

# ANÁLISE DOS PRODUTOS GASOSOS DA HIDROPIRÓLISE DE CARVÃO MINERAL POR CROMATOGRAFIA GASOSA

R. B. RIBEIRO<sup>1</sup>, R. S. NASCIMENTO<sup>1</sup>, V. V. F. JÚNIOR<sup>1</sup>, F. P. GUTERRES<sup>1</sup> e  
A. R. C. MUNIZ<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal do Pampa, Departamento de Engenharia Química  
E-mail para contato: romulob.ribeiro@yahoo.com.br

**RESUMO** – O carvão é o mais abundante recurso energético não renovável e a mais importante reserva energética do planeta. As reservas mais significativas de carvão no Brasil são as da Bacia do Paraná, localizadas na região sul do país, onde 38% do carvão nacional está localizado na cidade de Candiota/RS. A principal utilização do carvão mineral é para geração de energia elétrica, porém, devido ao baixo poder calorífico do carvão dessa região, estudos são necessários para melhor aproveitamento dessa matéria prima, sendo uma das principais técnicas a hidropirólise. 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 ocorrem reações de craqueamento das macromoléculas do carvão e formação de hidrocarbonetos de menor peso molecular. Portanto este trabalho tem por objetivo a realização de ensaios de hidropirólise do carvão da jazida de Candiota-RS e identificação de compostos da fase gasosa através de GC-TCD. Para isso, foram realizados experimentos utilizando um reator de alta pressão e temperatura, operando em modo batelada, utilizando-se água como solvente. Nos gases gerados foi identificada uma produção significativa de hidrogênio e metano além de presença de gases não condensáveis como dióxido de carbono e etano.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Carvão mineral

O carvão mineral é uma rocha sedimentar carbonácea proveniente da decomposição de matéria vegetal depositada em regiões pantanosas do período carbonífero, entre 345 a 280 milhões de anos atrás (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). Das reservas brasileiras de carvão, 89% encontram-se no Rio Grande do Sul, sendo que 39% localizam-se no município de Candiota/RS (Stüffert, 1997). Dessa maneira observa-se um grande potencial a ser explorado na região.

O minério da jazida de Candiota é atualmente explorado com o único objetivo de geração de energia termoelétrica. No estudo realizado por Stüffert (1997) também qualificou-se os carvões desta jazida como pertencendo a categoria de carvão betuminoso de alto volátil C, 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 cal/g, com pequenas alterações de valores observadas em todos os blocos analisados.

Segundo Clifford e Song (2011) recomenda-se a utilização de carvões sub-betuminosos e betuminosos para a hidropirólise pois são mais estáveis à temperatura e aos solventes, também por apresentarem maiores teores de impurezas esses proporcionam uma baixa eficiência na queima para geração de energia, devido ao baixo poder calorífico.

## 1.2. Processos de conversão térmica do carvão

A hidropirólise 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. Este processo compreende uma série de reações químicas e físicas que ocorrem em pressões de até 2.500 psi e temperaturas entre 250 e 550°C (Liang *et al*, 2014). O objetivo principal da hidropirólise 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 Riegel e Kent (2007) e Li *et al* (2008), observa-se que ocorre um aumento na produção de gases combustíveis em condições de pressão e temperatura altas, com a presença de hidrogênio na atmosfera de reação e com partículas menores de carvão. Conforme Yan *et al* (2014), em temperaturas e pressões de hidrogênio maiores, a formação de moléculas orgânicas menores é favorecida, pois o aumento da temperatura auxilia na decomposição das macromoléculas do carvão e a presença de hidrogênio promove a estabilização dos fragmentos formados.

## 1.3 Cromatografia gasosa

A técnica de cromatografia é baseada na separação dos componentes da amostra que se deseja analisar. Inicialmente injeta-se a amostra no equipamento, esta então é misturada a fase móvel, no caso da cromatografia líquida o analito é misturado a um solvente, e na cromatografia gasosa a um gás inerte, geralmente hélio ou nitrogênio. Em seguida, a fase móvel percola por uma coluna cromatográfica (fase estacionária), e devido a diferenças de interação dos componentes presentes na fase móvel com a fase estacionária, ocorre a separação dos mesmos ao longo da coluna. Ao fim da mesma, o analito é avaliado conforme o tempo de residência na coluna. Em conjunção com o processo de separação utiliza-se sistemas de detecção de forma a determinar a composição da amostra, um sistema relativamente simples e de ampla aplicação é o detector por condutividade térmica (TCD), no qual analisa-se a alteração causada pelos compostos na condutividade térmica do gás de arraste, dessa maneira e em conjunto com o tempo de retenção na coluna, é possível identificar os compostos presentes na amostra (Skoog *et al*, 1980; Scott, 1996).

Este trabalho tem por objetivo realizar a hidropirólise do carvão mineral de Candiota e verificar a composição dos produtos gasosos da mesma através de análise por GC-TCD.

## 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. 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, ambos equipamentos são mostrados na Figura 1.

Os ensaios foram realizados em batelada nas condições que potencializassem a geração de gases combustíveis não-condensáveis. Portanto carregou-se o vaso reacional com 40g de carvão pulverizado com diâmetro médio de 230  $\mu\text{m}$  proveniente da jazida de Candiota e 80g de água deionizada, 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. Ao atingir a temperatura de reação iniciou-se a retirada e consequente análise das amostras dos gases pelo GC-TCD.

Figura 1 – Reator de alta pressão e temperatura e controlador



Analisou-se os gases gerados nos ensaios de hidropirólise quanto a sua composição através da cromatografia gasosa, em cromatógrafo gasoso GC-2014 da marca Shimadzu, com coluna de 15 pés, recheio Carboxen-1000 de 60/80 mesh, diâmetro de 1/8" SS e detector de condutividade térmica (GC-TCD), exposto na Figura 2. Usou-se uma temperatura de injeção de 225°C utilizando N<sub>2</sub> como gás de arraste com vazão de 30ml/min, o perfil de temperatura da coluna foi ajustado conforme o fabricante, aquecendo inicialmente a 35°C por um período de 5 min, em seguida a uma taxa de 20°C/min elevou-se a temperatura da coluna até 225°C mantendo-a por mais 15 min, completando o tempo de análise de 29,5 min.

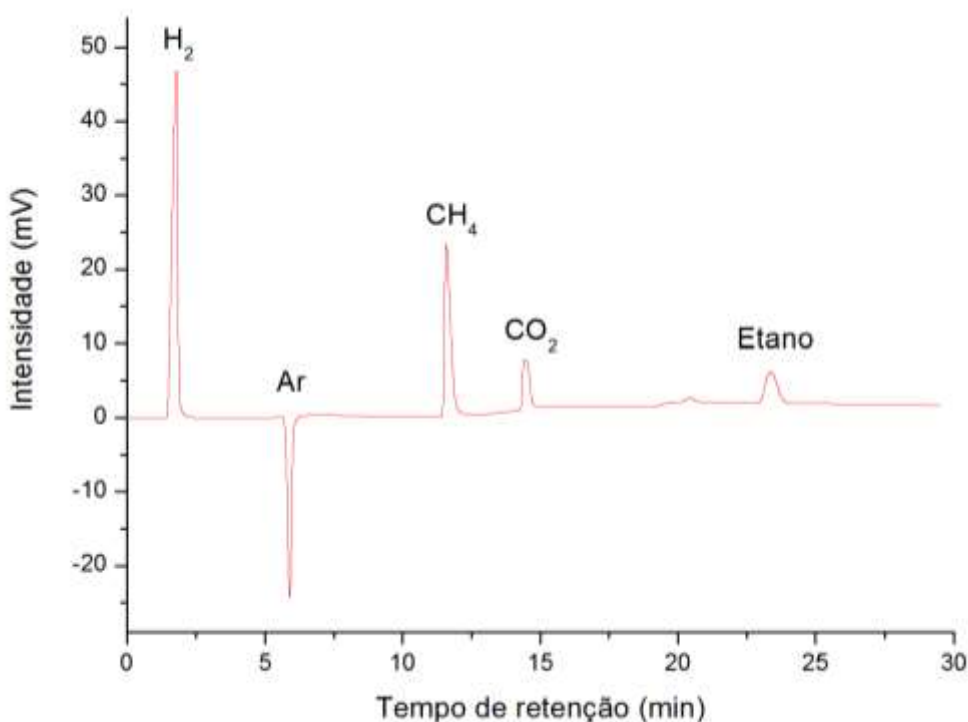
Figura 2 – Cromatógrafo gasoso



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Identificou-se a produção de hidrogênio, metano, dióxido de carbono e etano no ensaio de hidropirólise ao final de 4 horas de reação, como demonstra a Figura 3. Os picos de hidrogênio e metano apresentam maior intensidade, seguidos de dióxido de carbono e etano. O pico de argônio apresenta intensidade negativa pois possui condutividade térmica menor que o gás de arraste, nitrogênio.

Figura 3 – Cromatograma dos gases da hidropirólise de carvão mineral



Segundo Michels e Landais (1994), 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. Silverman *et al* (1986) também explica que no processo de hidropirólise a adição de vapor d'água aumenta a produção de hidrogênio e metano por meio do craqueamento do material carbonáceo pobre em hidrogênio, outro fator levantado pelos autores é a diminuição da quantidade de monóxido de carbono na fase gasosa, devido a reações de *water-gas shift*, na qual vapor d'água e monóxido de carbono reagem formando hidrogênio e dióxido de carbono. Ademais, notou-se a produção de etano no gás de hidropirólise sendo um material com potencialidade de utilizações.

## 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

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 gases de alto valor econômico e industrial, como hidrogênio, metano e etano. 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 e possíveis utilizações desses insumos.

## 5. REFERÊNCIAS

- SILVERMAN, J.; FRIEDMAN, J.; ULLMAN, A. Z. *Hydropyrolysis process*, 1986. Google Patents. Disponível em: <<https://www.google.ch/patents/CA1199039A?cl=en>>. Acesso em: fev. 2017.
- RIEGEL, E. R.; KENT, J. A. *Kent and Riegel's Handbook of Industrial Chemistry and Biotechnology*. 2007.
- PERRY, R. H.; BENSCHOW, L. R.; BEIMESCH, W. E. *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. Nova Iorque: McGraw-Hill, 2008.
- 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.
- BP. *Statistical Review of World Energy*, June 2016. *BRITISH PETROLEUM* Disponível em: <<http://www.bp.com/en/global/corporate/about-bp/energy-economics/statistical-review-of-world-energy.html>>. Acesso em: nov. 2016.
- SÜFFERT, T. *Carvão nos Estados do Rio Grande do Sul e Santa Catarina*. Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais. projeto nº 21, 1997.
- SKOOG, D. A.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Principles of Instrumental Analysis*. Editora Thomson, 1998.
- 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.
- YAN, J.; BAI, Z.; LI, W.; BAI, J. Direct liquefaction of a Chinese brown coal and CO<sub>2</sub> gasification of the residues. *Fuel*, v. 136, p. 280–286, 2014.
- 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.

- SCOTT, P. W. R. Chromatographic detectors: Design, function, and operation. Marcel Dekker, Inc. 1996.
- 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.
- MICHELS, R.; LANDAIS, P. Artificial coalification: Comparison of confined pyrolysis and hydrous pyrolysis. Fuel, v. 73, n. 11, p. 1691–1696, 1994.