz, até atingir o estado estacionário na temperatura de 780 °C. O processo é controlado por perfis de pressão e temperatura, obtidos *on line*, via *software*. A separação líquido-gás é feita por meio de dois condensadores resfriados a água e uma centrífuga, onde o alcatrão é coletado pelo fundo, filtrado em papel micropore® e congelado. Nas condições estudadas o produto obtido foi um óleo leve composto prioritariamente de água, benzeno e fenol.

Palavras-chave: Carvão Mineral. Alcatrão de Hulha. Gaseificação.

ABSTRACT

Gasification is an efficient route for the exploration of mineral coal, due to the obtaining of syngas, the main product used as raw material for several industrial applications, in addition to liquid and solid co-product. The objective of this work is characterize a liquid called coal tar, obtained from the syngas condensation process, produced in the gasification of Candiota-RS mineral coal. Coal tar is a dark colored liquid that has a strong odor. This product was obtained in a pilot plant of gasification in a bubbling fluidized bed, composed of a coal feed silo with a screw conveyor system, a tubular reactor, with two zones: plenum and freeboard, cyclone for the separation of solids and a series of two condensers and a centrifuge, for the separation of liquid, beyond a lung storage tank to storage the syngas, chimney and flaire. Initially, the reactor is fed with 40/50 quartz sand and pulverized charcoal in the proportion of 3:1. In the first stage of the reaction, air is fed at the plenum base with a flow rate of 9 Nm³ / h and in the freeboard region with a flow rate of 2.5 Nm³ / h. The reactor is heated by electric resistance up to 350 ° C and after the resistance is turned off and the coal feed system is switched on at a constant speed and at a controlled frequency in 10 Hz until it reaches steady state in the temperature of 780 °C. The process is controlled by pressure and temperature profiles, obtained online, via software. The liquid-gas separation is made by means of two water-cooled condensers and a centrifuge, where the tar is collected from the bottom, filtered on micropore® paper and frozen. Under the conditions studied the product obtained was a light oil composed mainly of water, benzene and phenol.

Key-Words: Mineral coal. Coal Tar. Gasification.

1 INTRODUÇÃO

O processo de combustão, amplamente utilizado quando o assunto é carvão mineral, gera produtos voláteis e óleos pirolíticos nocivos, além de

uma grande quantidade de alcatrão e altas emissões de gás carbônico. Com intuito de mitigar esses resíduos, o processo de gaseificação surge como sendo protagonista por ser limpo e versátil. O termo gaseificação tem por definição a reação de um

combustível sólido com o vapor d'água ou dióxido de carbono, submetido à alta temperatura e obtendo-se um produto gasoso denominado gás de síntese ou syngas, que destina-se a geração de energia ou serve como matéria-prima para outro processo. Essa alternativa reduz os impactos ambientais e aumenta a eficiência energética do carvão distinguindo-se de outras rotas, pelo desenvolvimento e uso de tecnologias que visam diminuir emissão de poluentes sem comprometer a eficiência térmica do processo (PELLEGRINO, 2006; NUNES, 2012).

Do volume de reservas de carvão mineral brasileiras, o Rio Grande do Sul possui a parte mais significativa do minério, somente a Jazida de Candiota (RS) possui 38% de todo o carvão nacional, da qual a Companhia Riograndesde de Mineração (CRM), com localização no município de Candiota, detém o maior potencial energético do país. Sendo explorada desde 1961, apresenta reservas de 1 bilhão de toneladas, com profundidade de até 50 m, podendo ser minerada a céu aberto e com o objetivo principal de produzir carvão para a Eletrobrás CGTEE, Usina Termelétrica Presidente Médici (CRM, 2016).

O processo de gaseificação gera gases combustíveis como monóxido de carbono (CO), hidrogênio (H₂) e, dependendo da rota utilizada, o metano (CH₄). Termelétricas utilizam a queima do carvão, causadora de graves impactos sócio-ambientais, em face da emissão do material particulado e de gases poluentes como dióxido de enxofre (SO₂) e os óxidos de nitrogênio (NO_x). A gaseificação é vantajosa quanto à permanência das cinzas residuais no gaseificador, ocasionando a diminuição das emissões atmosféricas e obtendo-se um combustível produzido mais limpo. Da mesma forma, associada a catalisadores, aumenta a produção de hidrogênio e monóxido de carbono e

diminui a produção de dióxido de carbono (NASCIMENTO, 2014).

Gaseificadores de leito fluidizado possuem como vantagem o fornecimento de uma distribuição uniforme de temperatura, além de bom contato entre sólido e gás. Este tipo de reator comumente utiliza um leito de areia com granulometria média de 250 µm, que tem por finalidade a troca de calor entre as partículas, intensificando a eficiência do processo. A faixa de operação deste reator é de 700 a 900 °C (BELGIORNO et al., 2003).

O Centro de Pesquisas em Energia Holandês, produziu um relatório, juntamente com institutos de pesquisas e universidades, sobre formação de alcatrão de carvão e biomassa, provenientes de pirólise e gaseificação, desenvolvendo um sistema de classificação para alcatrões, como sendo: primários, secundários e terciários. Alcatrões primários referem-se ao composto originário de reações primárias dos processos, essas reações são aquelas em que ocorrem a decomposição dos compostos originando óleo de pirólise ou bio-óleo. Já o termo secundário são todos os alcatrões que não são os primários e que originam de reações secundárias, que são definidas como as reações continuadas do alcatrão primário e podem produzir, também, alcatrões terciários. E os terciários, estudados por Evans e Milne (1997), são os que não se enquadram em nenhuma das categorias anteriores. Os estudiosos holandeses definem a composição de cada tipo de alcatrão, como sendo (ZWART e VREUGDENHIL, 2009).

Alcatrões Primários: caracterizados por compostos derivados de celulose, lignina, hidroxiacetaldeído, furfural e metóxifenol.

Alcatrões Secundários: produtos caracterizados por conter fenol e olefinas.

Alcatrões Terciários: caracterizados por possuir compostos aromáticos com oxigênio substituído. Eles são divididos em produtos terciários alcalinizados, produtos terciários condensados, ou seja, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos como benzeno, naftaleno, acenafitileno, antraceno, fenantreno e pireno.

O alcatrão formado é um líquido, geralmente, viscoso de cor variando do castanho ao preto, pode apresentar odor amoniacal derivado das bases piridínicas presentes em sua composição. O alcatrão destilado a temperaturas elevadas é mais rico em hidrocarbonetos aromáticos do que parafínicos, devido ao fato de ter maior relação C/H e menor porcentagem de fenóis. Na prática obtém-se os destilados crus e outros produtos são derivados a partir deles. Os rendimentos variam com condições diferentes e carvões diferentes dependentes da avaliação mineral de onde o carvão é originário, bem como o processo de formação do alcatrão. Benzeno bruto e tolueno podem representar 1,0% e outros óleos leves 0,7%, já o fenol representa 0,3% do alcatrão. Óleos médios, geralmente obtidos nas frações pertencentes à temperatura na faixa de 250°C a 300°C, podem conter fenol, naftaleno e cresóis (SHREVE e BRINK, 1980; SUN et al., 2015).

O carvão mineral consiste em uma rede de hidrocarbonetos aromáticos e alifáticos, além de compostos funcionalizados contendo oxigênio, como álcoois, fenóis, compostos carbonílicos e carboxílicos, que interferem em suas propriedades físicas além de afetar a pirólise e combustão do carvão, e na gaseificação possibilitando a formação de mais de 348 tipos de compostos no alcatrão. Dentre estes compostos têm-se: benzeno, tolueno, xileno e antraceno, além de fenol, cresol, xilenol, piridina e indol, que são aplicados como matéria-prima ou material intermediário em várias indústrias químicas, como anti-oxidantes, anti-sépticos,

resinas, tintas, cosmetologia e medicina (FARDHYANTI et al., 2011; SUN et al., 2015, BHOI; BANERJEE e MOHANTY, 2016).

Considerando o processo de gaseificação promissor, de acordo com a realidade nacional, é relevante um estudo com resultados práticos do ponto de vista ambiental e econômico. Dentro desse contexto, o presente trabalho mostra as características principais do processo de gaseificação em leito fluidizado, que ocorre no Laboratório de Energia e Carboquímica da Universidade Federal do Pampa, no campus de Bagé/RS. Também são apresentadas algumas análises de caracterização química realizadas com a fração mais leve do coproduto líquido gerado neste processo, por meio de cromatografia gasosa com detector de ionização de chama.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

O reator, do qual o processo é o objeto de estudo deste trabalho, é um reator de duplo estágio com leito fluidizado borbulhante e capacidade para 5 kg/h, onde, o oxigênio do ar, e o vapor d'água, mantém o carvão em fluidização. O combustível pode ser utilizado na faixa de 0,5 a 5 mm, e admite o tempo de residência no reator no intervalo de 15 a 60 min. Também, as vazões de ar, carvão e água são variáveis de processo (BIOWARE, 2016).

O reator da planta piloto de gaseificação é tubular, com duas zonas: plenum e freeboard. O gás na saída do reator é encaminhado para um ciclone, para a separação de sólidos, seguindo para uma série de dois condensadores e uma centrífuga, para a separação de líquido, além de um tanque pulmão de armazenagem de syngas, chaminé e flare. Inicialmente, o reator é alimentado, no modo batelada, com areia de quartzo 40/50 e carvão na granulometria média de 0,5 mm, na proporção de 3:1. No primeiro estágio da reação, ar é alimentado na

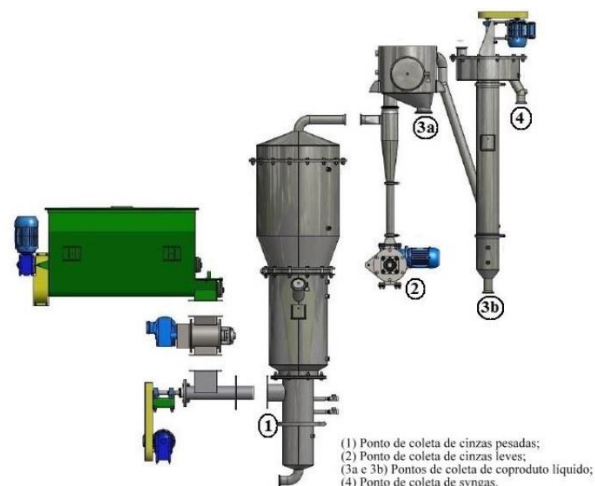
base do plenum à uma vazão de 9 Nm³/h e na região do freeboard na vazão de 2,5 Nm³/h. O reator é aquecido por resistência elétrica até 350 °C e após é desligada a resistência e ligado o sistema de alimentação de carvão com velocidade constante e frequência controlada em 10 Hz, equivalente à 3,5 kg/h, até atingir o estado estacionário na temperatura de 780 °C. Nessa condição de alimentação, tem-se 40% do oxigênio estequiométrico. O processo é controlado por perfis de pressão e temperatura, obtidos *on line*, via *software*. A separação líquido-gás é feita por meio de dois condensadores resfriados a água e uma centrífuga.

O ar atmosférico, proveniente de um compressor, com vazão controlada, entra no reator pelo fundo e fluidiza um leito de areia, usado como agente de fluidização, previamente alimentado no reator; o carvão, armazenado em um silo, munido de parafuso transportador, com velocidade regulável, alimenta uma válvula rotativa e é dirigido para uma rosca transportadora sem fim que alimenta continuamente o carvão no reator, em regime de fluxo co-corrente.

O processo de reação inicia-se numa região inferior mais quente, aquecida inicialmente por resistência elétrica (ponto 1 da Figura 1), onde formam-se as cinzas pesadas, que contém areia e carvão, eventualmente arrastados para o tambor de armazenagem de cinzas pesadas, mostrado no ponto 1 da Figura 1. Além das cinzas pesadas, na etapa de devolatilização do carvão, formam-se os compostos voláteis e o *char* (carvão enriquecido em carbono); Na região de *freeboard*, o *char* formado entra em contato com o vapor d'água e as reações de gaseificação iniciam-se formando o gás de síntese e as cinzas leves. Essa mistura passa através de um ciclone e as cinzas leves são separadas em um tambor de armazenamento, localizado no ponto 2 da Figura 1. Em seguida, a mistura livre de sólidos,

passa por uma série de 2 condensadores e 1 centrífuga para separação do coproduto líquido, denominado neste trabalho de alcatrão de hulha. O ponto 3a é a saída para uma série de dois condensadores, por onde é coletado o coproduto líquido ou alcatrão. Em 3b existe uma centrífuga para separar mais algum líquido do gás de síntese, se houver. O gás de síntese livre de sólidos e líquido é coletado no ponto 4 e direcionado para um tanque pulmão e em seguida para uma chaminé, onde o excesso de gás é queimado em um *flare* localizado na extremidade da chaminé.

Figura 1 – Esquema simplificado do gaseificador com pontos de coleta de coprodutos identificados.



Fonte: AUTORES (2017).

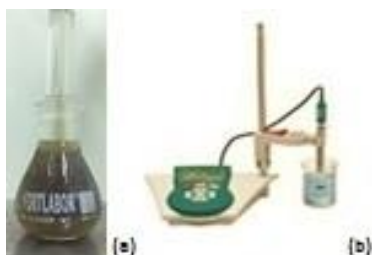
Para realização de análises físicas, primeiramente fez-se a coleta do coproduto líquido, sendo este coletado das válvulas de coleta do gaseificador, na temperatura de 780°C. O alcatrão de hulha apresentou duas frações, uma superior aquosa e uma inferior, mais densa, chamada de coque, semelhante ao carvão original. Essa mistura foi filtrada em papel micropore e realizou-se as análises de massa específica, pH e cromatografia gasosa.

2.1 Massa Específica

A análise para obtenção da massa específica real do alcatrão, foi feita por picnometria líquida, em picnômetro de 10 mL. Primeiramente, o picnômetro

foi calibrado com água, à temperatura ambiente de 25°C. Após a calibração, em balança analítica, pesou-se cinco vezes o picnômetro: vazio e com volume específico de alcatrão. A Figura 1 representa o picnômetro utilizado na análise em (a), com o alcatrão adicionado em seu interior.

Figura 2 - Picnômetro em (a) e Medidor de pH em (b).



Fonte: AUTORES (2017).

2.2 pH

A análise de potencial hidrogeniônico do alcatrão foi realizada conforme metodologias descritas em ASTM 4980-89 (1998) e Ferret (2004). Uma alíquota de 50 ml de alcatrão foi inserida em um béquer e foram realizadas medições de pH em quintuplicata. O equipamento usado para medição do pH é da marca Metrohm, modelo 827 e está disposto na Figura 2, item (b), sendo o mesmo usado para medição do pH das cinzas.

2.1 Cromatografia Gasosa

O alcatrão de hulha foi passado em filtro micropore e em seguida injetado em cromatógrafo gasoso, marca Shimadzu, usando um detector de ionização de chama e coluna Rtx-05 da marca Supelco. O método de análise foi o mesmo utilizado por Nguyen et al. (2015). A Figura 3 representa o equipamento usado na análise química do alcatrão.

Figura 3 - Cromatógrafo usado para a análise química.



Fonte: AUTORES (2017).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Massa Específica

A massa específica (MA) obtida para o alcatrão de carvão foi de $1,026 \text{ g/cm}^3 \pm 0,0002$ submetida a temperatura ambiente de 23°C. Pan et al. (2012) encontraram em análise de caracterização do produto líquido referente à gaseificação de carvão mineral, valor de $0,9689 \text{ g/cm}^3$ (20°C) para a massa específica. O alcatrão de baixa temperatura, analisado pelos autores, era um líquido de baixa viscosidade, com alta quantidade de nafta leve e, o consideraram como semelhante ao petróleo bruto. SUN et al., (2014) caracterizaram o alcatrão de carvão de baixa temperatura derivado de Shanbei (China) e o compararam com petróleo. O alcatrão usado neste estudo era proveniente de um processo de pirólise a baixa temperatura, em torno de 800 °C, e o estudo comprovou que, em comparação com o petróleo bruto convencional, o alcatrão possui desempenhos inferiores como maior massa específica e maior teor de oxigênio. Já Wang et al. (2016), encontraram valor de $1,0752 \text{ g/cm}^3$ para o alcatrão de carvão de média e baixa temperatura, obtido a partir de processo de carbonização de carvão industrial na faixa de temperatura de 600 a 800 °C, originário de Shenmu (China). A Tabela 1 relaciona o valor encontrado para a análise de massa específica do alcatrão da gaseificação do carvão mineral de Candiota em comparação com os alcatrões provenientes de outros tipos de carvão.

Tabela 1 - Valores relacionados para análise de massa específica do alcatrão da gaseificação.

MA (g/cm ³)	Obtida	PAN et al., (2012)	Sun et al. (2015)	Wang et al. (2016)
Alcatrão	$1,026 \pm 0,0002$	0,9689	1,092	1,0752

Fonte: AUTORES (2017).

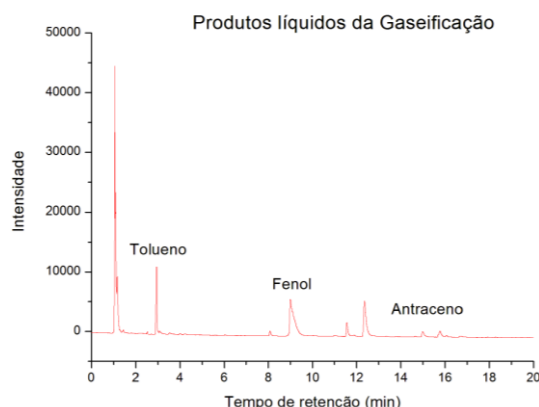
A partir da análise observa-se que o valor encontrado para a massa específica do alcatrão da gaseificação do carvão de Candiota é menor, em comparação com os outros referenciados. Essa diminuição pode ter relação com a composição química do carvão brasileiro, visto que os outros em questão são chineses e as jazidas possuem composição mineralógicas diferentes. Também, o processo de gaseificação gaúcho é diferente podendo influenciar na composição do alcatrão e suas reações de formação estarem submetidas a um

processo com variáveis diferentes. Silva (2014), define os alcatrões de carvão como sendo de baixa solubilidade em água e de difícil degradação, fato não observado no alcatrão estudado neste trabalho. O alcatrão de gaseificação não é um composto oleoso e é totalmente miscível em água, facilitando assim, a extração de compostos presentes neste coproduto líquido.

3.2 pH e Cromatografia Gasosa

O valor de pH obtido para o coproduto líquido da gaseificação do carvão mineral foi de $2,56 \pm 0,003$, em temperatura ambiente de 23°C e utilizando água como solvente, levando-se em consideração, também a sua total solubilidade em água. A literatura não reporta análises de pH deste coproduto, especialmente decorrente de gaseificação de carvão gaúcho, que é uma tecnologia nova para utilização deste minério. Porém, sabe-se, a partir da análise química, que o alcatrão possui concentração de fenol em água, e, de acordo com a classificação e produtos e subprodutos originários do carvão mineral, a presença de fenol, classifica o alcatrão como alcatrão ácido (SHREVE e BRINK, 1980), concordando com o resultado encontrado. A Figura 4 demonstra o cromatograma obtido a partir da análise química do alcatrão. De acordo com a classificação de ZWART e VREUGDENHIL, (2009) o alcatrão de hulha, provindo da gaseificação do carvão mineral de Candiota, pode ser classificado como terciário, porém, a grande presença de fenol o caracteriza como terciário mais leve, já que abrange parte do alcatrão secundário das características do alcatrão secundário.

Figura 4 – Cromatograma obtido a partir da cromatografia do alcatrão de hulha.



Fonte: AUTORES (2017).

O primeiro composto a ser identificado pela análise foi o tolueno, com tempo de retenção de 3 minutos. Em seguida, com tempo de retenção de 9 minutos, identificou-se o fenol por último o antraceno, com tempo de 16 minutos. De acordo com Silva (2014), a composição química do alcatrão é rica em compostos aromáticos, tais como fenóis e BTEX (benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos), além de hidrocarbonetos alifáticos e polares, comprovando-se essa composição com a análise cromatográfica. Também pode ser encontrado no alcatrão compostos valiosos para a indústria química, que podem ser isolados para obtenção de valor agregado. Os hidrocarbonetos aromáticos identificados no alcatrão de hulha podem ser matéria-prima para uma série de produtos bem como combustíveis, é possível, também a extração do fenol para produção de desinfetantes. Também, fenóis, naftalenos e antracenos, são amplamente utilizados pela indústria química como resinas, polímeros, com ampla aplicação na indústria cosmética (SILVA, 2014).

4 CONCLUSÕES

A massa específica do alcatrao de carvão foi de $1,026 \pm 0,0002 \text{ g/cm}^3$ e o valor de pH obtido foi de $2,56 \pm 0,003$. Enfim, a partir das análises realizadas observa-se que o processo de gaseificação, além de ser mais eficiente que a combustão para o tipo de

carvão gaúcho, é uma alternativa de mitigação de impactos ambientais com grande potencial de emprego na região. Ademais, o alcatrão de hulha mais leve, composto especialmente de tolueno, fenol e antraceno pode ser aproveitado como matéria-prima para desenvolvimento de outros produtos.

4. REFERÊNCIAS

- ASTM D 4980-89: **Standard test methods for screening of pH in waste**. In: _____. 1998 annual book of ASTM standards. Wst conshohocken, PA, 1998. v. 11.01, p. 94-96.
- BELGIORNO, V. et al. Energy from gasification of solid wastes. **Waste Management**, n.23, p. 1-15, 2003.
- BIOWARE. Desenvolvedor de tecnologia de energia e meio ambiente LTDA. **Esquema de sensores de planta de gaseificação**. Campinas: Empresa desenvolvedora de tecnologias de transformação, 2016.
- BHOI S.; BANERJEE B.; MOHANTY M., Beneficiation of Indian coals using Ionic Liquids. **Fuel Processing Technology**. N.151,p. 1-10, 2016.
- CRM. Companhia Riograndense de Mineração. **Carvão Mineral**. Disponível em: <<http://www.crm.rs.gov.br/>> Acesso em: 20/04/2016.
- EVANS, R.J; MILNE, T.A. Chemistry of tar formation and maturation in the thermochemical conversion of biomass. In: Developments in thermochemical biomass conversion, Vol 2, Eds. A.V.Bridgwater and D.G.B.Boocock, pp. 803-816, **Blackie Academic & Professional**, London, 1997.
- FARDHYANTI,D.S; at al. CHARACTERIZATION OF THE INDONESIAN COAL TAR. Proceedings of 18th regional symposium on Chemical Engineering. 8p, 2011.
- FERRET, L. S. **Zeólitas de cinzas de carvão: síntese e uso**. 12 p. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2004.
- NASCIMENTO, Felipe S. **Desenvolvimento de protótipo de gaseificador de resíduos combustíveis em leito horizontal**. 103 p. São Carlos: Universidade de São Paulo, 2014.
- NUNES, Keila G.P. **Determinação dos parâmetros cinéticos da reação de oxidação de carvão mineral**. 93 p. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- NGUYEN, M.; BERNDT, C.; REICHEL, D.; Krzack, S.; MEYER, B. Pyrolysis behaviour study of a tar- and sulphur-rich brown coal and GC-FID/MS analysis of its tar. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**. V. 115, p. 194–202, 2015.
- PAN, N. et al. Characterization of middle-temperature gasification coal tar. Part 1: Bulk properties and molecular compositions of distillates and basic fractions. **Energy and Fuels**, v. 26, n. 9, p. 5719–5728, 2012.
- PELLEGRINO, Roberto. **Gaseificação de Carvão Mineral com Adição de Vapor e Remoção de H₂S, em Leito Fluidizado**. 146 p. Campinas: Universidade Estadual de Campinas, 2006.
- SHREVE, R.N; BRINK Jr, J.A. - **Indústrias de Processos Químicos** - 4ª ed. Guanabara Koogan, S.A. Rio de Janeiro, 1980.
- SILVA, J. M. **Determinação de compostos nitrogenados aromáticos em alcatrão de carvão através da cromatografia gasosa bidimensional abrangente acoplada à espectrometria de massas**. 157 p. Porto Alegre: Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- SUN, Z. H. et al. Characterization of asphaltene isolated from low-temperature coal tar. **Fuel Processing Technology**, p. 6–11, 2014.
- WANG, R. et al. Pilot-plant study of upgrading of medium and low-temperature coal tar to clean liquid fuels. **Fuel Processing Technology**, p. 1–7, 2016.
- ZWART, R. W. R.; VREUGDENHIL, B. J. **Tar formation in pyrolysis and gasification**. n. June, p. 37, 2009.