

HIDROPIRÓLISE DO CARVÃO MINERAL DA JAZIDA DE CANDIOTA/RS

**Rômulo RIBEIRO¹; Fernanda GUTERRES²; Ricardo NASCIMENTO³; Vinícius FERREIRA⁴;
Rodolfo RODRIGUES⁵; Ana Rosa MUNIZ⁶**

¹UNIPAMPA, romulob.ribeiro@yahoo.com.br; ²UNIPAMPA, fernanda_guterres@hotmail.com; ³UNIPAMPA, ricardobsnascimento@gmail.com; ⁴UNIPAMPA, viniciusferreirajr@gmail.com; ⁵UNIPAMPA, rodolfo@unipampa.edu.br; ⁶UNIPAMPA, anamuniz@unipampa.edu.br

RESUMO

O carvão mineral é o mais abundante recurso energético não renovável e a mais importante reserva energética do planeta. É um combustível sólido, composto por mais de 50% (b.s) em massa de matéria carbonácea. O Rio Grande do Sul possui cerca de 89% da reserva de carvão nacional, sendo que, somente no município de Candiota estão localizados 38% deste recurso. A principal utilização do carvão mineral é para geração de energia elétrica, contudo, devido ao baixo poder calorífico do carvão dessa região (3.330 kcal/kg), estudos são necessários para melhor aproveitamento dessa matéria prima, sendo a hidropirólise uma alternativa. Essa técnica consiste na decomposição térmica, mediante aquecimento do carvão juntamente com um solvente, em um recipiente fechado, sob pressão e alta temperatura. Nessas condições o solvente auxilia na liquefação do carvão, bem como fornece hidrogênio para a reação promovendo o craqueamento das macromoléculas do carvão e a formação de hidrocarbonetos de menor peso molecular. Como produtos, obtém-se gases combustíveis, óleo de pirólise e char. Neste contexto, este trabalho tem por objetivo a realização de ensaios de hidropirólise do carvão da jazida de Candiota-RS, visando a geração de produtos líquidos de maior interesse comercial e industrial, bem como a identificação de compostos através de cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC-FID). Para isso, foram realizados experimentos utilizando um reator de alta pressão e temperatura, operando em modo batelada, utilizando-se água como solvente. Dessa forma, buscou-se produzir compostos mais atrativos química e economicamente, como hidrocarbonetos leves e pesados que possam ser usados na produção de combustíveis, polímeros e solventes orgânicos. Nos ensaios realizados, foi encontrado no óleo de pirólise quantidades significativas de fenol e antraceno, além de outros hidrocarbonetos em menores concentrações.

Palavras-chave: Hidropirólise. Carvão mineral. Piro-óleo. GC-FID.

ABSTRACT

Coal is the most abundant non-renewable energy resource and the most important energy reserve on the planet. It is a solid fuel, composed of more than 50% (d.b.) in mass of carbonaceous matter. Rio Grande do Sul holds about 89% of the national coal reserve, with 38% of all this resource located in the municipality of Candiota. The main use of coal is to generate electricity, however, due to the low calorific value of the coal in this region (3,330 kcal / kg), studies are necessary to make better use of this raw material, hydropyrolysis being an alternative. This technique consists of the thermal decomposition, by heating the coal together with a solvent, in an enclosed container, under pressure and high temperature. Under these conditions the solvent helps in the liquefaction of the coal, as well as provides hydrogen for the reaction promoting the cracking of the coal macromolecules and the formation of hydrocarbons of lower molecular weight. As products, are obtained combustible gases, pyrolysis oil and char. In this context, this work has the objective of conducting hydropyrolysis tests with the coal from the Candiota-RS deposit, aiming at the generation of liquid products of major commercial and industrial interest, as well as the identification of compounds through gas chromatography with flame ionization detector (GC-FID). For this, experiments were carried out using a high pressure and temperature reactor, operating in batch mode, using water as solvent. In this way, it is sought to produce compounds that are more attractive chemically and economically, such as light and heavy hydrocarbons that can be used in the production of fuels, polymers and organic solvents. In the tests, significant amounts of phenol and anthracene were found in the pyrolysis oil, in addition to other hydrocarbons in lower concentrations.

Key-Words: Hydropyrolysis. Coal. Pyro-oil. GC-FID.

1 INTRODUÇÃO

1.1 CARVÃO MINERAL

O carvão mineral é formado a partir da decomposição de matérias orgânicas depositadas em bacias sedimentares. Com o passar do tempo e, por ação da pressão e temperatura, o teor de carbono e aromáticos presentes nesses resíduos aumentam gradativamente com a eliminação de material volátil. (BARBOSA, 2011; RIEGEL e KENT, 2007; PERRY et al., 2008; SPEIGHT, 2008).

Estima-se que o Brasil possua reservas totalizando 6,6 bilhões de toneladas, contudo, esta quantia equivale somente a 0,7% da reserva mundial (BP, 2016). As maiores reservas brasileiras encontram-se no Rio Grande do Sul, o qual possui 89% do carvão nacional. Sendo que somente no município de Candiota - RS estão 39% desse carvão (ANEEL, 2002).

O minério da jazida de Candiota é atualmente explorado com o único objetivo de geração de energia termoeletrônica. Stüffert (1997) classificou este carvão como betuminoso de alto volátil, considerando também em seus estudos, que é um carvão não coqueificável, com teor de cinzas médio próximo de 52%, teor de enxofre inferior a 2% e poder calorífico superior, em base seca, próximo de 3.300 kcal/kg, com pequenas alterações de valores observadas em todos os blocos analisados.

Este carvão, por apresentar alto teor de cinzas e presença de enxofre, não é indicado para a queima direta, pois apresenta baixo poder calorífico. Mas, pela sua abundância na região, ainda continua sendo explorado basicamente para a queima. Este fato impulsiona novos estudos em tecnologias para melhor exploração do carvão mineral da região Sul.

1.2 PROCESSOS DE CONVERSÃO TÉRMICA DO CARVÃO

Existem basicamente dois ramos tecnológicos de conversão termoquímica de carvão para obtenção de produtos, a gaseificação e a liquefação. A gaseificação é a conversão termoquímica de materiais carbonosos com agentes de gaseificações em altas temperaturas, dando origem a um gás combustível sintético (gás de síntese), o qual pode ser empregado na cogeração de energia elétrica e processos industriais, como nas sínteses de produtos químicos. A liquefação, utiliza-se de processos pirolíticos (pirólise e hidropirólise) para a

transformação do carvão em combustível líquido. A pirólise consiste na dessorção do material volátil do carvão, na ausência de oxigênio, obtendo um resíduo sólido rico em carbono conhecido como coque. Normalmente, a pirólise tem por objetivo a formação de coque metalúrgico e, suas frações líquidas e gasosas são consideradas produtos secundários.

A hidropirólise, objeto de estudo deste trabalho, é um processo de decomposição térmica na presença de água em um sistema fechado. Dessa forma, o solvente sob pressão, auxilia no craqueamento térmico das macromoléculas do carvão, aumentando a produção de gases e líquidos de baixo peso molecular (PERRY, 2008; REYES et al., 2012). Este processo, consiste na degradação térmica de matéria orgânica na ausência parcial ou total de oxigênio, com adição de solvente a fim de gerar produtos sólidos, líquidos e gasosos com propriedades diferentes da matéria-prima. A hidropirólise compreende uma série de reações químicas e processos físicos, que ocorrem em pressões de até 2.500 psi e temperaturas entre 250 e 550°C (LIANG et al., 2014). O objetivo principal desta, é gerar produtos com uma razão de hidrogênio-carbono maior do que a encontrada no carvão, e tem por objetivo secundário a remoção de impurezas como enxofre, nitrogênio e oxigênio (RIEGEL e KENT, 2007).

Segundo Clifford e Song (2011) a classificação de carvão influencia a qualidade dos produtos. Os tipos antracitos apresentam dificuldades na liquefação, e por serem carvões com alto poder calorífico e baixos teores de enxofre, não apresentam um motivo econômico para a liquefação. Os linhitos, por apresentarem teores altos de voláteis e umidade, se decompõem rapidamente em condições mais brandas de operação e podem ser liquefeitos mais facilmente, porém, formam muitos gases e o rendimento de destilados condensáveis é baixo. Ademais, os carvões sub-betuminosos e betuminosos são os mais adequados para a liquefação direta pois são mais estáveis à temperatura e ao solvente.

A distribuição e o rendimento dos produtos da pirólise podem ser modificados conforme a alteração de parâmetros de operação, como taxa de aquecimento, temperatura de reação, pressão, atmosfera de reação, tamanho de partículas e a classificação do carvão (SPEIGHT, 2008; LI et al., 2011). Os autores ressaltam um aumento na produção de gases combustíveis com o aumento da

pressão e temperatura, com a presença de hidrogênio na atmosfera de reação e com partículas menores de carvão. Em temperaturas e pressões de hidrogênio maiores, a formação de moléculas orgânicas menores é favorecida (YAN *et al.*, 2014). Ainda conforme Yan *et al.* (2014), o aumento da temperatura auxilia na decomposição das macromoléculas do carvão e, o hidrogênio promove a estabilização dos fragmentos formados, contanto que haja hidrogênio suficiente no solvente ou na atmosfera de reação.

A técnica hidrotérmica, permite simular as condições nas quais ocorrem as transformações naturais de geração e extração de produtos (líquidos e gasosos) de rochas carbonáceas, com a vantagem da obtenção de produtos em uma escala de tempo não geológica. A adição de água como solvente, no processo de pirólise, proporciona pressão ao meio reacional devido a vaporização de parte da água em sistema fechado, e ao mesmo tempo promove um meio quimicamente ativo, pois fornece hidrogênio à reação.

1.3 OBJETIVO

Este trabalho tem por objetivo realizar a hidropirólise do carvão mineral da jazida de Candiota e verificar a composição dos produtos líquidos dos gases condensáveis do processo através de análise por cromatografia gasosa com detector de ionização por chama (GC-FID).

2 MATERIAL E MÉTODOS

Os testes de hidropirólise foram realizados em reator de alta pressão da marca Parr série 4575/4576 HP/HT Pressure Reactors do Laboratório de Energia e Carboquímica da Universidade Federal do Pampa. Este reator possui um vaso cilíndrico, com capacidade de 250 ml, e pode operar em condições máximas de temperatura e pressão de 500°C e 5000 psi, respectivamente. A temperatura do forno, o sistema de resfriamento do reator e agitação são controlados por controlador da marca Parr modelo 4848 Reactor Controller. O reator possui tubulação para coleta de gases. Os gases condensáveis passam por um trocador de calor onde são resfriados até a temperatura ambiente e, são armazenados em um vaso de coleta para retirada posterior. O reator está exposto na Figura 1.

Os ensaios foram realizados em batelada, nas condições de temperatura de 460°C, pressão de 1900 psi e agitação de 250 rpm, adaptando a metodologia de reação e análise em GC-FID desenvolvida por Nguyen *et al.* (2015)

Figura 1 - Reator de alta pressão e temperatura.



Fonte: Autores (2017).

Para as reações, carregou-se o vaso reacional com 80 g de água deionizada e 40 g de carvão pulverizado de diâmetro médio de 230 µm, proveniente da jazida de Candiota. A pressão inicial do sistema, foi regulada adicionando gás argônio até 1000 psi. Ajustou-se a temperatura no forno para 495 °C, obtendo-se uma temperatura no interior do reator de 460°C e pressão próxima de 1900 psi. Ao atingir a temperatura de reação, o reator permaneceu em operação por 4 h, e após esse período, resfriando até temperatura ambiente por 24 h. Em seguida, liberou-se o gás e coletou a amostra de líquido.

A amostra foi filtrada em filtro millipore e, em seguida, levada para análise em cromatógrafo gasoso GC-2014 da marca Shimadzu (Figura 2). O qual possui, coluna capilar RTX-5 de 15 m, recheio de sílica fundida e dimetil-difenil-polisiloxano, diâmetro de 0,25 mm ID, espessura de filme de 0,25 µm e detector de ionização por chama. A temperatura de injeção foi de 280°C, utilizando N₂ como gás de arraste com razão de *split* de 1:15. O perfil de temperatura da coluna, foi ajustado para permanecer inicialmente a 45°C por um período de 2 min. Em seguida, seguindo uma rampa de aquecimento, na qual, a temperatura foi elevada a uma taxa de 4°C/min até atingir 280°C, mantendo-a por mais 5 min, e assim, completando o tempo de análise de 65,75 min.

Figura 2 - Cromatógrafo gasoso GC-FID.



Fonte: Autores (2017).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

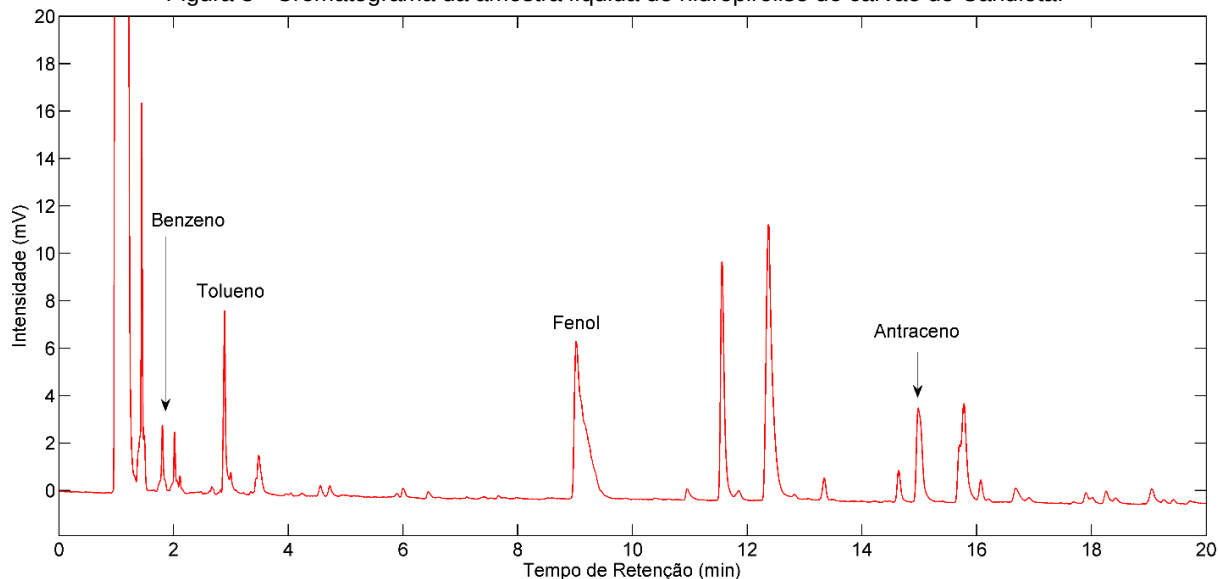
A partir das análises em GC-FID pode-se identificar 4 compostos presentes no óleo da hidropirólise, como mostra a Figura 3. Sendo estes o benzeno, tolueno, fenol e antraceno. Estes picos foram identificados através padrões externos. Os principais compostos foram observados no período de tempo até os 20 minutos de análise e portanto os 45 minutos restantes não estão mostrados na figura. Pode-se concluir que, uma vez que o tempo de retenção está relacionado com o tamanho molecular e com o ponto de ebulição dos compostos presentes, não são formados, em quantidades significativas, compostos de massas moleculares muito maiores as do antraceno. Nota-se também a existência de

picos intermediários entre os analitos conhecidos, isto pode ser explicado devido à natureza heterogênea do carvão e às dezenas de reações de hidropirólise ocorrendo dentro do reator. Segundo modelo proposto por Jüntgen (1983), em temperaturas na faixa de 120°C e 250°C, ocorre a destilação de alifáticos e aromáticos contidos na estrutura porosa do carvão, seguindo até 400°C na qual ocorre a degradação de macromoléculas de carvão produzindo aromáticos e gases como metano, etano e liberação de água. Por fim, em temperaturas até 600°C, ocorre a decomposição de compostos heterocíclicos. O autor também cita o papel do hidrogênio nas reações, aumentando a formação de metano e aromáticos devido ao craqueamento do carvão.

Nguyen *et al.* (2015) realizou a pirólise de linhtos, e identificaram 131 compostos diferentes. Os autores verificaram que em temperatura de 450°C a maior parte de alcatrão já havia sido formado. E o aumento da temperatura (para 600°C), promoveu uma maior conversão dos componentes de pesos moleculares maiores em moléculas menores, isso evidencia o fato da presença de antraceno e ausência de naftaleno nos ensaios realizados nesse trabalho, já que foi utilizada a temperatura de 460°C. Ademais, os autores identificaram o fenol como sendo o componente dominante na pirólise, assim como a produção de benzeno, tolueno, etil-benzeno e xileno.

Assim acredita-se que estes compostos não identificados nos ensaios possam ser cresóis e

Figura 3 - Cromatograma da amostra líquida de hidropirólise do carvão de Candiota.



Fonte: Autores (2017)

anéis aromáticos com substituições. Contudo, novas análises com maior precisão deverão ser realizadas para identificação destes compostos.

Com os produtos já identificados, verifica-se uma potencialidade de aplicação do carvão mineral de Candiota, uma vez que produtos como benzeno, tolueno, fenol e antraceno são amplamente utilizados na indústria petroquímica para obtenção dos mais diversos produtos químicos (como polímeros, resinas, pesticidas, fármacos, combustíveis, entre outros) (SPEIGHT, 2002).

4 CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos observa-se que o processo de hidropirólise, pode ser uma alternativa de utilização para o carvão de Candiota, visto a possibilidade de produção de insumos de alto valor comercial e industrial. A cromatografia gasosa se mostra eficiente para o presente caso, apresentando uma boa separação e definição gráfica dos compostos. Ademais, verifica-se a necessidade de estudos futuros, mais aprofundados sobre a viabilidade econômica do processo.

5 REFERÊNCIAS

ANEEL - AGÊNCIA NACIONAL DE ENERGIA ELÉTRICA. **Carvão mineral**. In: Atlas de Energia Elétrica do Brasil. 2002. Disponível em: www.aneel.gov.br/arquivos/pdf/atlas_par3_cap9.pdf >. Acesso em: 26 de agosto, 2016.

BARBOSA, R. F. Carvão mineral. **Balanço Mineral Brasileiro**, Porto Alegre, out. 2001. Disponível em: <<http://www.dnmp.gov.br/dnmp/paginas/balanco-mineral/arquivos/balanco-mineral-brasileiro-2001-carvao-mineral>>. Acesso em: 26 de agosto, 2016.

BP - BRITISH PETROLEUM. **BP Statistical Review of World Energy, June 2016**. Disponível em: <<http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Acesso em: nov. 2016.

CLIFFORD, C. B.; SONG, C. **Direct liquefaction (DCL) processes and technology for coal and biomass conversion**. Woodhead Publishing Series in Energy. v. 19, p. 105–154, 2011.

JÜNTGEN, H. Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolysis in relation to the chemical constitution of coal. **Fuel**, v. 63, n. 6, p. 731–737, 1984.

LI, X.; HU, H.; JIN, L.; HU, S.; WU, B. Approach for promoting liquid yield in direct liquefaction of Shenhua coal. **Fuel Processing Technology**, v. 89, n. 11, p. 1090–1095, 2008.

LIANG, M.; WANG, Z.; ZHENG, J.; et al. Hydrous pyrolysis of different kerogen types of source rock at high temperature-bulk results and biomarkers. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 125, p. 209–217, 2015.

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.

PERRY, R. H.; BENSCHOW, L. R.; BEIMESCH, W. E. **Perry's Chemical Engineers' Handbook**. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2008.

REYES, C. Y.; TRIGÜIS, J. A.; QUEIROZ, A. F. d. S. **Hidropirólise de Asfaltenos: Estudo e Caracterização Através de Fingerprint e Biomarcadores. Aplicação Em Asfaltos (Tars), Afloramentos E Óleos Degradados**. UFBA, Salvador, 2012.

RIEGEL, E. R.; KENT, J. A. **Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology**. 11. ed. Nova Iorque: Springer, 2007.

SPEIGHT, J. G. **Chemical Process and Design Handbook**. Nova Iorque: McGraw-Hill Handbooks, 2002.

SPEIGHT, J.G. **Handbook of Coal Analysis**. John Wiley & Sons. New Jersey: Series Editor, 2005.

SPEIGHT, J.G. **Synthetic fuel Handbook – Properties, Process and Performance**. McGraw-Hill Handbooks, 2008.

SÜFFERT, T. **Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina**. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. projeto nº 21, 1997.

YAN, J.; BAI, Z.; LI, W.; BAI, J. Direct liquefaction of a Chinese brown coal and CO₂ gasification of the residues. **Fuel**, v. 136, p. 280–286, 2014.