

E R R A T A

Por um lapso de encadernação, as porcentagens de Conversões Totais das tabelas das páginas 60, 61, 62 e 63 saíram incompletas, a forma correta é:

Pag. 60	Pag. 61	Pag. 62	Pag. 63
% Conversões	% Conversões	% Conversões	% Conversões
Líqu. Gas. Total	Líqu. Gas. Total	Líqu. Gas. Total	Líqu. Gas. Total
27,0	15,2	22,6	19,4
20,9	49,7	16,2	16,4
36,1	48,9	23,0	16,0
31,0	40,1	34,1	35,8
	38,6	31,8	41,6
26,2	46,5	26,2	24,9
16,5	44,3	22,2	22,8
20,7	42,1	37,1	13,2
46,0	44,1	31,9	
32,2		30,5	19,2
35,2	18,2	35,7	36,7
27,6	21,8	35,7	18,0
35,2	22,2	29,2	35,6
29,6	26,3	24,5	25,9
26,1	21,8	33,0	44,2
23,0	16,6	40,7	23,2
18,0	16,5	31,4	26,8
27,0	16,8	25,9	34,5
17,4	27,2	20,1	
	27,6	23,9	
	12,1	17,3	
	12,5		

HIDROGENAÇÃO DE CARVÕES BRASILEIROS
A ALTAS TEMPERATURAS E PRESSÕES.

Inpl

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA DE CAMPINAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

Hidrogenação de Carvões Brasileiros
a altas Temperaturas e Pressões.

Por: Jorge S. Vergara Díaz *JD*

Orientadores:

Professor Raymond B. Peel *RP*

Professor Carlos A. Luengo *CL*

Trabalho apresentado à Comissão da
Pós-Graduação da Faculdade de Engenharia de Campinas, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

CAMPINAS. S.P. 1980.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

ÍNDICE

	Página
Lista de tabelas	iii
Lista de figuras	iv
Agradecimentos	vi
Resumo	vii
I INTRODUÇÃO	
Estrutura e Classificação do Carvão	1
Processos de Transformação	11
Escolha do Processo	23
II MÉTODO EXPERIMENTAL	29
III RESULTADOS E DISCUSSÃO	39
IV EXPERIÊNCIAS EM "BROOKHAVEN LABORATORY"	50
V CONCLUSÕES	58
Apêndice	64
Bibliografia	70

LISTA DE TABELAS

Tabela		Página
I	Porcentagem média dos macerais em carvões do tipo Gonwânico.	9
II	Elementos constituintes, matéria mineral dos carvões utilizados	10
III	Classificação dos carvões Brasileiros segundo a Classificação Internacional e as normas ASTM.	10
IV	Composição química elementar de carvões e derivados do petróleo.	11
V	Análise imediata dos carvões	39
VI	Composição química elementar dos carvões utilizados.	40
VII	Porcentagem média de hidrocarbonetos gasosos e gases sulfurados dos carvões	49
VIII	Produtos gasosos e líquidos dos carvões - Candiota e Lignito a 100 atmosferas.	54
IX	Produtos gasosos e líquidos dos carvões - Candiota e Lignito a 170 atmosferas.	56
X	Resultados das experiências nºs 21 até 109.	60

LISTA DE FIGURAS

Figura		Página
1	Modelo molecular de um carvão vitrinita, proposto por Peter Given (1959).	4
2	Modelo molecular de um carvão betuminoso proposto por W.A.Wiser (1974).	5
3	Fluxograma resumido do processo "Flash Hydrolysis"	22
4	Vista geral do reator de batelada da UNICAMP.	31
5	Fluxograma do reator de batelada	33
6	Porcentagem de conversão total X diversos carvões, nas mesmas condições de reação. Gás hidrogênio.	42
7	Porcentagem de conversão total X diversos carvões, nas mesmas condições de reação. Gás argônio	44
8	Porcentagem de conversão total X pressão, para carvão Candiota	45
9	Porcentagem de conversão total X tempo de reação, para carvão Candiota.	47
10	Análise gasosa típica do carvão Candiota.	48

Figura		Página
11	Conversão do carbono X tempo de residência para carvão Candiota. Pressão 100 atm.	53
12	Conversão do carbono X tempo de residência para carvão Lignito e Candiota. Pressão 170 atm.	55

Agradecimentos

Foi uma estimulante experiência ter desenvolvido minha tese no laboratório do grupo Carvão a cargo do professor Carlos A. Luengo e no grupo do professor P. Fallon em Brookhaven National Laboratory (EUA.)

Não posso deixar de mencionar José Luiz Piazza responsável pela parte química das experiências; de A. Calandra na realização das análises imediatas e enxofre; e João Marcelino da Silva na análise elementar do carvão.

Gerson Ciampi e Rovilson Trevisan foram meus colaboradores tanto no preparo das amostras como na realização das experiências de hidrogenação

É meu dever, mencionar B. Bharat que me fez úteis comentários sobre os resultados obtidos; como também aos professores C.A. Luengo e R.B. Peel meus orientadores, que são os responsáveis pela conclusão deste trabalho.

Resta-me agradecer à FINEP, responsável pelo financiamento desta pesquisa, através do contrato UNICAMP/ FINEP/ IF.615/CARVÃO

Resumo

Em meados de 1976, começou-se aqui em Campinas o estudo do comportamento de alguns carvões nacionais (especificamente os do Rio Grande do Sul) mediante técnicas de hidrogenação direta, com a construção de um pequeno reator de batelada.

Foram realizadas mais de 70 hidrogenações variando-se pressão, temperatura, tempo de reação e gás de reação. Em conjunto com as experiências foram realizadas análises químicas imediatas e elementares dos carvões.

As frações líquidas e gasosas foram separadas e analisadas por cromatografia de gás. Nós esperavamos uma alta reatividade dos carvões nacionais comparados com outros de baixo teor de minério utilizados rotineiramente em plantas piloto nos Estados Unidos de América do Norte (EUA), fato que realmente se deu em nossas condições experimentais.

O segundo passo foi verificar se a alta reatividade obtida com longos tempos de reação em nossas experiências de laboratório, se daria em curtos tempos, como nos encontrados no Reator de Hidropirólise Rápida. Para isto, graças aos contactos promovidos entre os Drs. Luengo e Fallon, foi possível realizar duas experiências no reator existente em "Brookhaven National Laboratory" nos EUA. Os resultados confirmaram uma elevada taxa de conversão em produtos líquidos, o que nos animou a construir nosso próprio reator de hidrogenação direta por hidropirólise rápida, que esperamos esteja pronto no primeiro semestre de 1980.

I - INTRODUÇÃO

Estrutura dos carvões

Universalmente se aceita que eles provêm de plantas soterradas nas eras pré-históricas e que foram alteradas durante milhões por agentes físicos e químicos (1).

Sua estrutura tem sido motivos de longas discussões, - devido ao seu elevado número de componentes (C,O,H,N,S,), sem considerar sua interação com o material mineral que inclui mais de - duas dezenas de compostos.

Quando se fala em carvão costuma-se usar a palavra "rank" que traduzida significa "ordem", "fileira", etc., contudo seu significado é mais abrangente, pois ela neste caso indica o estado metamórfico do carvão como um parâmetro contínuo indo da turfa até antracito. (2).

As propriedades físicas e químicas mudam como consequência do metamorfismo . por exemplo:

- O conteúdo de carbono varia de 65 a 98%
- O hidrogênio junto com o oxigênio caem de 30 até 2%.
- Os lignitos possuem grupos carboxílicos, os betuminosos não
- A refletancia também varia continuamente seguindo a aromaticidade da molécula.
- A densidade aumenta continuamente.

O conteúdo de carbono, matéria volátil, e o conteúdo de hidrogênio tem sido usados como parâmetros numéricos com o propósito de graficar as propriedades do carvão, contudo não há um só parâmetro que seja satisfatório.

A matéria carbonífera do carvão é formada por vários compostos que podem ser observados a olho nu e são denominados litotipos, os quais são: vitrênio, clarênio, durênio, e fusênio. Embora pertencendo a um mesmo carvão, eles podem ou não, ter a mesma análise química, apesar de suas propriedades diferirem segundo suas proporções.

O vitrênio possui dois principais constituintes, um rico em hidrogênio (resinas e hidrocarbonetos), e o segundo pobre em hidrogênio (hulmins). Ele forma a parte brilhante do carvão.

O clarênio forma a parte semibrilhante e é formado por esporos, grãos de pólen e cutícula.

O durênio é fosco e contém a matéria opaca.

O fusênio é composto de fibras altamente carbonizadas impregnadas com hulmins e se denomina leite fibroso.

Se utilizarmos um microscópio poderemos realizar dois tipos de análises: a dos macerais e a dos microlitotipos.

Os macerais (similares a minerais nas rochas inorgânicas) do carvão são comumente agrupados em 3 grupos: vitrinita, exinita e inertinita, estando por sua vez, misturados com a matéria mineral do carvão.

A vitrinita ou "carvão brilhante", é o maceral em maior quantidade e o mais consistente em suas propriedades, podendo ser isolada facilmente para seu estudo. Geralmente quando se fala em propriedades do carvão refere-se a vitrinita, a menos que se diga outra coisa. Com a despolimerização da vitrinita tem-se concluído que possui um peso molecular entre 3.000 e 4.000 e uma estrutura altamente aromática.

Os microlitotipos são misturas típicas de macerais, eles podem ser homogêneos (de um mesmo grupo de macerais), ou heterogêneos (várias misturas de macerais).

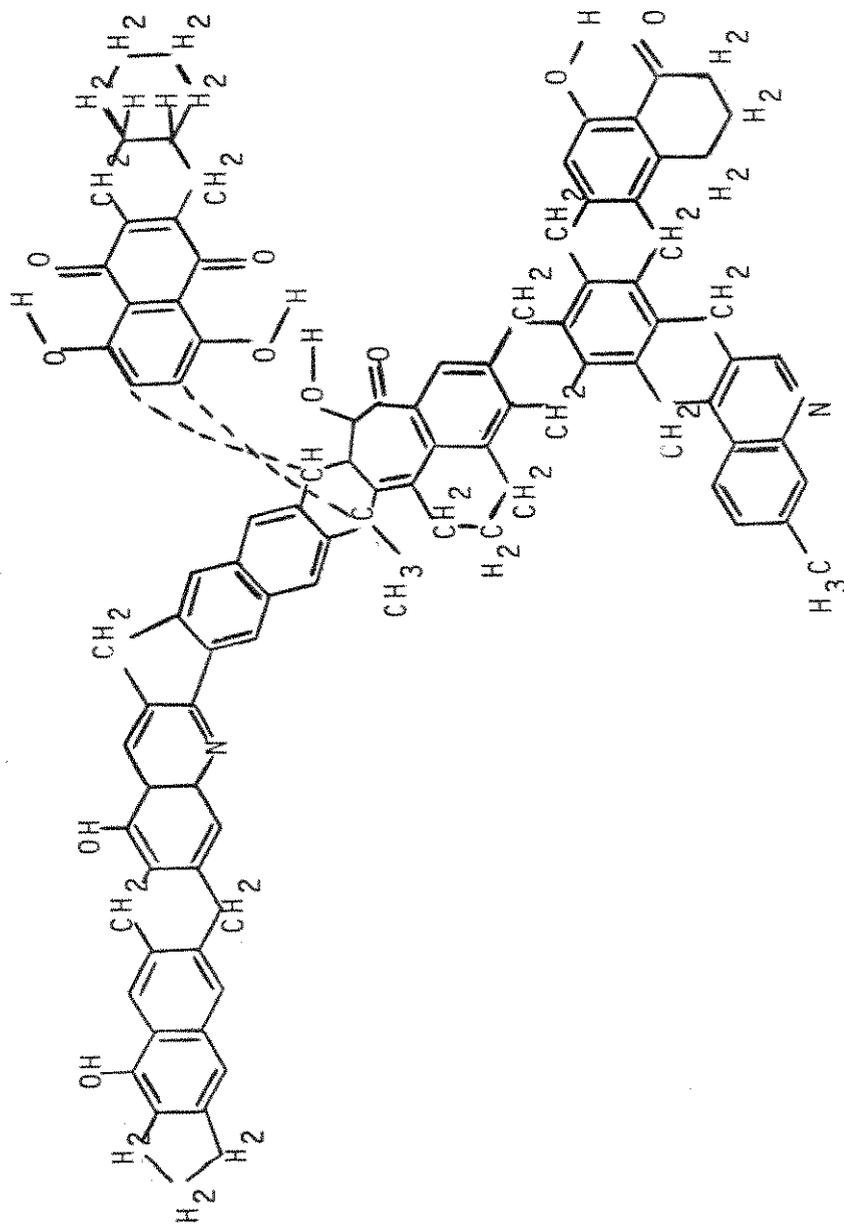
A maior parte do carbono forma núcleos aromáticos. O oxigênio e hidrogênio podem ser atribuídos a grupos -OH, -CH, -CH₂, -CH₃, carboxílicos (-CO) e aromáticos (-CH). Entre 60-85% dos átomos de carbono estão em anéis aromáticos, embora somente 15-30% dos átomos de hidrogênio estejam unidos a átomos aromáticos de carbono. Isto é devido ao fato que os anéis aromáticos estão altamente ligados entre eles. Os estados de combinação do nitrogênio e enxofre não são bem conhecidos; acredita-se que eles formem parte das estruturas aromáticas e devam estar presentes como -NH, -SH, ou grupos S-S (3).

Um modelo da estrutura do carvão foi proposto por Peter Given em 1959 (figura 1). Desde então algumas modificações tem sido sugeridas, contudo, esta estrutura ainda tem validade. W. Wiser propôs em 1974 um novo modelo para uma molécula de carvão betuminoso (figura 2).

Os processos de liquefação ou hidrogenação se produzem

FIGURA 1

Modelo Molecular de um carvão vitrinita com
82% de carbono, proposto por Peter Given em
1959.

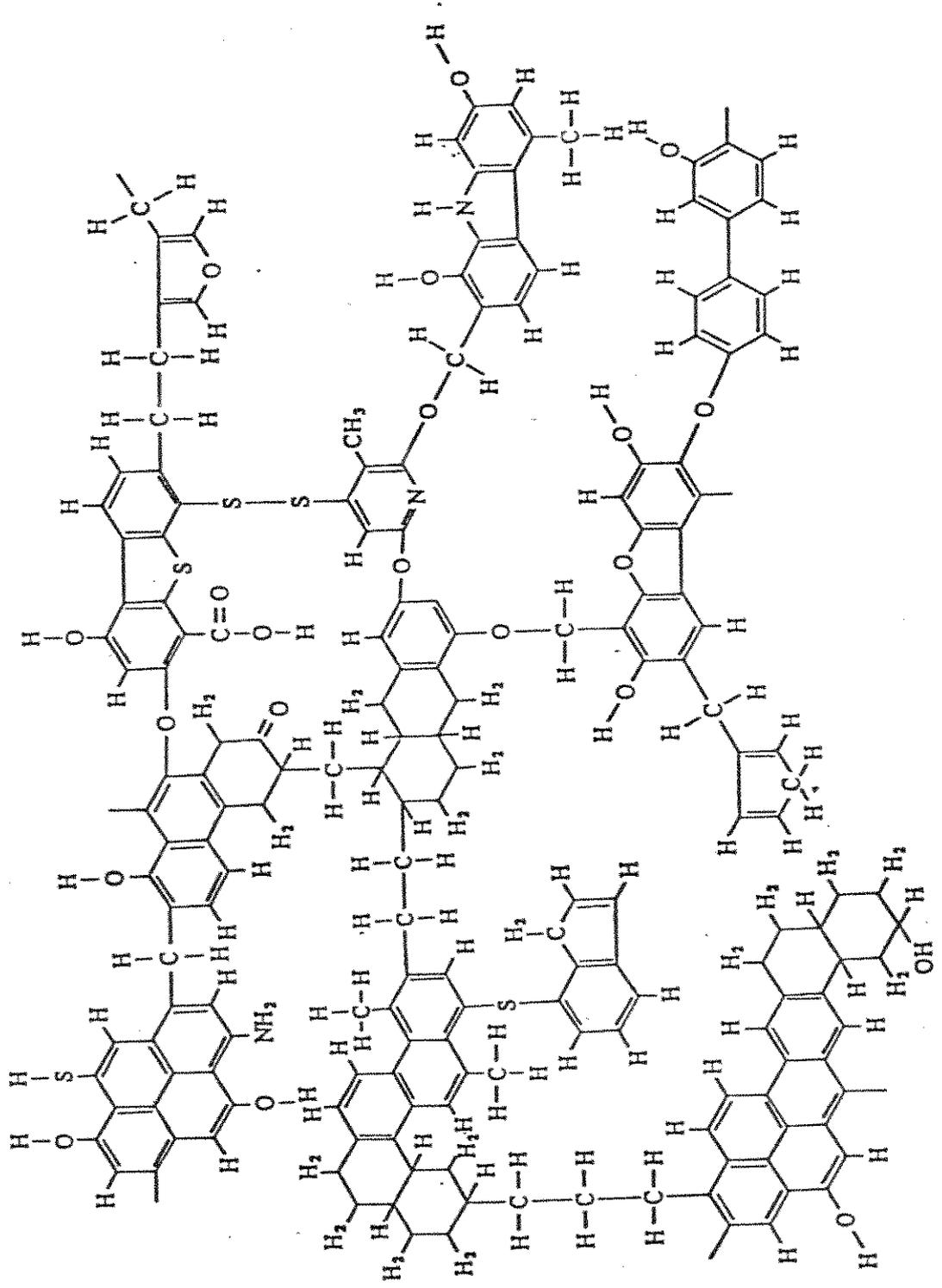


MODELO MOLECULAR DE UM CARVÃO VITRINITA COM 82% DE CARBONO FIXO

(GIVEN P.H.. COLLEGE OF MINERAL INDUSTRIES, PENN. STATE. 1959)

FIGURA 2

Modelo Molecular de um carvão betuminoso,
proposto por W.A. Wiser, 1974.



MOLECULA DE CARVAO BETUMINOSO

(WISER M.H., UNIVERSITY OF UTAH, 1974)

através da ruptura de ligações carbono-carbono, carbono-oxigênio, carbono-enxofre, carbono-nitrogênio das moléculas complexas até moléculas mais simples acompanhada pela introdução de hidrogênio.

Na faixa de temperaturas de 350-550°C muitos carvões - com exceção do antracito, chegam a ser fluídos, dilatando-se pela evolução de gases. Depois de aquecido acima de 460 °C, o carvão - perde o grupo -CH alifático e os grupos fenólicos. Hoje aceita-se que eles tem influência na fase inicial do processo. Por exemplo, os carvões betuminosos de baixa volatilidade e os antracitos não tem um bom comportamento nos processos de hidrogenação e carbonização, enquanto os lignitos (alto conteúdo de grupos carboxílicos) se apresentam altamente reativos.

Classificação dos carvões.

Existem vários métodos de classificação do carvão, alguns baseados no conteúdo de carbono, outros na relação entre carbono e matéria volátil, poder calorífico, na análise imediata e até em suas características petrográficas; as classificações mais utilizadas são:

Classificação Internacional pelo Tipo, onde o carvão é classificado por três números. O primeiro indica a classe e os carvões são ordenados por dois parâmetros; material volátil seco e sem cinzas e a partir da sexta classe pelo poder calorífico calculado com umidade e sem cinzas. O segundo número indica o grupo e os carvões são ordenados pelo índice de dilatação no cadinho ou pelo índice de Roga que é uma análise de aglomeração do carvão. -

O terceiro número indica o sub-grupo e os carvões são ordenados pelas suas propriedades plásticas, usando o ensaio de Gray-King ou o dilatômetro.

Como esta classificação era aplicada a carvões duros com conteúdo calorífico maior de 5.700 Kcal/Kg. , agregou-se uma classificação complementar para os carvões com poder calorífico inferior. Esta segunda classificação se denominou Classificação dos carvões - brandos "Brown Coals", os carvões são ordenados pela umidade total em base sem cinzas, e pela taxa de alcatrão em base seca sem cinzas.

O método utilizado nos EUA. é o denominado ASTM, usando como base o carbono fixo e sua relação com material volátil para os carvões de alto "rank", e o poder calorífico do carvão úmido sem cinzas para os de baixo "rank".

O sistema utilizado na Inglaterra é denominado "National Coal Board", utiliza o material volátil em base seca sem cinzas e o poder coqueificante determinado pelo ensaio de Gray-King. Este método difere da Classificação Internacional pois não usa o poder calorífico.

Contudo, os sistemas mencionados tem suas limitações. - Por exemplo, os Sistemas Internacional e Inglês, que são baseados nas propriedades aglomerantes e coqueificantes, são grandemente afetados por oxidação. A classificação ASTM pode ser uma boa aproximação, mas ela não permite predizer a natureza e propriedades de um carvão a partir de sua classificação, e este sistema só é aplicado a "carvões brilhantes de composição normal".

Carvões Brasileiros

A teoria aceita é que nossas bacias carboníferas pertenciam ao antigo continente de Gondwana que reunia os territórios de América do Sul, África, da Índia e da Austrália.

Estas bacias carboníferas apresentam traços comuns e por isso a denominação "carvões do tipo gondwana"; a característica mais evidente é seu elevado teor de minérios intimamente misturados com a matéria carbonosa o que se traduz numa baixa eficiência dos processos de beneficiamento gravimétricos tradicionais.

Outra característica destes carvões é sua composição petrográfica; eles possuem um alto conteúdo dos macerais vitrinita e inertinita enquanto que a exinita atinge não mais que 18%. Esta característica os diferencia bastante dos carvões europeus, com elevado teor de vitrinita-exinita (4).

Em geral a vitrinita possui alto poder coqueificante, ligado ao seu poder de inchamento a sua forte plasticidade. A vitrinita é o material que possui o maior conteúdo de hidrogênio e quando sua matéria volátil é maior que 25% é facilmente hidrogenável.

A exinita constitui a fração leve sendo a mais rica em matérias voláteis e a de maior poder de dilatação (inchamento).

A inertinita, que tem elevado teor de carbono e baixo de hidrogênio, não tem poder coqueificante, embora Gray et al... (5) acreditam que alguns de seus componentes (semifusinita) apresentam boa atividade em aglomeração e liquefação.

As porcentagens médias dos macerais nos carvões do R.S. e alguns da África do Sul e Índia do tipo gondwano são indicadas a seguir:

Tabela I

Carvão	Vitrinita (%)	Exinita (%)	Inertinita (%)
<u>Rio Grande do Sul</u>			
Charqueadas	88,8	4,5	6,7
Leão Butiã	53,2	14,1	32,7
Candiota	60,2	10,4	28,4
<u>África do Sul</u>			
Witbank	69,5	7,6	22,9
Utrecht	38,6	4,3	57,1
OFS	30,6	3,6	65,8
<u>Índia</u>			
North Assam	87,6	2,8	9,6

Pode-se constatar que a porcentagem de exinita é baixa para a totalidade dos carvões.

A composição provável das cinzas foi determinada pelos Drs. Luengo e Schneider em estudos de ESCA (18). (Espectroscopia fotoeletrônica de Raios X para Análise Química) e, é indicada na tabela II.

Estes valores são similares aos resultados obtidos em 1966 pela Dra. Joana Nahuys do ITERS no Centre d'Etudes et Recherches des Charbonnages de France usando espectroscopia de emissão.

Tabela II

Tipo	MgO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	K ₂ O	CaO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃
Candiota		26 (3)	50 (3)	5 (1)		5 (1)	13 (6)
Charqueadas		24 (2)	38 (2)	3 (1)	15 (1)	10 (2)	10 (5)
Leão Butiã		37 (4)	49 (3)	1 (3)	1 (3)	3 (1)	8 (4)
USA							
North Dakota	6 (1)	11 (2)	9 (3)		57 (6)		6 (3)
Illinois N96	2 (6)	28 (2)	35 (2)	5 (1)	5 (1)	6 (3)	7 (4)
Pennsylvania		28 (1)	41 (2)	3 (3)	7 (1)	10 (2)	11 (5)

Os números indicados entre parenteses indicam a incerteza no último dígito.

Com o propósito de mostrar a posição de nossos carvões nos Sistemas Internacionais em uso, aproveitaremos os dados fornecidos pelo boletim nº40 do ITERS que inclui todos os valores utilizados nas diversas classificações em uso

Tabela III

Tipo de Classificação	Candiota	Charqueadas	Leão Butiã
Internacional	900	900	800
ASTM	2 Sub-Betu minoso B	2 Sub-Betu minoso A	2 Sub-Betu minoso A

Processos de Transformação

A relação atômica hidrogênio/carbono para o antracito é 0,30; para um carvão sub-betuminoso é 0,80; para o petróleo cru fica em 1,75, e para a gasolina vai até 1,95. Logo, qualquer tentativa de transformação do carvão em combustíveis líquidos ou gasosos deve ser baseada na introdução de hidrogênio ou na rejeição de carbono do carvão. Na tabela IV, são mostrados diversas classes de carvões e alguns compostos derivados do petróleo que permitem comparar as porcentagens dos elementos carbono e hidrogênio, como também a relação atômica entre eles (6)

Tabela IV

Composto	%C	%H ₂	%O ₂	%N ₂	%S	H/C*
Antracito	93,7	2,4	2,4	0,9	0,6	0,31
Betuminoso A	88,4	5,0	4,1	1,7	0,8	0,67
Betuminoso B	80,3	5,5	11,1	1,9	1,2	0,82
Lignito	72,7	4,2	21,3	1,2	0,6	0,69
Tolueno	91,3	8,7				1,14
Gasolina	86,0	14,0				1,94
Óleo Combustível						1,67
Octano	84	16,0				2,25

Para a produção de líquidos, duas são as opções:

a) Introdução de hidrogênio no carvão, através da hidrogenação direta do carvão em pó, ou hidrogenação de misturas óleo-carvão mediante transferência de hidrogênios do óleo ou solvente em uma reação de catálise, e a posterior regeneração do solvente.

b) Eliminação do carbono do carvão através de carbonização, para a obtenção de coque, composto com alto conteúdo de carbono.

Já, no século passado a carbonização ou pirólise direta do carvão para a produção de coque ou gás de rua, produzia como sub-produtos compostos líquidos como alcatrão.

Os processos de hidrogenação catalítica de misturas óleo-carvão, para a obtenção de líquidos, começaram com Bergius ao fazer sua primeira patente em 1914. O processo Pott e Broche contemporâneo ao de Bergius, utilizava o princípio de extração do carvão com solvente; ambos processos foram desenvolvidos a nível comercial na Alemanha antes da II Guerra Mundial. Nessa época existiam 18 plantas de hidrogenação de carvão com uma capacidade de 11.000 toneladas de óleo por dia.

Após a II Guerra, a exploração e comercialização a baixos custos de novas e grandes jazidas petrolíferas, tornaram os processos de hidrogenação de carvões anti-econômicos, isto somado ao temor de uma nova possível confrontação, favoreceu o desativamento ou transformação para o petróleo das plantas existentes.

Catalisadores.

Bergius, em 1910, já falava das vantagens da hidrogenação de misturas óleo-carvão, agregando Fe_2O_3 como catalizador para aumentar a eficiência da reação.

Este composto tinha a propriedade de se reduzir gerando protons, o que produzia um desequilíbrio eletrônico nas moléculas de carvão acelerando seu rompimento ou depolimerização e por consequente favorecendo a introdução de hidrogênio.

Naquele tempo, prevendo as possibilidades futuras de compostos dessa natureza, se iniciou o desenvolvimento de uma grande variedade de compostos com propriedades catalíticas que mais tarde seriam aproveitados na indústria do petróleo. Em geral, catalisador é um composto que altera a velocidade de uma reação química sem aparecer nos produtos finais.

Por meio dos catalisadores às reações podiam ser dirigidas para a obtenção de um determinado produto através de sucessivos estágios. Hoje em dia, tem-se desenvolvido uma nova geração de catalisadores de efeito duplo ou triplo, isto é, eles condensam 2 ou 3 estágios num só. Esta nova geração levará a processos mais simples, mais compactos e mais econômicos.

Na refinação de petróleo os catalisadores são utilizados, entre outras, nas seguintes principais reações:

- a) Hidrogenação e hidrodessulfuração ($\text{Ni-Mo-Al}_2\text{O}_3$)
- b) Craqueamento e hidrocraqueamento ($\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ em estrutura de peneira molecular).

c) Para melhoramento da octanagem (Pt-Al₂O₃).

Outra classificação mais geral os divide em dois grandes grupos:

1) Catalisadores heterogêneos: compostos não solúveis no meio onde atuam; geralmente são sólidos, atuando em fase líquida ou gasosa. Exemplo, Co-Mo-Al₂O₃.

2) Catalisadores homogêneos: compostos solúveis no meio onde atuam, isto é, estão na mesma fase da reação. Exemplo, Cobalto carbonilo.

Um processo de liquefação, especialmente de misturas óleo-carvão deve considerar entre outros os seguintes estágios: craqueamento e hidrocraqueamento da molécula de carvão, ativação do hidrogênio molecular, remoção de enxofre, oxigênio e nitrogênio, isomerização e hidrogenação seletiva.

Um catalisador do tipo ácido é responsável pelo craqueamento e isomerização; o mecanismo envolvido está baseado no ion carbono C+, ion estável de características ácidas que favorece a captura de íons negativos originando a desestabilização e posterior craqueamento da molécula.

Os catalisadores que ativam o hidrogênio molecular o fazem através de superfícies não saturadas. Os catalisadores do tipo metais alcalinos favorecem a hidrogenação direta com hidrogênio molecular.

Catalisadores com grande área superficial e grande tamanho de poros favorecem a hidrodessulfuração.

Os catalisadores formados por metais de transição tem tido um desenvolvimento novo, e suas propriedades dependem do íon central. Alguns deles tem conseguido um alto grau de seletividade, fazendo reagir sō determinados tipos de moléculas de uma mistura, para a formação de um produto específico. Exemplos destes tipos são achados na hidrogenação de olefinas, hidroformilação de olefinas, etc. (6).

Remoção de Enxôfre.

A remoção de enxôfre, elemento que produz corrosão no sistema e poluição quando escapa na atmosfera, é um dos principais objetivos. No caso da queima de carvões é mais eficiente e menos oneroso remover o enxôfre do carvão ante de usar, que instalar lavadores de gás apōs a combustão. Um método intermediário é sua remoção durante a combustão em um leito fluidizado; o enxôfre é removido na mesma câmara de combustão por reação com calcários, formando sulfatos insolúveis.

A remoção antes da queima é feita por técnicas de lavagem e flotação, aproveitando a diferença de densidade entre o minério sulfuroso (pirita) e o carvão. Sendo este método o mais econômico, ele não consegue a remoção total da pirita; sua eficiência situa-se entre 30-70% e a parte rejeitada sempre vai acompanhada de carvão.

Outro método é baseado na susceptibilidade paramagnética da pirita conseguindo uma boa remoção a baixos custos. O carvão perdido na rejeição fica entre 20-30%. Fazendo-se uma lavagem

cáustica prévia este método é melhorado.

Os procedimentos ora em desenvolvimento no exterior são baseados na oxidação através de oxigênio, sulfato fêrrico, óxido nítrico ou combinação de oxidantes(9). Existem novos métodos químicos e físico-químicos de remoção de enxofre que estão sendo desenvolvidos a nível de laboratório.

Gaseificação - Síntese

O processo de síntese implica dois estágios. O primeiro, a destruição total da molécula de carvão por gaseificação formando gás de síntese (monóxido de carbono e hidrogênio), e num segundo estágio, a transformação deste gás em uma ampla variedade de produtos químicos e combustíveis líquidos através de processos catalíticos do tipo Fisher-Tropsch; uma característica deste processo é que os produtos de síntese são geralmente do tipo alifático, podendo ser escolhidos segundo as necessidades do mercado.

A planta SASOL da África do Sul é a única planta comercial em atividade que utiliza este processo. Ela produz atualmente 685 toneladas de produtos por dia (460 ton. de gasolina). Embora economistas confirmem os elevados custos deste processo assegurando que só pode funcionar com subsídios governamentais, o governo da África do Sul autorizou em 1974 a construção de uma segunda planta, ela deve entrar em funcionamento entre 1980-1981 com uma produção de 4100 toneladas de gasolina por dia(10)

Carbonização

Este método implica o aquecimento do carvão a alta temperatura em atmosfera inerte, produzindo gases e alcatrão. Os voláteis e alcatrão são condensados e hidrogenados num segundo estágio. A taxa de alcatrão é determinada pela velocidade de aquecimento; tem-se conseguido elevadas conversões com técnicas de aquecimento rápido.

Carbonização Normal

O processo COED descreve este método, existindo uma planta em N. Jersey (EUA) que processa 36 ton. por dia. O processo COGAS é uma complementação do anterior pois aproveita os resíduos de carvão do reator (char), para produzir gás de encanamento ou de síntese, num gaseificador adicional.

Carbonização Rápida

Existem várias plantas comerciais como a de Lukavac - Iugoslávia que processa 1600 ton. de lignito por dia, utilizando o processo Lurgy Rurhgas desenvolvido na Alemanha.

O processo "Garret's Coal Pyrolysis" é outro exemplo - deste método, existindo uma planta piloto que processa 3,6 ton. por dia na Califórnia (EUA)

Hidrogenação de Misturas Óleo-Carvão

Neste método o carvão é moído, misturado com óleo e catalisador, colocado num reator com hidrogênio a temperaturas entre 400-500°C e pressões de 100-500 atmosferas, durante um determinado tempo, após o qual são separados os produtos líquidos dos gasosos.

Bergius foi o primeiro em estudar este método entre 1910-1927. A primeira planta comercial entrou em ação em 1927 em Leuna, Alemanha; em 1937 ela produzia 1100 ton. de óleo por dia. O Reino Unido também instalou outra em Billingham com uma produção de 410 ton. de óleo por dia. Já em 1942, na Coreia uma planta produzia - 300 ton. de óleo por dia. Os EUA. instalaram uma planta de demonstração de 25,4 ton. por dia. Atualmente não operam plantas comerciais utilizando este processo.

Uma aproximação do processo de Bergius foi desenvolvida nos EUA. com o processo Synthoil; desde 1974 opera uma planta piloto com uma capacidade de 0,5 ton. de carvão por dia.

O processo H-COAL é similar ao Synthoil, utilizando um reator diferente, e técnicas diferentes de separação e tratamentos. Em N. Jersey existe uma unidade processando 3 ton. por dia.

O processo COSTEAM também é baseado em Bergius, só que ele introduz o uso de monóxido de carbono e vapor d'água para a geração de hidrogênio in situ.

Extração de Carvão com Solventes

Qualquer solvente é capaz de dissolver e extrair algum componente do carvão. Os solventes convencionais tem sido agrupados nas seguintes categorias (3):

a) Solventes não específicos: extraem só poucas porcentagens de carvão a temperaturas perto de 100°C., o extrato é geralmente resinas e graxas e não formam parte significativa do carvão. Etanol é um exemplo.

b) Solventes específicos : extraem 20-40% do carvão a temperaturas abaixo de 200°C., os mais efetivos são os nucleofílicos (doam eletrons). O extrato tem muita das características do carvão original. Piridina é um exemplo.

c) Solventes degradativos: extraem acima de 90% a temperaturas superiores a 400°C. Os solventes podem ser recuperados sem modificação da solução. Sua ação se presume que depende da degradação térmica moderada do carvão. Fenentreno é um exemplo.

d) Solventes reativos: dissolvem o carvão reagindo com ele. São principalmente doadores de hidrogênio e sua composição química é afetada durante o processo. Os extratos diferem em suas propriedades daqueles obtidos com solventes degradativos: Tetralina é um exemplo.

Um dos primeiros processos desenvolvidos foi o de A. Pott e H. Broche na Alemanha, que durante a II Guerra Mundial operava uma planta de 100 ton. por dia.

Neste processo o carvão é dissolvido num solvente a alta temperatura e pressão. O produto é filtrado para remoção de insolúveis e destilado para a recuperação do solvente. A parte que não destila é denominada carvão refinado por solvente (SRC), material com alto conteúdo de carbono. Este material pode ser usado na fabricação de eletrodos, fibra de carvão ou também hidrogenado e destilado para a produção de combustíveis líquidos.

O processo PAMCO desenvolvido pela Gulf Oil Corporation é baseado neste processo. Existem duas plantas piloto nos EUA., uma no Alabama, que processa 6 ton. por dia, e outra em Washington, com 30 ton. por dia. Atualmente se está avaliando as etapas deste

processo para a construção de uma planta de demonstração com uma capacidade de 6000 ton. por dia em West Virginia (EUA).

O processo Exxon Donor Solvent também é baseado neste processo. Ele utiliza um solvente especial de alta eficiência desenvolvido pela companhia, além de uma planta complementar para o tratamento e recuperação de solvente.

No Japão e Inglaterra também existem pequenas plantas experimentais.

Uma aproximação do processo é a denominada Solvólise desenvolvida no Japão; o carvão é dissolvido com asfalto de petróleo a 400°C. e utilizando métodos de separação gravitacional e sedimentação obtêm-se diversas frações. Eles usam hidrogênio e trabalham a pressão normal.

Extração Gasosa a Temperatura Supercrítica.

É sabido que hidrocarbonetos pesados condensam quando a pressão de um gás é reduzida; por outro lado eles vaporizam quando em contato com um gás acima de sua pressão e temperatura crítica. Se este fenômeno é aproveitado, quando a temperatura do gás da experiência está perto da temperatura crítica, o conteúdo de hidrocarbonetos pesados em equilíbrio, será bem maior. O "National Coal Board da Grã Bretanha tem realizado experiências de laboratório e se espera que num futuro bem próximo este método seja utilizado para a obtenção de produtos químicos.

Hidrogenação Direta por Hidropirólise Rápida

Este novo processo é baseado no aquecimento rápido de partículas de carvão em queda livre num reator pressurizado com hidrogênio, sem usar catalisador. A zona superior do reator é aquecida e a região inferior esfriada com o objetivo de produzir curtos tempos de reação.

Este método utiliza menos hidrogênio que os processos que operam com misturas óleo-carvão, devido ao fato de que os produtos líquidos são principalmente aromáticos insaturados, ao invés de parafinas saturadas ou cicloparafinas.

Hidroliquefação e hidrogaseificação são praticamente o mesmo processo usando sã diferentes faixas de pressões e temperaturas para a obtenção de diferentes produtos finais.

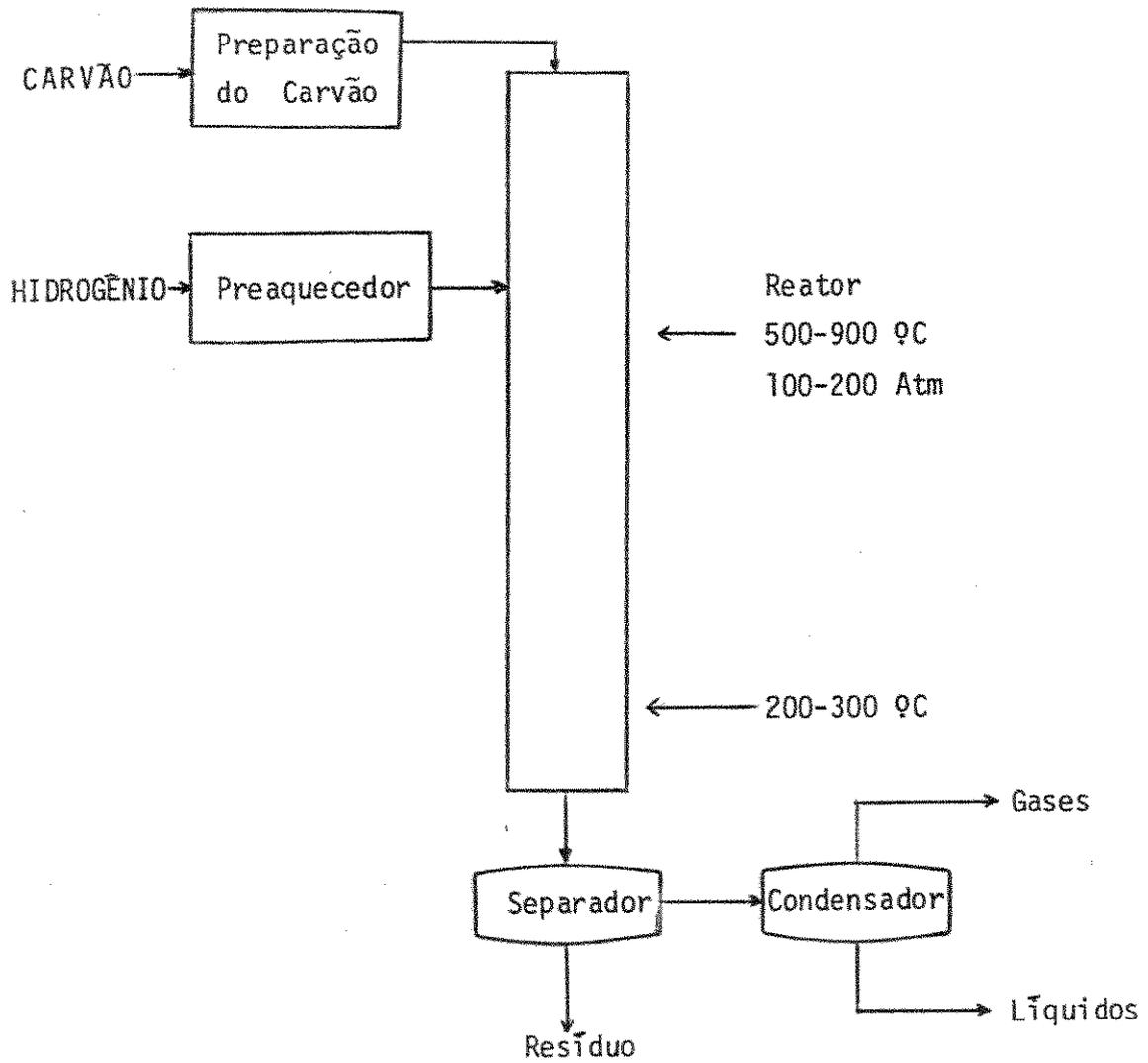
Os mecanismos envolvidos na rápida descomposição térmica do carvão são extremamente complexos e a influência de algumas variáveis ainda não é totalmente compreendida; o tipo de carvão e o desenho do reator influenciam profundamente os resultados(8).

O processo "Flash Hydrolysis" desenvolvido em Brookhaven National Laboratory EUA. trabalha com até 2 Kg. por hora de carvão. A Rockwell International Energy System Group possui na Califórnia outra planta de demonstração processando 700 Kg. por hora.

FIGURA 3

Diagrama resumido de fluxo do processo
Hidrogenação Direta por Hidropirólise -
Rápida. (Brookhaven National Laboratory)

" FLASH HYDROLYSIS PROCESS "



Escolha do processo desenvolvido na UNICAMP.-

Considerando todos os processos anteriores de conversão, nos optamos pela hidrogenação direta do carvão pois este método nos oferecia as seguintes vantagens: não existiriam problemas de filtração, não teríamos problemas de bombeio de misturas, não utilizaríamos catalisador nem agitador e usaríamos curtos tempos de reação.

Todas estas vantagens somadas significavam um pequeno investimento numa área relativamente nova e um grande teste para nossos carvões, sob o ponto de vista do alto conteúdo de material mineral, que se esperava atuasse como autocatalisador ou diluente na reação.

As desvantagens estavam localizadas no sistema de alimentação do carvão; para isto desenvolveu-se um protótipo pneumático que será adaptado futuramente. Outra desvantagem eram as baixas conversões obtidas neste processo nos primeiros resultados de Brookhaven, conversões que tem sido incrementadas enormemente nos últimos resultados recebidos; estas conversões são para carvões de baixo teor de minério e nós esperamos que nosso carvão apresente uma conversão bem superior àquelas.

A primeira tentativa para dar início ao estudo, foi a construção de um reator de hidrogenação direta que considerasse a maior parte das vantagens enumeradas para hidrogenação direta.

Nós utilizamos carvão seco, em pó, não misturado com óleo, sem agitação, sem filtragem; o único parâmetro que não foi possível ajustar foi curtos tempos de reação, pois nosso forno construído com resistência elétrica produzia um aquecimento de 150C. por minuto. Experimentalmente chegamos a um tempo de reação de 3 horas.

Sob essas condições realizamos a comparação de nossos carvões com amostras de carvões de baixo teor de minério usados como referência. A reatividade esperada de nossos carvões tem sido confirmada em nosso reator.

O próximo passo foi verificar se esse comportamento constatado em nosso reator, com tempos de reação de 3 horas, seria mantido em curtos tempos de reação, como acontece na hidrogenação direta por hidropirólise rápida.

Com toda esta informação, deu-se início à construção de nosso reator definitivo de hidropirólise rápida; os desenhos e peças já estão prontos e esperamos entrar na fase de montagem a curto prazo.

Considerações para o desenho e cálculo de sistemas operados com hidrogênio gasoso a altas pressões (11).

A seguir são mencionados alguns cuidados que devem ser tomados, ao operar sistemas com hidrogênio, visto que a segurança do pessoal nesta área é certamente importante. Alguns fatores a serem levados em conta são:

a) O hidrogênio torna quebradiço quase todos os materiais, segundo mecanismos não totalmente esclarecidos.

Alguns materiais se comportam bastante bem, por exemplo aço inóx 316, alumínio, ligas de alumínio, cobre isento de oxigênio, latão, prata alemã (65% cobre; 17% zinco; 18% níquel), bronze e aços austeníticos da série 300. Em todo caso, todos estes materiais perdem algo de sua resistência quando expostos a hidrogênio a moderadas temperaturas; logo, qualquer desenho deverá usar cálculos bem conservativos.

Os aços inóx da série 400 se tornam facilmente quebradiços, o mesmo acontecendo com algumas ligas como Inconel, monel, hastelloy.

Supõem-se que os mecanismos que os tornam quebradiços são:

- Formação de hidretos (Zr, V, Ti, Mo.).
- Ataque do hidrogênio (formação de água em cobre ou metano em aços).
- Porosidade nos aços seguido de corrosão.

Para evitar a influência destes mecanismos deve-se usar aço inox com baixo conteúdo de carbono, ligas com um mínimo de - constituintes que formem hidretos, ou cobre isento de oxigênio.

b) O hidrogênio é altamente explosivo, sua taxa de ignição ou deflagração fica entre 4-75% em mistura com ar e sua chama é invisível.

Quando sua concentração atinge entre 18-59% no ar, pode-se produzir a detonação que ocorre quando a chama e a onda de choque viajam juntas na mistura, à velocidade supersônica. A velocidade de chama na mistura atinge até 300 cm./s., comparada com - cerca de 40 cm./s. para metano e butano.

O diâmetro de esfriamento ou apagamento de chama (devido a perda de partículas ativas pela alta transferência de calor) para misturas gasosas, tem sido medida nas mesmas condições. Para o hidrogênio é 0,6 mm. enquanto que para propano é 2,0 mm; estes valores diminuem com o aumento de temperatura.

A ignição de misturas gasosas de hidrogênio pode-se dar por uma faísca com uma energia equivalente a 0,019 milijoule.

O equivalente explosivo de um quilograma de hidrogênio é igual a 20 quilogramas de TNT.

c) O hidrogênio facilmente atinge sobrepressões e para evita-las, há necessidade de instalação de válvulas de alívio e sistemas de ventilação adequados.

d) Difunde através de pequenos orifícios, e geralmente com ignição devido a eletricidade estática, queima com chama invisível.

A solubilidade e difusão crescem exponencialmente com a temperatura; a maior parte dos metais tornam-se quebradiços quando submetidos por longos períodos a atmosferas com hidrogênio, isto se deve a introdução do hidrogênio na estrutura do metal produzindo tensões adicionais.

e) Conscientização do pessoal de operação, dos riscos - envolvidos nas operações com hidrogênio.

Operações com hidrogênio

A quantidade de hidrogênio deve ser incluída na determinação do potencial explosivo do sistema. Os tanques de armazenamento devem ser instalados separados da área experimental e o gás canalizado; deve-se usar válvulas solenoides para fechamento rápido em caso de emergência. Se a fonte de hidrogênio estiver perto, usar barricada de proteção.

Observar as seguintes precauções:

- 1.- Usar a mais baixa pressão compatível com o sistema.
- 2.- Usar filtros antes dos reguladores, pois sujeira ou pó, podem causar explosão ou vazamento de pressão.
- 3.- Uma válvula de segurança deve ser fixada na máxima pressão de trabalho permitida pelo sistema.
- 4.- Utilizar indicadores de pressão bem visíveis na linha ou no reator; suas escalas devem ser duas vezes a máxima pressão de trabalho e do tipo especial contra explosão.
- 5.- Válvulas de descarga na atmosfera fornecem um meio de aliviar a pressão entre o cilindro e a válvula para trocar com facilidade os cilindros vazios.

6.- Discos de ruptura podem ser usados como válvulas de segurança ou como válvulas secundarias sendo neste caso fixados - entre 105 a 120% da máxima pressão de trabalho.

7.- Assegurar uma boa ventilao na área de armazenamento dos cilindros para evitar a concentrao do gás acima do limite de explosão (maior que 4%).

II - MÉTODO EXPERIMENTAL

O carvão peneirado através de 125 mesh, seco em estufa por 90 minutos e esfriado num desecador, foi colocado no fundo do reator e imediatamente fechado utilizando como vedação um anel de cobre.

O reator foi colocado dentro do forno e ligado à linha de hidrogênio através da qual deixou-se passar um pequeno fluxo - para expulsar a maior parte do ar do reator; após 5 minutos, fechou-se a saída do gás e pressurizou-se o reator com o gás, até a pressão desejada para a experiência. Uma vez conseguida esta - pressão desconectou-se a linha do gás e isolou-se o reator com - uma chapa protetora de 1/8" de espessura.

Após verificação de que não havia vazamentos através do reator iniciou-se a experiência, mantendo uma taxa de aquecimento de 15°C. por minuto, até atingir a temperatura da reação.

Uma vez atingida a temperatura de reação esta foi mantida geralmente durante 3 horas, período após o qual cortou-se a alimentação e deixou-se o reator esfriar até temperatura ambiente.

Preparo do carvão

O tamanho das partículas utilizadas nas experiências de hidrogenação é menor que 125 micra. Para seu preparo, o carvão foi moído com um pistilo num almofariz de 20 cm. de diametro e logo passado através de uma peneira de 125 micra; toda partícula

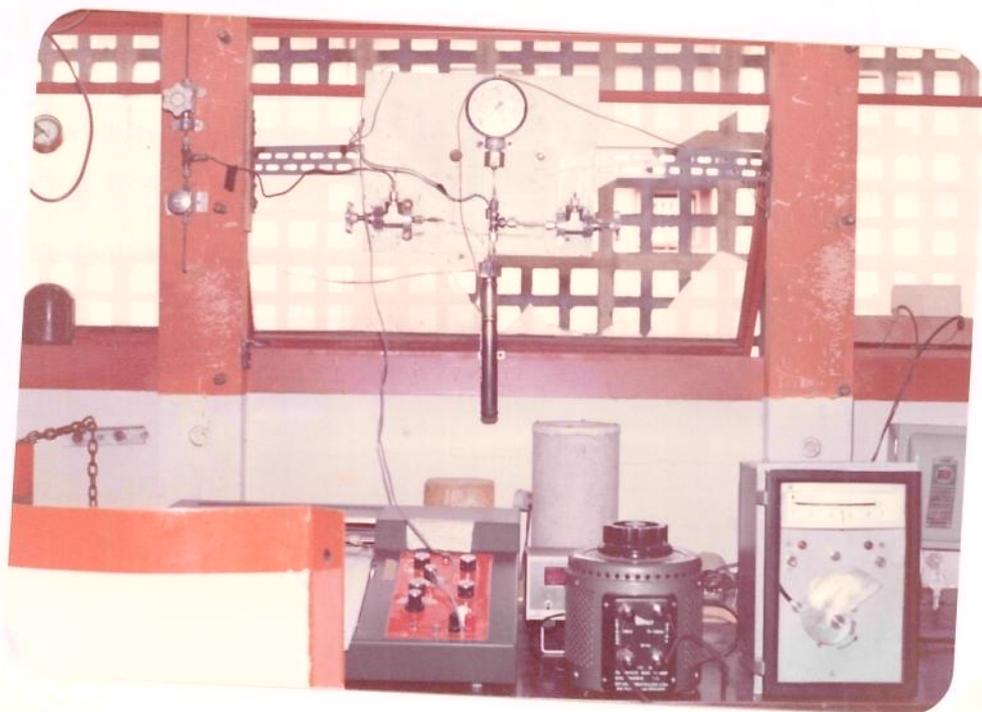
maior foi devolvida al almofariz, reiniciando o processo, até pe-
neirar toda amostra. Este procedimento visa uma certa uniformi-
dade de partícula.

Obtidas as amostras no tamanho desejado, estas foram -
guardadas em frascos fechados para evitar excesso de oxidação. Al-
guns centros de pesquisas realizam esta moagem em atmosfera iner-
te e o carvão é guardado em frascos fechados em atmosfera de argô-
nio ou nitrogênio.

Após homogenização das amostras, retirou-se certa quan-
tidade de amostra, que foi colocada numa placa petri e secada a
104-106°C. durante uma hora. Essa amostra, depois de esfriada em-
dessecador foi hidrogenada.

FIGURA 4

Reator de Batelada da UNICAMP.



Cálculo do Reator de Hidrogenação

O reator foi desenhado para trabalhar com uma pressão inicial de 100 atmosferas e uma pressão máxima de 200 atmosferas, a uma temperatura não superior a 470°C., com uma saída lateral para a instalação de um disco de ruptura.

Volume do reator

Utilizando as relações atômicas entre hidrogênio e carbono para um carvão sub-betuminoso (H/C = 0,80) e para o petróleo (H/C = 1,75) poderemos calcular o volume provável de nosso reator para uma determinada quantidade de carvão a hidrogenar.

Dez gramas de carvão, sem cinzas, terão $\frac{10}{12} = 0,83$ átomo gramas de carbono.

Cada átomo grama de carvão, precisará $1,75 - 0,80 = 0,95$ átomo gramas de hidrogênio para se transformar em petróleo. 0,84 átomo gramas de carbono, precisaram 0,798 átomo gramas de hidrogênio.

Utilizando a relação dos gases ideais, e considerando que a pressão inicial será de 100 atmosferas:

$$\frac{P_1 \cdot V_1}{n_1} = \frac{P_2 \cdot V_2}{n_2} ; \frac{1 \text{ Atm.} \times 22400 \text{ cm}^3}{2 \text{ at-gr.}} = \frac{100 \text{ Atm.} \times ? \text{ cm}^3}{0,798 \text{ at-gr.}}$$

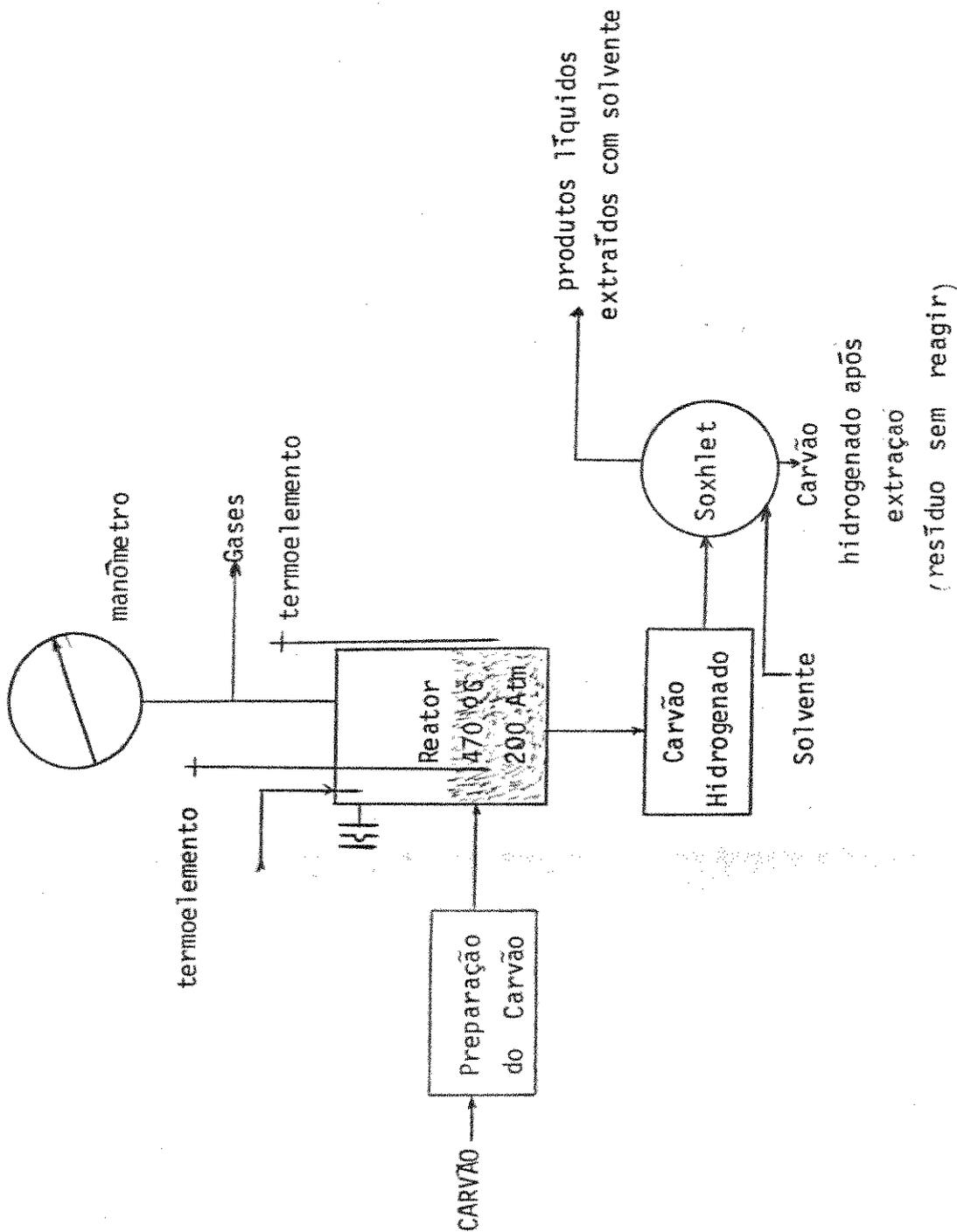
$$V_2 = 90 \text{ cm}^3$$

O volume desejado é 90 cm^3 ; por considerações práticas, nosso reator foi construído com um volume equivalente a 85 cm^3 .

FIGURA 5

Diagrama de fluxo do Reator de Batelada

REATOR DO GRUPO CARVÃO DA UNICAMP



Cálculo da espessura das paredes do reator

Usou-se tubo de aço inox 316 L da Sandvik do Brasil, com as seguintes características:

diâmetro interno = 2,0 cm.

espessura de paredes = 0,2 cm.

Máx. Tensão de trabalho permitida a 510°C.

(MTT.) = 1047 Kgf/cm.²

Observando as características acima, calcularemos a máxima pressão de trabalho tolerável (P), utilizando a seguinte equação (12):

$$\text{Espessura das paredes} = \frac{\text{Pressão trabalho} \times \text{raio interno}}{\text{Tensão de trabalho} - 0,6 \text{ Pressão trabalho}}$$

$$0,2 \text{ cm.} = \frac{P \times 1 \text{ cm.}}{1047 \text{ Kgf/cm.}^2 - 0,6 P}$$

$$\text{Pressão de trabalho} = 187 \text{ Kgf/cm.}^2$$

Como este cálculo foi feito para 510°C, e a temperatura de trabalho situou-se em torno de 470°C, é óbvio que a pressão tolerável, será um pouco maior.

Discos de segurança

Utilizaram-se discos de segurança fornecidos por Elfab-Hughes de Inglaterra, com as seguintes características:

material : aço inox

Pressão de ruptura: a 150°C, 275 atmosferas

a 250°C, 150 atmosferas

Cálculo do forno de aquecimento

O forno para aquecer o reator foi construído no laboratório, e calculado para atingir uma temperatura de 500°C em 30 minutos.

Para o cálculo da potência, estimamos um volume aquecido de 400 cm³ de aço.

Calor específico do aço = 0,11 cal/gr-°C

Densidade do aço = 7,82 gr/cm³

Equação utilizada:

Calorias = massa x calor específico x variação de temperatura

Calorias = (400 x 7,82) gr x 0,11 cal/gr-°C x (500-20)°C

Calorias = 165.160

Se o aquecimento for feito em 30 minutos, a potência necessária será 385 cal/seg.(watts); estimando 50% de perdas de calor precisaremos uma potência útil de 570 watts.

Para o cálculo da resistência de aquecimento, existem vários métodos de cálculo, alguns fornecidos pelos fabricantes.

Em nosso caso, nos basearemos no método mais simples, usando como constante uma voltagem média de 80 volts.

Para 80 volts, utilizando a relação Potência = Voltagem x Intensidade, sabendo que nosso forno precisará de uma potência de 570 watts, a resistência deverá suportar uma carga de 7 ampères.

Agora utilizando a outra relação (Voltagem)² = Potência x Resistência; poderemos determinar o valor de resistência equivalente que em nosso forno será igual a 11,2 ohms.

Deveremos utilizar uma resistência que trabalhe com 7 ampères de carga e que tenha um comprimento equivalente a 11,2 - ohms.

Usou-se fíio Kanthal nº 16 com um comprimento equivalente a 11,2 ohms de resistência, e um regulador variável de voltagem, marca Variac de 0-130 volts, com uma capacidade de 1,5 Kwatt.

Sistema de Controle da Temperatura e Pressão

Um tubo de aço inox de 1/8 de polegadas, fechado na extremidade inferior foi soldado na tampa do reator e introduzido até às 3/4 partes do reator.

Dentro do tubo, alojou-se um termoelemento de romel-alumel e seu sinal foi registrado num registrador Sargent Welch (sensibilidade 1 mV. de fundo de escala); outro termoelemento instalado na parte externa do reator comandava o controlador de temperatura do forno (marca Engro Modelo 900 TC, sensibilidade 0,5% de fundo de escala)

O aquecimento do forno não ultrapassa uma velocidade de 150C por minuto, e uma vez atingida a temperatura de trabalho, esta foi mantida constante até o final da experiência, onde todo o sistema foi deixado esfriar até temperatura ambiente.

A pressão foi controlada visualmente através de um manômetro instalado no topo do reator, e registrada a cada 15 minutos, durante cada experiência.

Coleta dos Gases

Os gases foram coletados em "traps" de vidro refrigerado com nitrogênio líquido; nos quais são condensados os gases com ponto de liquefação mais alto (hidrocarbonetos, H_2S , CO , CO_2 , N_2 , O_2 .)

Cálculo do volume do "trap"

Os produtos gasosos de uma gaseificação normal situam-se em torno de 20% em peso, do carvão utilizado. Supondo-se uma mistura gasosa constituída por: 45% de metano, 35% de dióxido de carbono, 15% de etano e 5% de propano; o peso molecular médio desta mistura será 29,3.

Utilizando a relação dos gases ideiais, e supondo-se 10 gramas de carvão, o volume necessário para suportar a pressão de 1,5 atmosferas gerada pelos gases será de 1 litro. Os "traps" foram desenhados com um volume de 1,2 litros e protegidos com fita colante.

Operação de coleta

Os balões são lavados com um fluxo de hidrogênio, e resfriados num "dewar" com nitrogênio líquido; após a constatação de não condensação de impurezas, faz-se passar, a baixa velocidade, o gás do reator.

Para verificar a eficiência do traps, foi colocado outro em série, verificando-se que o segundo não tinha condensado. Após a passagem dos gases, o trap é fechado e levado a temperatura ambiente para a extração de amostras para análise cromatográfica.

Coleta do carvão

No início das experiências o carvão era colocado num tubo de vidro, procedimento que dificultava a sua retirada, pois este aderiria às paredes; como o volume do reator diminuía, optou-se por colocar o carvão diretamente.

Uma vez recuperados os gases, o reator é aberto e o carvão guardado em frascos fechados, para a obtenção de amostras homogêneas para análise.

Análise Química.

As análises químicas foram realizadas nas seguintes áreas: determinação da composição gasosa da reação, análise dos produtos líquidos obtidos por extração com solvente, análise elementar do carvão e método utilizado para a determinação da porcentagem de conversão. Estes métodos estão descritos nos apêndices.

III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Aproximadamente 90 experiências foram realizadas, utilizando como variáveis: gás de reação, tempo de reação, pressão inicial, e temperaturas de reação para os diferentes carvões.

Os resultados são expressos em porcentagens de cinzas no carvão, original seco, hidrogenado, e após hidrogenado e extraído com benzeno. A extração líquida é o valor experimental obtido após extração com soxhlet e referido sō a materia orgânica. Por ũltimo, as porcentagens de conversão gasosa e total foram calculadas segundo o mētodo utilizado por Mukherjee e que estā descrito no apēndice (10); a porcentagen de conversão líquida foi calculada pela diferença entre as conversões total e gasosa.

A anālise imediata dos carvões foi uma das primeiras anālises feitas, para se ter uma ideia da matēria volátil, carbono fixo e porcentagens de cinzas dos carvões; os resultados referidos em base seca sōo fornecidos na tabela V.

Tabela V

Carvão	Matēria Volátil	Carbono Fixo	Cinzas	Umidade
Candiota	19,1	28,9	52,0	6,5
Leão Butiā	17,7	19,4	62,9	4,9
Charqueadas	19,4	39,6	41,0	5,5
Illinois n96 Sub-Bet.	42,8	49,1	8,1	6,4
Pennsylvania Bet.	36,6	58,3	5,1	1,3
North Dakota Lignito	56,1	29,6	14,3	12,3

Pode-se ver que o carvão lignito é o de maior conteúdo de matéria volátil, seguido do Illinois, Pennsylvania e por último, dos três carvões nacionais.

Outra análise destinada a caracterizar os carvões, foi a determinação elementar de carbono, hidrogênio e por diferença, oxigênio e nitrogênio. Este tipo de análise foi feito num equipamento - por nos construído, semelhante a outro utilizado no ITERS.

Esta análise somada à análise de enxofre, feita pelo método Eschka, nos fornece as porcentagens relativas dos principais elementos orgânicos do carvão. A seguir, na tabela VI, são indicados os valores obtidos, incluindo-se uma coluna adicional para a relação hidrogênio/carbono (H/C).

Tabela VI

Carvão	%C	%H ₂	%S	%O ₂ +N ₂	%Cinzas	H/C
Candiota	38,5	3,7	0,6	13,0	44,2	1,2
Leão Butiã	31,2	3,2	0,3	11,5	53,8	1,2
Charqueadas	42,9	4,1	0,3	14,9	37,8	1,2
Illinois Sub-Bet.	62,0	5,0	2,9	22,4	7,7	1,0
Pennsylvania Bet.	66,1	5,5	0,8	22,1	5,5	1,0
Lignito	55,0	5,7	0,6	31,2	7,5	1,2

A figura nº 6, mostra os resultados obtidos nas mesmas condições de hidrogenação para os seis carvões; o desvio médio é expresso pelas barras. As variáveis fixas foram as seguintes: - Pressão inicial 100 atmosferas; Temperatura de hidrogenação 470°C; Tempo de reação 3 horas.

Na abcissa foram graficados as porcentagens de conversão total, e na ordenada os carvões foram ordenados pelo "rank" e dentro de cada rank, pelas suas porcentagens de cinzas.

Observando detidamente a figura 6, vemos que os carvões Candiota e Leão Butiã apresentam as maiores porcentagens de conversão, seguidas do Lignito e Charqueadas.

Segundo a tabela VI, os carvões com conteúdo de matéria volátil mais elevado são Lignito, Illinois e Pennsylvania, dos quais se poderia esperar a maior reatividade.

Esta elevada reatividade dos nossos carvões poderia ser explicada a partir do alto conteúdo de minério que atuaria como catalisador ou diluente no processo de hidrogenação.

Muhkerjee et al....(13), tem mostrado que o efeito catalítico está diretamente relacionado com o conteúdo de minério, que dificulta seu aproveitamento na queima convencional.

No conteúdo mineral dos carvões brasileiros são constantes, alumina, sílica, pirita e diversos óxidos metálicos, compostos de reconhecida atividade catalítica.

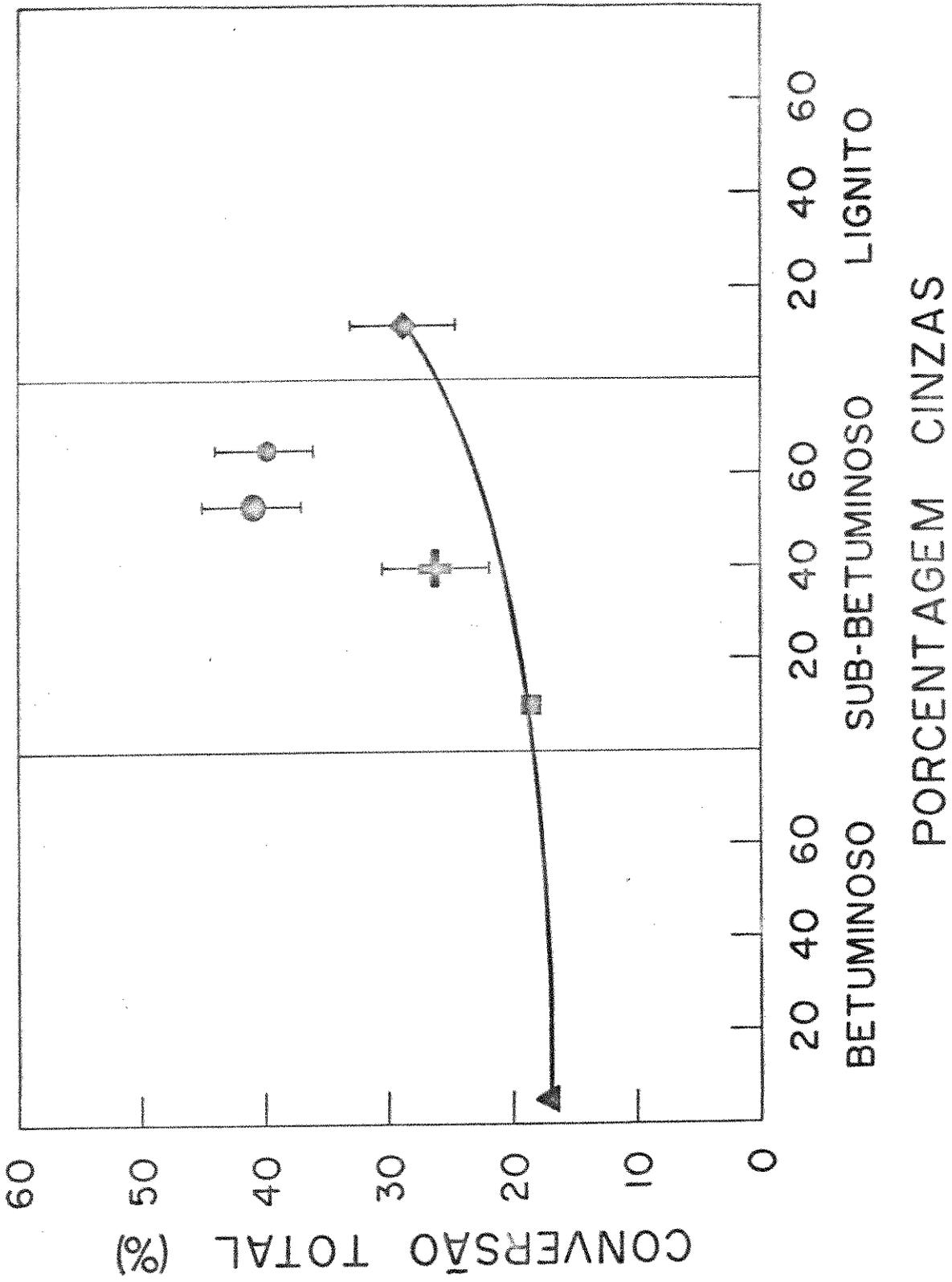
A matéria carbonosa de nossos carvões é composta principalmente de vitrinita, maceral altamente reativa, e inertinita, maceral que se crê, apresenta alta reatividade nos processo de hidrogenação.

FIGURA 6

Porcentagens de conversão total para
diversos carvões, nas mesmas condições
de pressão e temperatura

Gás Hidrogênio

	Candiota
	Charqueadas
	Leão Butiã
	Illinois nº6 Sub-Betuminoso
	Pennsylvania Betuminoso
	North Dakota Lignito



Gray et al....(5), tem mostrado que acrescentando material inerte a alguns carvões sul-africanos é difícil determinar algum - efeito catalítico, pois a matéria mineral também atua como diluente interno, reduzindo a aglomeração das partículas de carvão e favorecendo sua hidrogenação.

De qualquer modo, existe uma alta reatividade dos carvões Candiota e Leão Butiã ao serem hidrogenados nas condições utilizadas em nossos laboratórios(14); reatividade que poderia ser aproveitada em novos processos de hidrogenação, como por exemplo, hidrogenação direta por hidropirólise rápida.

Também foram realizadas experiências de controle, usando um gás inerte (pirólise); os resultados são mostrados na figura 7. Vemos que o Lignito, carvão com maior conteúdo de matéria volátil - apresenta a maior porcentagem de conversão; no outro extremo, temos o carvão Pennsylvania Betuminoso. A porcentagem de conversão para os Sub-betuminosos fica perto de 20%. Vê-se que é praticamente um processo de gaseificação ou pirólise.

A Figura nº 8, mostra os resultados de uma série de experiências realizadas com carvão Candiota. Nela observa-se a conversão total como função crescente da pressão, o que era de se esperar, pois à medida que a pressão aumenta, o hidrogênio tem maior possibilidade de se introduzir na molécula de carvão.

O processo Bergius, utilizado na II Guerra pela Alemanha, trabalhava com pressões entre 300 e 600 atmosferas.

FIGURA 7

Porcentagens de conversão total para diversos carvões, nas mesmas condições de pressão e temperatura.

Gás Argônio

-  Candiota
-  Charqueadas
-  Leão Butiã
-  Illinois n96 Sub-Betuminoso
-  Pennsylvania Betuminoso
-  North Dakota Lignito

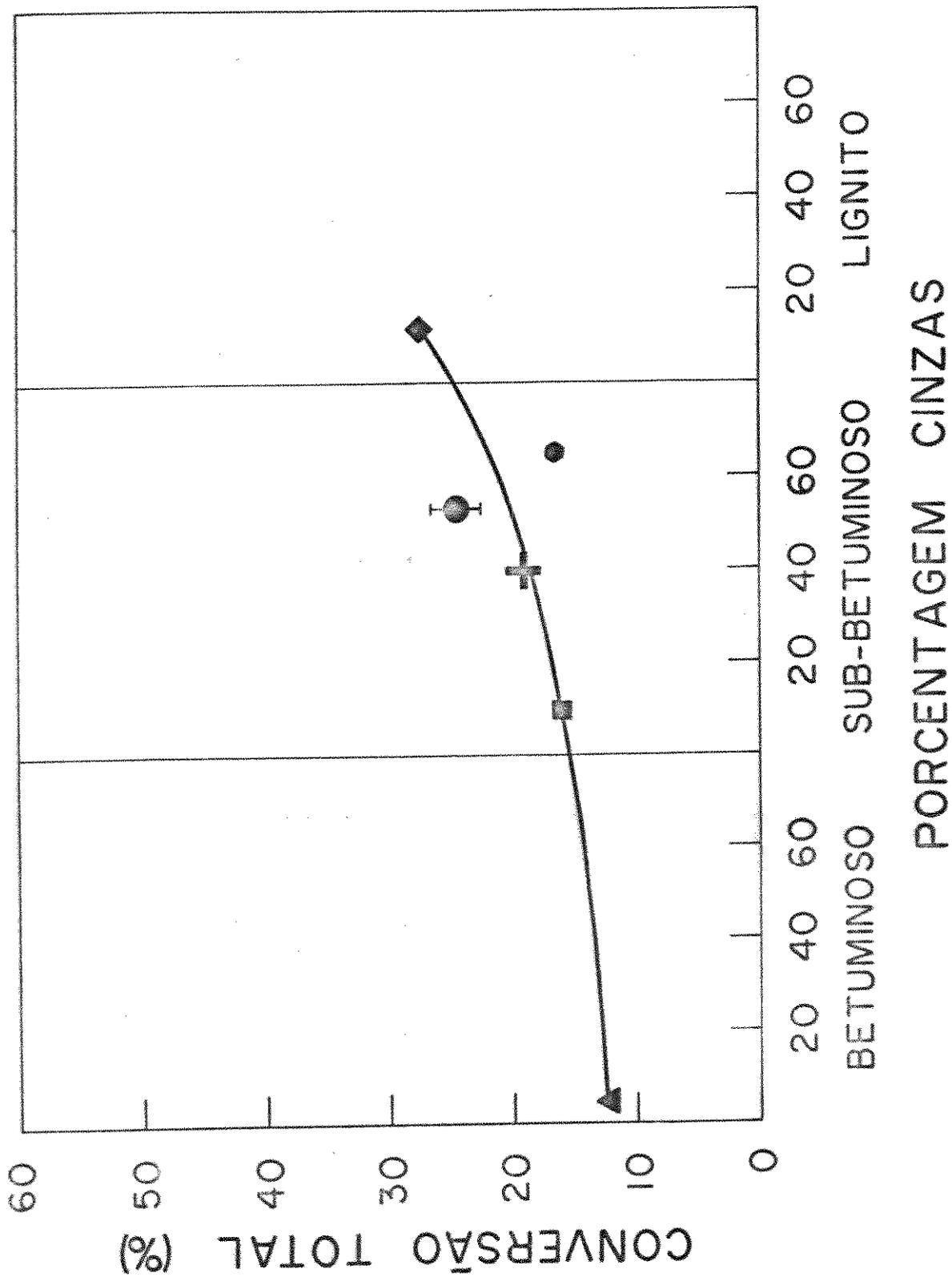
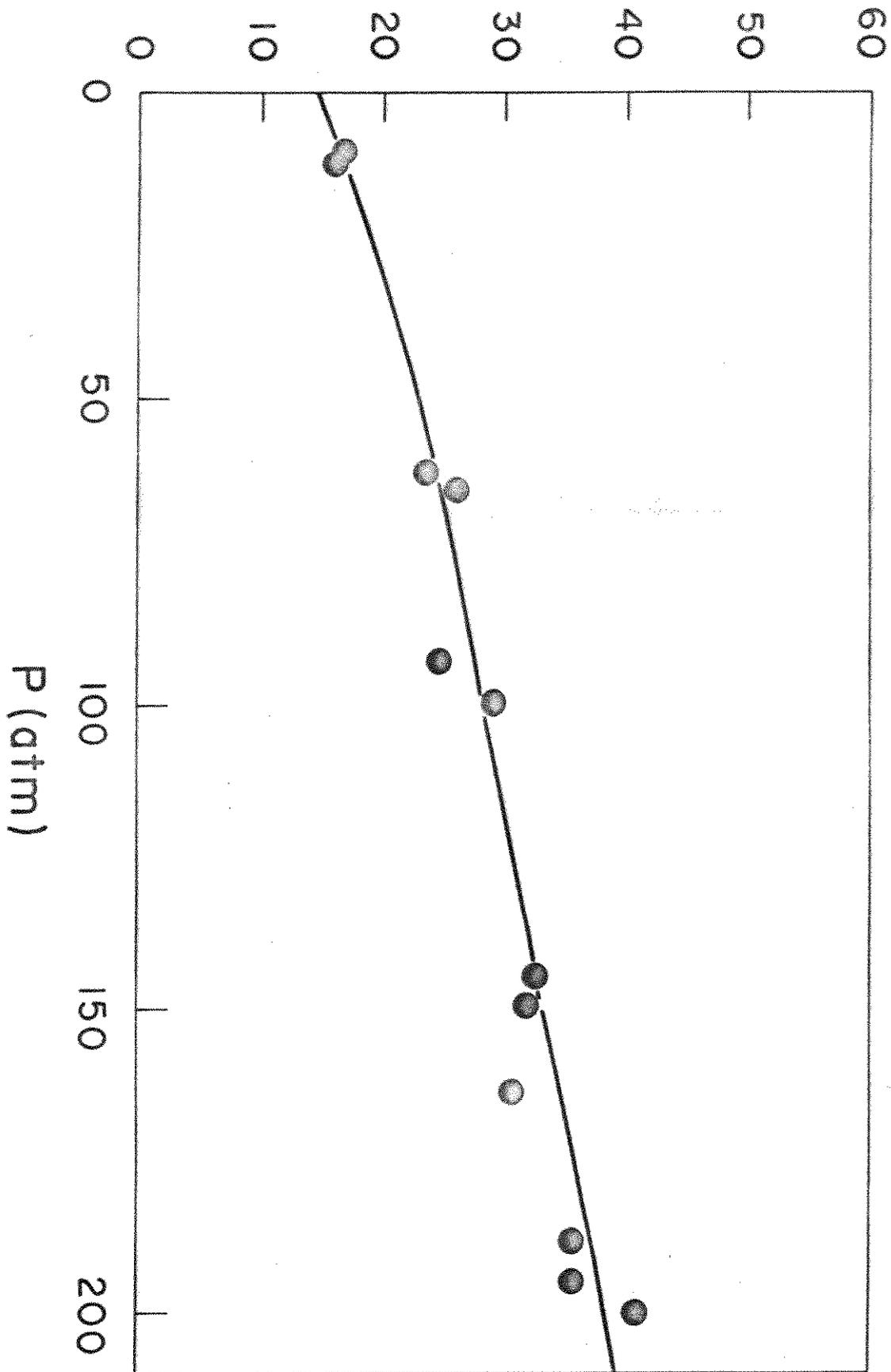


FIGURA 8

Porcentagem de conversão total para
diferentes pressões do carvão Candiota.

CONVERSÃO TOTAL (%)



A figura nº9 nos mostra a porcentagem de conversão do carvão Candiota para diversos tempos de reação, podemos ver que não se aprecia um aumento de conversão significativo para 3 ou 4 horas de reação, isto nos indicou que o tempo mais apropriado para nossas experiências de hidrogenação foram 3 horas.

A medida que o tempo de reação diminui, a porcentagem de conversão é menor. No processo de hidrogenação catalítica de Bergius, o tempo de reação se mantinha entre 30 a 120 minutos. - No processo Pott-Broche o tempo de reação era 60-90 minutos, ambos processos desenvolvidos na faixa de temperaturas de 400-500°C.

Quando a temperatura de reação é maior, os tempos de reação são mais curtos, isto é demonstrado no processo "Flash Hydro pyrolysis" em que os tempos de reação se mantem na faixa de segundos.

A figura Nº10 nos mostra uma análise tipo, da fração gasosa do carvão Candiota usando colunas de Porapak Q e Peneira Molecular 5 A.

Vemos no gráfico que o hidrocarboneto em maior porcentagem é metano, seguido de etano, propano e butano, existem pequenas quantidades de pentano e hidrocarbonetos superiores; o monóxido de carbono que aparece usando a coluna de Peneira Molecular também é significativo. É interessante notar que aparecem traços de SO_2 , H_2S , oxigênio e nitrogênio.

FIGURA 9

Porcentagem de conversão total para
diversos tempos de reação do carvão
Candiota.

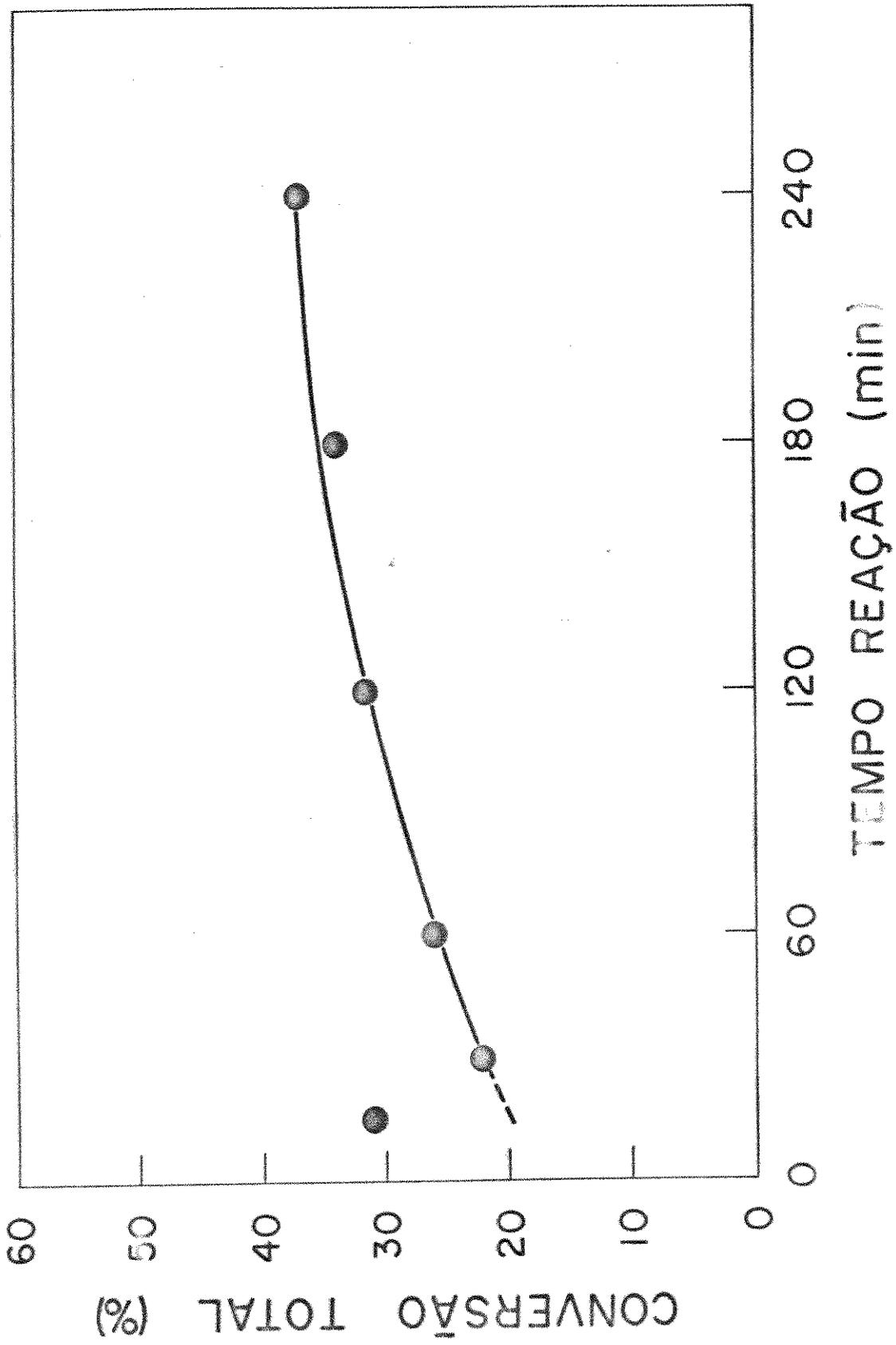
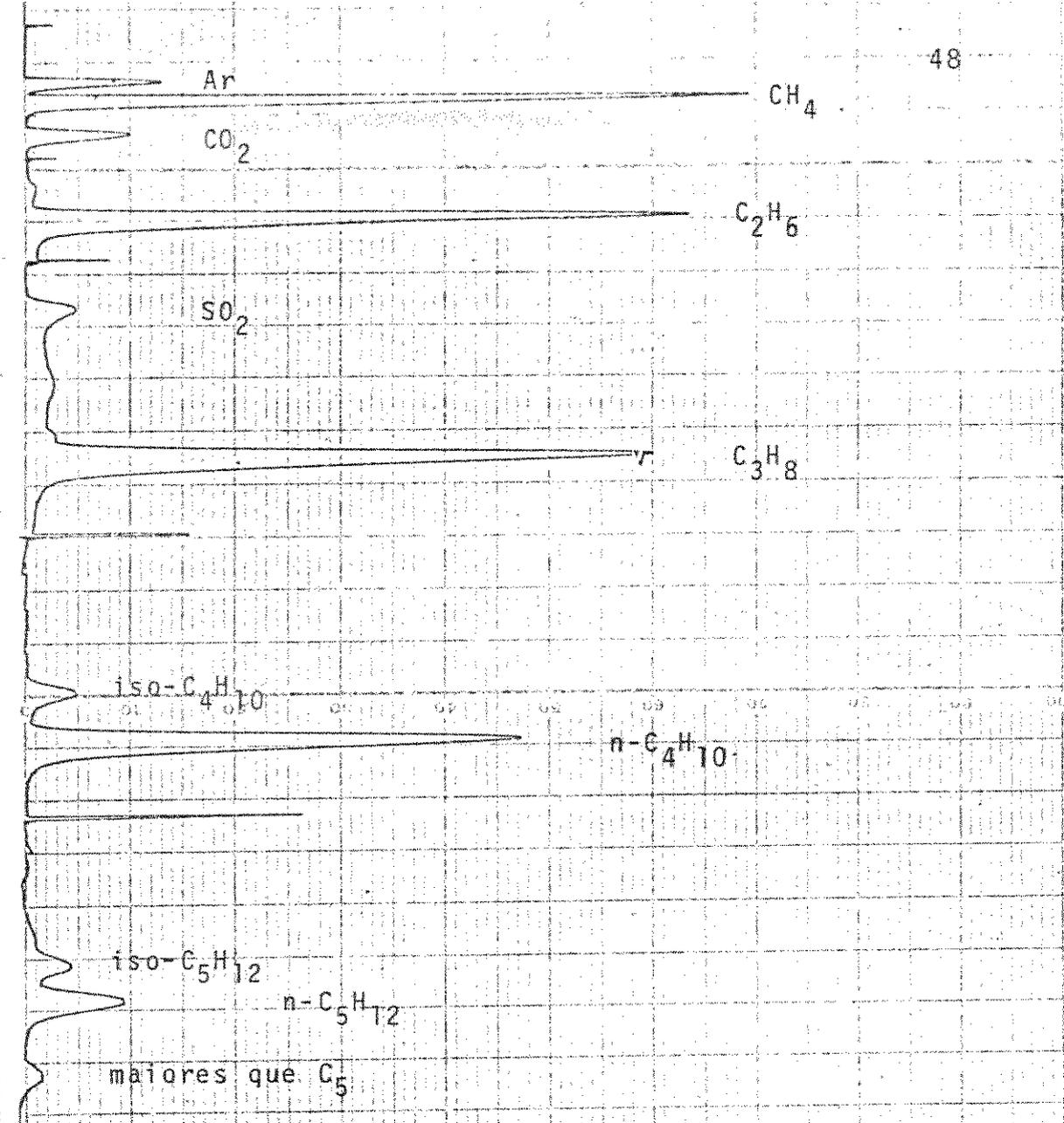


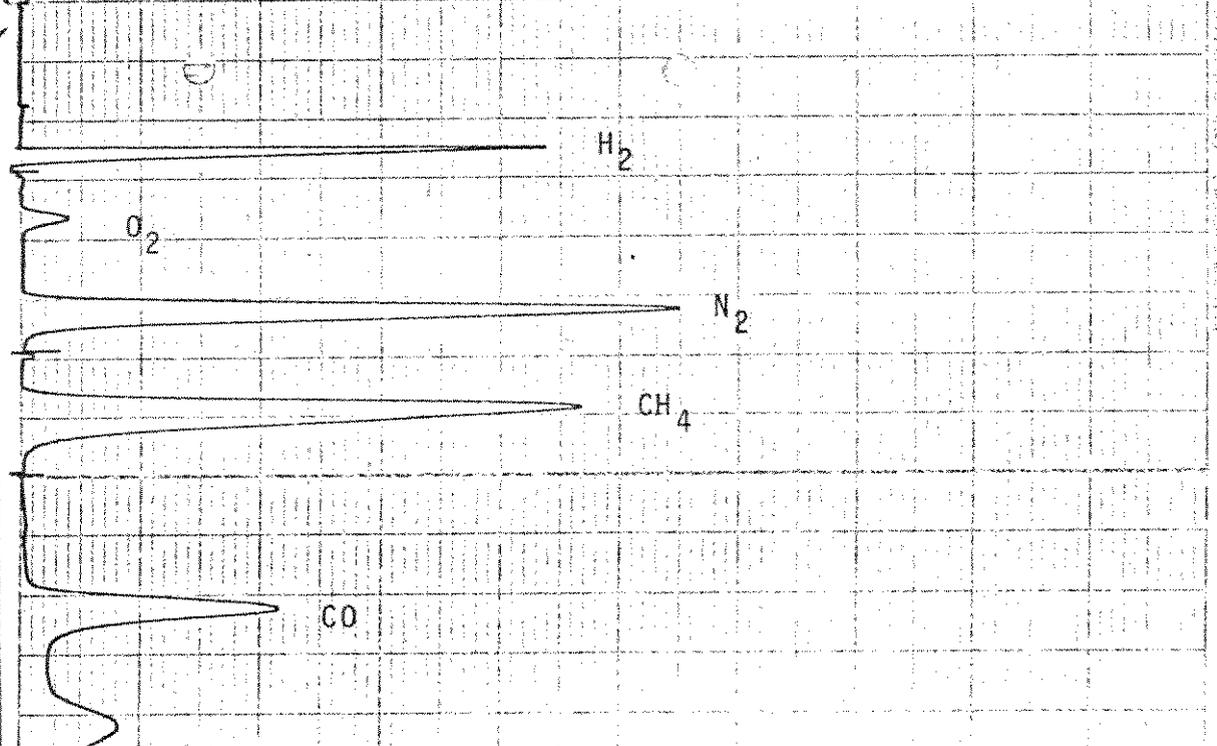
FIGURA 10

Análise Gasosa Típica do carvão Candiota

Coluna Porapak-Q



Coluna Peneira Molecular



Vertical text on the right edge of the page, likely a reference or identification code.

Em um trabalho apresentado por José Luiz Piazza (15), temos as porcentagens de hidrocarbonetos gasosos e gases sulfurados obtidos destas experiências de hidrogenação; como é de interesse para a avaliação destas experiências, estas porcentagens são indicados na tabela VII .

Tabela VII

Carvão	Hidrocarbonetos Gasosos (%)	Gases Sulfurados (%)
Candiota	63,6	2,36
Leão Butiã	74,7	0,48
Charqueadas	60,2	1,35
Illinois nº6 Sub-Bet.	54,4	6,88
Pennsylvania Bet.	77,8	2,81
North Dakota Lignito	26,7	1,28

V - EXPERIÊNCIAS EM BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY EUA.

(Durante Julho a Agosto de 1979)

1.- Operação:

Quatro quilogramas de carvão foram moídos num moinho de discos até um tamanho inferior a 150 micra ; o carvão foi colocado numa estufa com vácuo a uma temperatura de 30-40°C durante uma noite. No outro dia o carvão foi colocado no reator.

2.- Reator

O reator basicamente é um tubo vertical de aproximadamente 3,20 metros de comprimento e 2,5 cm. de diâmetro interno. Na parte superior estão 4 fornos de 60 cm. de comprimento, produzindo uma zona de aquecimento de aproximadamente 2,50 metros; imediatamente após está a zona de refrigeração, que utiliza ventiladores de ar de modo que o resíduo carbonoso e gases, cheguem até a parte inferior a uma temperatura entre 150-200°C.

Uma vez colocado o carvão, verificou-se a inexistência de vazamentos e deixou-se o reator com vácuo durante a noite. No outro dia injetou-se hélio a 34 atmosferas, para agora testar a inexistência de vazamento; uma vez verificado isto, substituiu-se o hélio pelo hidrogênio, iniciando-se a hidrogenação.

Um cromatógrafo operado indiretamente, analisou as diversas amostras gasosas nos diferentes níveis de amostragem, durante toda a experiência, de aproximadamente 90 minutos.

Após o término, o reator foi levado à pressão ambiente, efetuando-se a troca de hidrogênio por hélio, e uma vez esfriado até uma temperatura que permitisse trabalhar comodamente, retirou-se os líquidos condensados nas trampas esfriadas com gelo seco, como também o carvão que sobrou no alimentador e o resíduo carbonoso da parte inferior ("char")

Para a análise química, recolheram-se amostras de carvão original, antes de colocá-lo no reator, e após a hidrogenação retirou-se uma segunda amostra do carvão que ficou no alimentador, para comparação.

Após hidrogenação recolheram-se amostras do resíduo carbonoso e amostras de óleo coletado nas trampas condensadoras.

3.- Resultados

Os resultados da experiência realizada a 100 atmosferas e temperaturas entre 750 e 900°C, são mostradas na figura nº 11.

Para um tempo de reação de 1,9 segundos, a temperatura foi de 750 °C, para 3,6 segundos foi de 825°C, e para 5,6 e 7,5 segundos ela se manteve em 900°C.

Se analisarmos os resultados, vemos que a 750°C temos a mesma conversão tanto para líquidos como para gases; à medida que a temperatura aumenta, a quantidade de gases cresce rapidamente até atingir a máxima conversão na faixa dos 825°C. Os produtos líquidos chegam a um pequeno máximo em 825°C e logo se mantêm praticamente constantes.

A taxa máxima de conversão se dá a tempos de reação de 5,6 segundos e temperaturas de 900°C, onde atinge cerca de 47% de conversão de carbono. É interessante notar a seletividade dos produtos obtidos: nos gases são achamos metano e nos líquidos são benzeno, isto é, a conversão é exclusivamente em hidrocarbonetos.

A experiência nº 15, feita em Brookhaven, com carvão lignito a uma temperatura de 815°C e uma pressão de 100 atmosferas(16), e a nº128, a 170 atmosferas e 900°C(17), poderiam servir como dados comparativos .

Os valores destas experiências são indicados a seguir na tabela VIII, como também os do carvão Candiota.

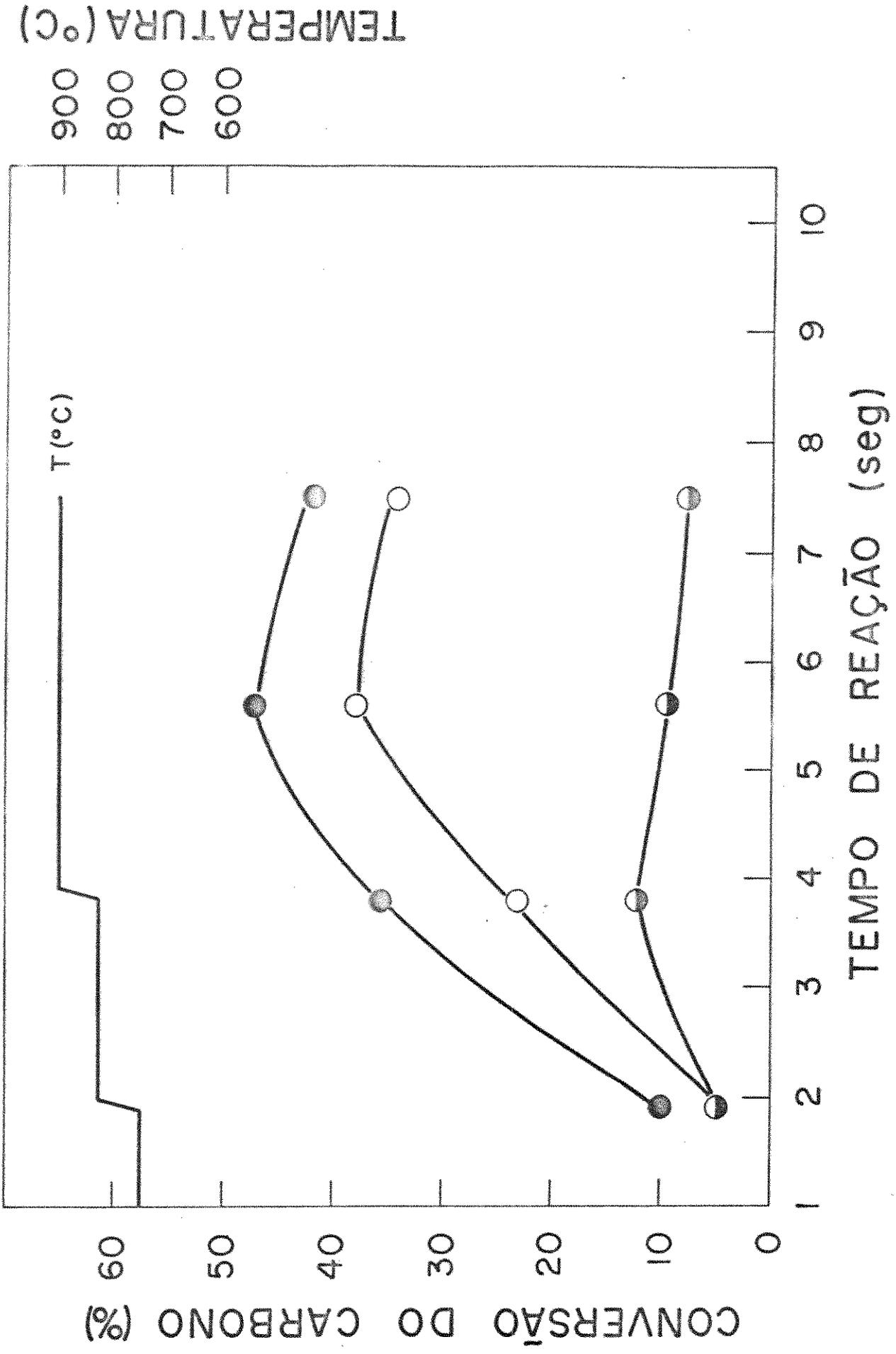


Tabela VIII

Carvão	Produtos Gasosos (%)		Produtos Líquidos (%)		Total de Hidrocarbonetos
Lignito 100 atm. 815°C	Metano	26,3	Benzeno	8,5	40,0
	Etano	5,2			
	Totais	31,5		8,5	
Lignito 170 atm. 900°C	Metano	59,5	Benzeno	0,1	59,6
Candiota 100 atm. 900°C	Metano	37,7	Benzeno	9,3	47,0

Dos resultados acima, podemos ver que a hidrogenação do carvão Candiota é bastante seletiva, fornecendo são dois tipos de produtos; também vemos que a porcentagem de produtos líquidos é maior que nas experiências com lignito. Isto é interessante do ponto de vista de liquefação do carvão.

A segunda experiência foi realizada a 170 atmosferas, e 750°C em toda a zona de aquecimento do reator; estes resultados são mostrados na figura 12 e comparados com a experiência nº115 de Brookhaven(17), feita com carvão lignito nas mesmas condições.

Na figura 12, podemos observar que as porcentagens totais de conversão do carbono são bem maiores para o lignito; por outro lado, as porcentagens de produtos líquidos são maiores para nosso carvão Candiota.

FIGURA 12

Conversão do carbono X Tempos de residência dos carvões Lignito e Candiota a 170 atmosferas, no "Flash Hydrolysis Process". Brookhaven National Laboratory. EUA.



Candiota



North Dakota Lignite



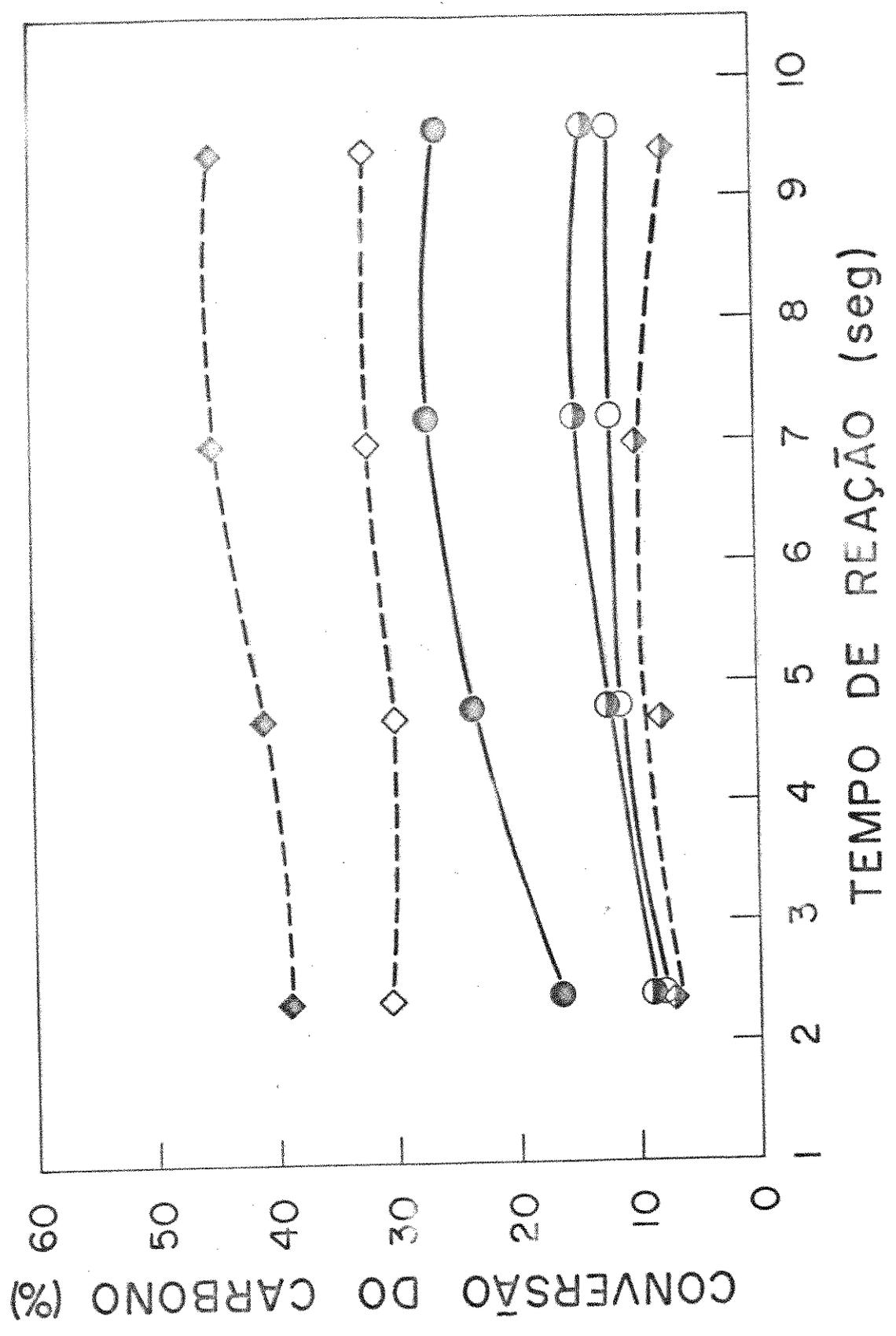
Conversão Líquida



Conversão Gasosa



Conversão Total



Com o propósito de visualizar mais facilmente, os diversos produtos, tanto de lignito como de Candiota, a seguir na tabela IX são indicados os diversos valores obtidos nas duas experiências.

Tabela IX

Carvão	Produtos Gasosos		Produtos Líquidos		Total de Hidrocarbonetos
		(%)		(%)	
Lignito 170 atm. 750°C	Metano	22,7	Benzeno	9,8	
	Etano	9,3	Tolueno	0,1	
	CO	2,8			
	Totais	34,8		9,9	44,7
Candiota 170 atm. 750°C	Metano	12,1	Benzeno	14,8	26,9

Vemos outra vez que a maior vantagem de -
nosso carvão é sua elevada taxa de conversão em produtos líquidos,
campo que será investigado futuramente pelo grupo Carvão da UNICAMP.

Uma vez em funcionamento nosso novo reator,
é evidente a busca dos parâmetros que otimizem a reação, seja para
a obtenção de produtos líquidos ou gasosos.

Novo Reator de Hidrogenação Direta por Hidropirólise Rápida

O reator para hidrogenação direta por hidropirólise rápida foi calculado para uma pressão de trabalho de 150 atmosferas a 700°C.

As propriedades dos materiais utilizados foram entregues pelo fornecedor, Sandvik do Brasil, como também o método de cálculo para equipamentos de alta pressão de paredes finas.

Nos cálculos foi considerado o 67% da "creep rupture" do material em 10.000 horas de serviço.

Foi aproveitado o modelo existente em Brookhaven National Laboratory, adaptado aos materiais existentes no mercado. Os fornos, sistemas de resfriamento e praticamente todos os componentes serão nacionais, o mesmo para os sistemas de controle.

Atualmente o corpo do reator, como os vasos de pressão, estão na fase de usinagem. Esperamos que no primeiro semestre de 1980, ele entre em funcionamento.

4.- O carvão Cândia apresenta uma alta seletividade em baixa ou alta temperatura de reação. Ele produz, como produtos gasosos, CO e H_2 , e como produtos líquidos C_6H_6 e C_7H_8 .

5.- A experiência realizada a 170 atmosferas, nos dá uma alta taxa de conversão a produtos líquidos quando comparada com um carvão lignito de baixo teor de minério, embora a conversão total seja inferior à taxa de conversão total do lignito.

Tabela X

Data	Nº	Carvão	Gramas	Gás	T°C	Pressões		Tempo horas	Carvão		Ext. Liq.	% Conversões Líquida Gasosa Total			
						Inic. Med. Final	Final		Orig. Cinzas	Hidrog. Cinzas			Após Ext. Cinzas		
11-07-77	21	Charq.	10,0	H ₂	434	101	172	92	47,9	54,3	54,9	7,7	2,1	24,9	27,0
13-07-77	22	Charq.	10,0	H ₂	440	100	177	93	47,6	52,8	53,2	13,1	0,2	20,7	20,9
18-07-77	23	Charq.	10,0	H ₂	469	100	180	90	52,0	61,2	61,5	12,4	1,2	34,9	36,1
03-08-77	24	Charq.	10,0	H ₂	470	100	175	90	53,2	60,8	61,1	12,6	0,9	30,1	31,0
08-08-77	25	Charq.	estorou	H ₂											
09-08-77	26	Charq.	10,0	H ₂	470	470	188	90	55,99	62,0	62,1	13,0	0,6	25,6	26,2
11-08-77	27	Illin.	10	H ₂	465	465	192	104	9,2	10,5	10,8	6,7	1,9	14,6	16,5
22-08-77	28	Illin.	10,0	H ₂	465	465	190	100	8,41	10,1	10,4	9,8	2,7	18,0	20,7
24-08-77	29	Illin.	estorou	H ₂											
26-08-77	30	N.Dak.	10,0	H ₂	462	462	220	85	7,5	12,7	13,0	6,7	2,8	43,2	46,0
30-08-77	31	N.Dak.	10,0	H ₂	471	471	196	99	12,5	17,3	17,3	7,1	--	32,2	32,2
02-09-77	32	N.Dak.	10,4	H ₂	471	471	222	100	8,7	12,4	12,8	3,5	3,2	32,0	35,2
08-09-77	33	N.Dak.	10,0	H ₂	469	469	205	100	10,9	15,1	14,4	6,2	--	27,6	27,6
09-09-77	34	N.Dak.	10,0	H ₂	472	472	210	100	11,0	15,8	16,0	4,8	2,1	33,1	35,2
16-09-77	35	N.Dak.	10,0	H ₂	463	463	231	100	11,2	15,4	15,1	3,4	--	29,6	29,6
27-09-77	36	N.Dak.	10,0	H ₂	463	463	210	105	10,6	14,0	13,8	5,9	--	26,1	26,1
30-09-77	37	N.Dak.	10,6	H ₂	435	435	188	105	10,6	13,1	13,3	4,3	1,5	21,5	23,0
06-10-77	38	N.Dak.	10,3	H ₂	404	404	190	108	13,3	16,1	15,1	3,1	--	18,0	18,0
10-10-77	39	N.Dak.	11,3	H ₂	438	438	210	107	13,3	17,4	17,3	3,1	--	27,0	27,0
11-10-77	40	Penns.	10,0	H ₂	470	470	190	110	5,6	6,7	6,7	0,8	--	17,4	17,4

Data	Nº	Carvão	Gramas	Gás	T°C	Pressões		Tempo horas	Carvão		Carvão Hidrogr. Cinzas	Carvão		% Conversões		
						Inic.	Med. Final		Orig. Cinzas	Após Ext. Cinzas		Ext. Liq.	Ext. Gasosa Total			
13-10-77	41	Penns.	9,8	H ₂	473	100	190	100	3	5,2	6,0	6,1	2,9	1,7	13,5	15,2
24-10-77	42	Candiota	10,0	H ₂	470	100	200	82	3	46,2	57,6	61,2	14,8	9,5	40,2	49,7
25-10-77	43	Candiota	10,6	H ₂	470	99	160	75	3	47,1	58,5	61,6	14,4	8,3	40,6	48,9
27-10-77	44	Candiota	10,5	H ₂	440	100	162	88	3	47,3	55,4	58,6	18,9	9,7	30,4	40,1
04-11-77	45	Candiota	10,0	H ₂	440	102	173	89	3	46,8	54,2	56,3	10,9	10,4	28,2	38,6
07-11-77	46	L. Butiã	10,0	H ₂	470	100	155	89	3	64,6	72,3	74,3	10,9	9,6	36,9	46,5
09-11-77	47	L. Butiã	10,0	H ₂	470	100	162	90	3	64,5	71,9	74,0	10,8	8,9	35,4	44,3
11-11-77	48	L. Butiã	10,0	H ₂	440	98	152	85	3	64,6	70,7	73,5	14,3	12,2	29,9	42,1
16-11-77	49	L. Butiã	10,0	H ₂	440	100	162	89	3	64,7	71,0	74,1	15,9	13,6	30,5	44,1
18-11-77	50	Estourou														
21-11-77	51	Illinois	10,0	H ₂	470	100	176	99	3	9,7	11,4	11,6	5,4	1,3	16,9	18,2
23-11-77	52	Charq.	10,0	H ₂	470	99	170	93	3	40,0	45,3	45,6	0,6	0,9	20,9	21,8
25-11-77	53	Candiota	10,0	Ar	470	100	209	100	3	47,1	53,6	52,8	-	-	22,2	22,2
29-11-77	54	Candiota	10,2	Ar	470	100	230	105	3	46,9	53,7	53,7	-	-	26,3	26,3
01-12-77	55	L. Butiã	10,0	Ar	440	100	215	100	3	64,5	69,4	68,9	-	-	21,8	21,8
02-12-77	56	L. Butiã	10,0	Ar	470	95	187	99	3	64,8	68,3	68,1	-	-	16,6	16,6
05-12-77	57	Charq.	10,0	Ar	470	99	200	100	3	40,5	44,8	44,5	-	-	16,5	16,5
07-12-77	58	Charq.	10,0	Ar	470	95	189	96	3	40,4	44,8	44,5	-	-	16,8	16,8
08-12-77	59	N. Dak.	10,0	Ar	470	90	216	104	3	10,4	13,6	13,7	-	-	27,2	27,2
09-12-77	60	N. Dak.	10,0	Ar	470	101	236	109	3	10,8	12,4	14,3	-	13,6	14,0	27,6
14-12-77	61	Penns.	10,1	Ar	470	102	210	101	3	5,9	6,6	6,6	-	-	12,1	12,1
15-12-77	62	Penns.	10,1	Ar	470	98	200	100	3	6,0	6,5	6,8	3	3,5	9,0	12,5

Data	Nº	Carvão Gramas	Gas	T°C	Pressões		Tempo horas	Carvão		Carvão Orig. Cinzas	Carvão Hidrog. Cinzas	Carvão Após Ext. Cinzas	Ext. Liq.	% Conversões Líquida Gasosa Tot.
					Inic. Med.	Final		Carvão	Carvão					
20-12-77	63	Illin. 10,0	Ar	470	92	228	100	3	9,6	11,9	12,0	--	--	22,6 22,
22-12-77	64	Illin. 10,0	Ar	470	98	212	105	3	8,8	11,0	11,0	--	--	16,2 16,
02-01-78	65	Charq. 10,3	Ar	470	100	172	88	3	40,3	46,4	46,2	--	--	23,0 23,
04-01-78	66	Cand. 21,5	H ₂	470	100	182	80	3	53,8	59,9	62,5	11,4	9,3	24,8 34,
06-01-78	67	Cand. 19,9	H ₂	470	100	180	70	2	53,7	60,0	61,7	8,8	6,1	25,7 31,
09-01-78	68	Cand. 20,3	H ₂	470	100	180	90	1	53,8	59,1	60,0	7,1	4,2	22,0 26,
11-01-78	69	Cand. 20,3	H ₂	470	100	182	99	0,5	53,7	58,1	59,1	7,2	3,6	18,6 22,
13-01-78	70	Cand. 20,0	H ₂	470	100	175	80	4	53,6	59,5	63,2	21,3	12,9	24,2 37,
24-01-78	71	Cand. 20,2	H ₂	470	80	150	68	3	54,0	60,4	62,0	8,6	5,6	26,3 31,
27-01-78	72	Cand. 20,9	H ₂	470	90	164	73	3	53,8	59,8	61,4	8,9	5,7	24,8 30,
31-01-78	73	Cand. 20,8	H ₂	470	101	188	78	3	53,5	61,2	62,7	5,3	5,7	30,0 35,
10-02-78	74	Cand. 19,8	H ₂	470	110	195	84	3	53,9	60,9	63,0	6,4	7,4	28,3 35,
22-02-78	75	Cand. 20,0	H ₂	470	50	100	40	3	53,9	60,9	61,2	5,3	1,8	27,4 29,
24-02-78	76	Cand. 20,4	H ₂	470	50	93	41	3	53,9	59,6	60,1	4,3	1,2	23,3 24,
27-02-78	77	Cand. 19,3	H ₂	470	80	145	54	3	54,0	60,4	62,4	8,0	6,8	26,1 33,
03-03-78	78	Cand. 20,4	H ₂	470	110	200	90	3	53,6	61,2	64,3	11,7	10,3	30,4 40,
15-03-78	79	Cand. 19,9	H ₂	470	100	185	90	,25	53,8	57,8	61,7	4,9	14,3	17,1 31
11-04-78	80	Cand. 20,0	H ₂	470	30	65	25	3	53,5	58,4	59,9	4,1	5,5	20,4 25
14-04-78	81	Cand. 20,4	H ₂	470	100	188	93	,25	53,5	58,0	58,3	2,4	1,5	18,6 20
24-04-78	82	Cand. 20,4	H ₂	470	30	62	25	3	54,4	59,8	60,2	5,8	1,2	22,7 23
03-05-78	83	Cand. 20,2	Ar	470	10	30	12	3	53,8	57,7	57,9	0,1	0,6	16,7 17

Data	Nº	Carvão	Gramas	Gás	T°C	Inic.	Med.	Final	Tempo horas	Carvão		Ext. Liq.	% Conversões			
										Orig. Cinzas	Carvão Hidrog. Cinzas		Carvão Após Ext. Cinzas	Líquida Gasosa Total		
05-05-78	84	Cand.	20,5	Ar	470	1	15	1	3	54,3	58,9	58,9	--	19,4	19,4	
06-05-78	85	Cand.	21,2	H ₂	470	1	10	1	3	54,1	57,7	57,9	--	0,8	15,6	16,4
12-05-78	86	Cand.	20,3	H ₂	470	1	12	1	3	53,9	57,3	57,7	0,1	1,6	14,4	16,0
20-11-78	90	L. Butiã	19,0	H ₂	470	98	180	80	3	62,9	67,2	70,7	18,0	17,5	18,3	35,8
27-11-78	91	Cand.	20,1	H ₂	470	100	182	78	3	52,0	56,6	63,2	25,6	18,7	22,9	41,8
05-12-78	92	Charq.	20,0	H ₂	470	100	181	100	3	40,7	44,5	47,2	10,6	9,5	15,4	24,8
07-12-78	93	Charq.	20,5	H ₂	470	98	179	80	3	41,1	45,2	47,0	10,6	6,4	16,4	22,8
14-12-78	94	Penns.	19,9	H ₂	470	90	178	101	3	5,4	6,1	6,2	5,2	2,2	11,0	13,8
15-12-78	95	Penns.	Estourou													
19-12-78	96	Illin.	20,0	H ₂	470	100	210	100	3	8,3	9,0	10,1		10,5	8,7	19,8
26-12-78	97	N. Dak.	19,0	H ₂	470	91	215	91	3	15,1	19,6	21,8		9,9	27,2	36,8
10-01-79	98	Penns.	20,3	H ₂	470	100	208	108	3	5,5	6,3	6,6	9,6	4,2	13,8	18,8
12-01-79	99	N. Dak.	19,5	H ₂	470	100	235	104	3	18,7	12,6	12,9		1,7	33,9	35,8
07-02-79	103	Charq.	20,1	H ₂	470	100	190	90	3	41,0	43,6	47,8	13,6	15,2	10,7	25,8
02-03-79	105	Cand.	19,8	H ₂	470	92	165	68	3	51,8	62,1	64,8	12,7	5,8	38,4	44,8
07-03-79	106	Penns.	20,0	H ₂	470	92	201	102	3	5,1	5,9	6,5	6,4	8,9	14,3	23,8
20-03-79	108	Illin.	20,0	H ₂	470	88	200	100	3	8,1	9,4	10,7	11,8	11,4	15,4	26,8
22-03-79	109	L. Butiã	20,0	H ₂	470	98	166	78	3	62,2	66,4	69,8	19,0	14,6	19,9	34,8

APÊNDICE

Análise Química.

Análise de Gases

A análise dos gases foi feita num cromatógrafo dotado de programador de temperatura e com detetor de Condutividade Térmica. A separação e análise dos componentes foi efetuada através de colunas de Porapak Q, para a determinação do metano, dióxido de carbono, eteno, etano, gás sulfídrico, anidrido sulfuroso, propano, isobutano, butano, isopentano, pentano e hidrocarbonetos maiores que C₅. Também usamos coluna Peneira Molecular 5A para a detecção de hidrogênio, oxigênio, nitrogênio e dióxido de carbono.

A técnica é a seguinte: retira-se uma amostra gasosa do coletor de gases equivalente a 1 ml. injetando-se no cromatógrafo.

O cromatógrafo deve ser estabilizado previamente, e uma vez injetada a amostra, liga-se o programador de temperatura a uma taxa de 15 °C por minuto, até atingir 210°C, durante o qual os diversos produtos saem na ordem indicada anteriormente.

Análise dos Líquidos

Os produtos líquidos podem ser extraídos do carvão através de técnicas de extração, filtragem, centrifugação, evaporação,

vácuo, etc., dependendo da finalidade e da quantidade de carvão a ser manejada. Em nosso caso optou-se pelo método de extração com solvente; é importante salientar que através deste método obtemos amostras de carvão hidrogenado extraído com solvente que serão utilizadas para análise de cinzas e, por conseguinte, para determinação da porcentagem de conversão em produtos líquidos ou gasosos.

O procedimento é o seguinte: amostras de carvão hidrogenado são colocadas, em duplicata, em bolsas feitas de papel filtro previamente pesadas, e colocadas no aparelho soxhlet. Este produz um circuito de evaporação e condensação de um solvente através da amostra arrastando os produtos solúveis; trabalha durante 14 a 18 horas em forma contínua e cada ciclo de evaporação leva entre 3 a 5 minutos; após extração as bolsas são secadas em estufa durante 2 horas. Usam-se vários tipos de solventes para assim determinar através da análise cromatográfica todos os componentes.

As técnicas e métodos de análise dos líquidos e gases podem ser achadas na tese de mestrado de José Luiz Piazza, no Instituto de Química da UNICAMP.

Análise de sólidos

Os sólidos são analisados para a determinação das propriedades e características dos carvões e para a determinação das porcentagens de conversão em produtos líquidos e gasosos.

a) Análise de cinzas.

O método utilizado é o descrito pelas normas ASTM D-271-68 e no Boletim nº 38 do ITERS do R.S.

Em cadinhos previamente pesados foram colocadas, em duplicata, as amostras. Os cadinhos foram introduzidos num forno elétrico a temperatura ambiente, iniciou-se o aquecimento de forma de atingir 500°C em uma hora; a porta do forno foi deixada entre-aberta para permitir circulação de ar. Uma vez atingido 500°C continuou-se aquecimento até chegar a 750°C em duas horas, sendo esta temperatura mantida durante 90 minutos. Os cadinhos foram então tirados do forno, esfriados à temperatura ambiente e pesados até peso constante.

b) Análise de enxofre.

O método está descrito nas normas ASTM e no Boletim do ITERS.

Utilizou-se o método eschka que retira enxofre do carvão utilizando uma mistura de Na_2CO_3 e MgO a alta temperatura (800°C). Após dissolução com água destilada o enxofre, sob a forma de Na_2SO_4 solubiliza sendo precipitado com BaCl_2 . O precipitado é filtrado e calcinado até peso constante.

c) Análise de carbono e hidrogênio.

Para sua análise foi construído um aparelho similar ao mencionado nas normas ASTM e no Boletim do ITERS.

Este aparelho consta de três seções; a primeira é o fornecimento de oxigênio de um cilindro e sua purificação em um trem

purificador formado de ácido sulfúrico, perclorato de magnésio e ascarita.

A segunda seção é da oxidação da amostra, e consta de um forno móvel que começa a aquecer gradualmente a amostra até sua queima total; um segundo forno é mantido a 700°C com fios de cobre totalmente oxidados para oxidar o possível monóxido de carbono que pudesse formar na queima da amostra.

A terceira seção consiste de um trem absorvedor de água formado por perclorato de magnésio, ácido sulfúrico e por último, o trem absorvedor de dióxido de carbono formado por ascarita.

APÊNDICE

Cálculo da Conversão

A porcentagem de conversão é calculada com respeito à matéria orgânica original do carvão. Sabe-se que a matéria orgânica original mais a matéria mineral é igual ao carvão original.

A matéria mineral do carvão é obtida do valor das cinzas, multiplicada por um certo fator, o enxofre e alguns outros compostos que sofrem algum tipo de transformação, quando aquecidos a 750°C, são os que mais influenciam este fator; contudo, este não ultrapassa o valor de 1,2. Em nosso caso utilizaremos o valor 1,1

Porcentagem de cinzas x 1,1 = porcentagem matéria mineral

A equação para o cálculo da conversão é a seguinte:

$$\text{CONVERSÃO} = \frac{\text{Matéria orgânica transformada}}{\text{Matéria orgânica original}}$$

No carvão, a matéria mineral é constante, sendo que um grama de carvão hidrogenado, corresponderá x gramas de carvão original, ou seja

1 grama Carvão hidrogenado \longrightarrow x gr carvão original

$$x \text{ gr carvão original} = \frac{\text{Mat.Mineral Carvão hidrogenado}}{\text{Mat.Mineral Carvão original}}$$

então

$$1 \text{ grama carvão hidrogenado} \longrightarrow \frac{\text{Mat.Min.Carv.hidrog.}}{\text{Mat.Min.Carv.Original}} \text{ Gramas carvão Original}$$

A diferença entre estes gramas de carvão original e um grama de carvão hidrogenado, nos dará a matéria orgânica transformada em produtos líquidos e gasosos

$$\text{Matéria Orgânica transformada} = \frac{\text{Mat.Min.Carvão Hidrogenado}}{\text{Mat.Min.Carvão Original}} - 1$$

A quantidade de matéria orgânica original, corresponderá aos gramas de carvão original, menos a matéria mineral do carvão original, isto é:

$$\text{Matéria Orgânica original} = \frac{\text{Mat.Min.Carvão Hidrog.}}{\text{Mat.Min.Carvão Original}} - \text{Mat.Min.Carvão Original}$$

Se substituír-mos os valores acima. na equação de conversão, teremos:

$$\text{CONVERSÃO} = \frac{\frac{\text{Mat.Min.Carv.Hidrog.}}{\text{Mat.Min.Carv.Original}} - 1}{\frac{\text{Mat.Min.Carv.Hidrog.}}{\text{Mat.Min.Carv.Original}} - \text{Mat.Min.Carv.Original}}$$

Transformando a matéria mineral do carvão em cinzas, teremos:

$$\text{Matéria Mineral do carvão} = 1,1 \times \text{Cinzas.}$$

Substituindo-se na equação anterior :

$$\text{CONVERSÃO} = \frac{\frac{\text{Cinzas Carvão Hidrog.}}{\text{Cinzas Carvão Original}} - 1}{\frac{\text{Cinzas Carvão Hidrog.}}{\text{Cinzas Carvão Original}} - 1,1 \text{ Cinzas Carvão Original}}$$

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Lowry H.H., Chemistry of Coal Utilization. Supplementary Volume. John Wiley & Sons Inc. New York London
- 2.- Given P., Coal Rank and Constitution as related to liquefaction. Pennsylvania State University EUA.
- 3.- Gibson J., Jornal of the Institute of Fuel, 67, Jun 1978
- 4.- Nauys J., Alpern B., e Ybert J.P., Boletim nº 46 do Instituto Tecnológico do Rio Grande do Sul 1968
- 5.- Gray D., Goosen E., Relationship between Hydroliquefaction behaviour and the properties of Twenty South African Coals report presented at Chemical Congress in Honolulu 1979.
- 6.- Mills A.G., Industrial and Engineering Chemistry. Vol 61 nº 7, July 1969
- 7.- Nauys J., Boletim nº 40 de Instituto Tecnológico do Rio Grande do Sul
- 8.- Bhatt B.L., Proposal for Ph.D. Thesis. Brookhaven National Laboratory 1979
- 9.- Rocha A.de A., Alternativas Tecnológicas para os carvões Brasileiros. Palestra apresentada no I Congresso Brasileiro de Energia. Dezembro 1978
- 10.- Howard-Smith I. and Werner G.J., Coal Conversion Technology Noyes Data Corporation. New York London 1976.

- 11.- Northrup C.J.M., Wemple R.P.Jr., and Baudoin L.P.,
Considerations when designing, assembling and operating
a gaseous hydrogen pressure system. Sandia Laboratories report
805.40.25.90-go-01 (E 2217) November 1972
- 12.- Sandvik Tube Catalog. High Temperature tube and pipe and
Handbook of American Society Mechanical Engineer ASME
Table UHA-23
- 13.- Mukherjee D.K., and Chowhury P.B., Fuel 55, January 1976
- 14.- Peel R., Diaz J.V., and Luengo C.A., Fuel 58, April 1979
- 15.- Piazza J.L., Schuchardt U., e Luengo C.A., 31ª Reunião
Anual Sociedade Brasileira para o Progresso da Ciência. 1979
- 16.- Fallon P., and Steinberg M., Flash Hydrolysis of Coal
Brookhaven National Laboratory nº 50698 January 1977
- 17.- Steinberg M., and Fallon P., Flash Hydrolysis of Coal
Quarterly Report June 1978 BNL nº 50894
- 18.- Schneider W.D., and Luengo C.A., Energy Research 2, 123-131
1978.