

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde à redação final
da Tese defendida por Mario Oscar Cencig
e Aprovado pela Comissão Julgadora.*

*Carlos A Luengo
30/1/90*

**HIDROPIRÓLISE RÁPIDA (HPR)
DO CARVÃO MINERAL DE CANDIOTA**

Tese de Doutorado

MARIO OSCAR CENCIG

Orientador: Prof. Dr. Carlos A. Luengo

Campinas - 1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Hidropirólise rápida (HPR) do carvão mineral de Candiota

Autor: MARIO OSCAR CENCIG

Orientador: CARLOS ALBERTO LUENGO

Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas

Caixa Postal 6154

13.081 - Campinas, SP

Outubro de 1989

O carvão mineral é um recurso natural bastante abundante no Brasil, mas relativamente pouco explorado. Os usos mais difundidos são a queima na geração termoelétrica, na geração de calor para a indústria (cimento e outras), e como redutor na fabricação siderúrgica do aço.

Amostras do carvão da mina de Candiota, um carvão do Rio Grande do Sul não coqueificável e com alto conteúdo de minerais, foram pirolisadas em atmosfera de hidrogênio em uma unidade de bancada especialmente desenvolvida. A mesma consta de: a) um reator de fluxo descendente com capacidade de processar 1 kg/h de carvão pulverizado com granulometria da ordem de 200 micra, b) unidades de aquecimento elétrico que mantém o reator em temperaturas prefixadas na faixa até 1173 K, c) pressões até 10 MPa, d) injetor do gás no reator, com vazões na faixa de 0,01 a 0,1 Nm³/min, e) alimentador do sólido pulverizado, f) separador do resíduo sólido a temperaturas até 673 K, g) condensador/separador da fração aquosa a T = 293 K, h) condensador/separador de "óleos" a T = 268 K, i) análise cromatográfica em linha dos produtos.

Os resultados mostram a influência que a pressão do hidrogênio e a temperatura de reação têm na conversão do carvão em compostos líquidos e gasosos, em particular a seletividade deste tipo de configuração experimental - caracterizada por curtos tempos de reação e grandes velocidades de aquecimento - na formação de metano e de benzeno. Também, observa-se que os resultados são comparáveis aos obtidos com carvões minerais europeus e norte-americanos, de menor conteúdo de minerais e/ou maior conteúdo de voláteis, isto é de "melhor qualidade".

Como aplicação dispõe-se, assim, de mais uma tecnologia para os carvões nacionais, através da ampliação das possibilidades da pirólise, sendo apresentado o projeto conceitual para um processo integrado de tratamento dos mesmos, antes de serem utilizados nas termoelétricas, cimenteiras, etc., retirando insumos químicos e/ou energéticos de interesse que são perdidos no uso corrente (queima) dos mesmos, o que é concretizado com a estimativa econômica para possíveis aplicações da HPR.

Flash hydropyrolysis (FHP) of Candiota coal

Author: MARIO OSCAR CENCIG

Supervisor: CARLOS ALBERTO LUENGO

Coal in Brazil is an abundant natural resource, but marginally developed. Main uses are: burning for thermoelectricity or industrial heat, and reducing agent in the steel industry.

Samples from Candiota, a high ash non-coking coal from Rio Grande do Sul, were pyrolysed in H_2 atmosphere at a bench unit specially developed, composed by an entrained bed down flow reactor with a processing capacity of 1 kg/h of powdered coal (200 micron), it has heating temperatures up to 1173 K and pressures up to 10 MPa, a gas injector with flow control in the range 0,01-0,1 Nm^3/min , a coal feeder, a char collector heated at temperatures up to 673 K, condensers/separators of aqueous fraction ($T=293$ K) and oils fraction ($T= 268$ K), and chromatographic analysis on line of vapor products.

The results show the influence of the hydrogen pressure and the reaction temperature on the yield of liquids and gases, particularly the high selectivity to methane and benzene of this type of configuration, characterized by short residence times and high heating rates. Also, the figures for the Candiota coal are comparative with those of widely used american and european coals (which have lower ash and/or higher volatile contents).

The application of this research is a new processing technology for brazilian coals. The conceptual design of an integrated process and corresponding economic estimates are presented here.

INDICE

INTRODUÇÃO A TESE

CAPÍTULO 1 - MARCO CONCEITUAL

1.1-	o carvão mineral no Brasil	Página 1
1.2-	técnicas de conversão	2
1.3-	o fenômeno da pirólise	6

CAPÍTULO 2 - OBJETIVO E METODOLOGIA DESTE TRABALHO 9

CAPÍTULO 3 - "INTERMEZZO" EXPERIMENTAL

3.1-	fluxograma do processo de HPR	10
3.2-	preparação do carvão pulverizado	11
3.3-	fornecimento dos gases	11
3.4-	preaquecedor do gás	13
3.5-	injetor do gás	13
3.6-	alimentador do carvão pulverizado	15
3.7-	reator	19
3.8-	coletor de sólidos	20
3.9-	coletores dos líquidos	21
3.10-	medidor da vazão de gás	24
3.11-	técnicas de análise química	25
3.12-	anexo	28

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1-	características das amostras	36
4.2-	a questão dos "voláteis"	36
4.3-	pirólise com nitrogênio	39
4.4-	pirólise com hidrogênio	43
4.5-	aspectos físico-químicos do resíduo carbonáceo	54
4.6-	líquidos recolhidos	64
4.7-	balanços de massa e energia	65
4.8-	HPR do carvão de Rio Turbio	71

CAPÍTULO 5 - CONSIDERAÇÕES SOBRE AS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E OS MODELOS DA PIRÓLISE	
5.1- definições e origem do carvão mineral	74
5.2- macro e microestrutura	78
5.3- classificação	79
5.4- os carvões minerais brasileiros	81
5.5- "estrutura química" e modelos de reações	86
CAPÍTULO 6 - ASPECTOS TECNOLÓGICOS	
6.1- materiais & energia	100
6.2- combustíveis e/ou "chemicals" a partir de carvões minerais	110
6.3- radiografia do Brasil: o modelo energético e a produção de insumos químicos	119
6.4- a situação do carvão nacional	127
6.5- sugestões para o aproveitamento dos carvões "non-coking" a partir da HPR	136
6.6- estimativa econômica	142
CAPÍTULO 7 - CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	149
CAPÍTULO 8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
CURRICULUM VITAE	

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1.1 Processos de conversão	5
3.1 Fluxograma de operações	10
3.2 Fornecimento dos gases	12
3.3 Esquema do injetor	14
3.4 Injetor (foto)	14
3.5 Alimentador pneumático	16
3.6 Alimentador por gravidade	18
3.7 Calibração do alimentador	19
3.8 Reator	19
3.9 Coletores	20
3.10 Condensadores/Coletores de líquidos	22
3.11 Segundo coletor de líquidos	23
3.12 Esquema geral da HPR	24
4.1 Voláteis (vs) T	38
4.2 Voláteis (vs) t	38
4.3 Comparação dos diversos métodos	44
4.4 Conversão do Candiota a 1023 K	49
4.5 Conversão a hidrocarbonetos a 1023 K	50
4.6 Conversão em metano	51
4.7 Comparação das condições de hidrogenação	53
4.8 P.C.S. de Candiota e resíduos de HPR	57
4.9 % Conversão (vs) % voláteis	59
4.10 % Conversão (vs) % cinza	60
4.11 % Conversão (vs) % vitrinita	61
4.12 Caminhos do enxofre	63
4.13 Cromatograma dos produtos da HPR	64
4.14 Curva de destilação de um "óleo"	65
5.1 Depósitos de carvão no Brasil	82
5.2 Petrografia dos carvões brasileiros	84
5.3 Série metamórfica	88
5.4 Estruturas contendo O, N, S	90
5.5 Mecanismo de formação de hidrocarbonetos aromáticos	96
6.1 Ciclo do carbono	101
6.2 Fluxos de energia	102
6.3 Caminho tecnológico da energia	104
6.4 Inglaterra em 1875	105
6.5 Rotas aos orgânicos antes da II Guerra Mundial	106
6.6 Inter-relação energia-materiais	107
6.7 Estrutura do consumo mundial	108
6.8 Conteúdo de H para diferentes combustíveis	111
6.9 Dependência externa	120
6.10 Estrutura do consumo (em base tEP)	125
6.11 Reservas de carvão mineral	129
6.12 Consumo e produção de carvão mineral	130
6.13 Idéia básica de utilização da HPR	137
6.14 Processo integrado (caso A)	140
6.15 Processo integrado (caso B)	141
7.1 Etapas de P & D	154

INDICE DE TABELAS

4.1	Características das amostras de Candiota	Página 36
4.2	"Voláteis" para diferentes T e t	37
4.3	Pirólise do Candiota com nitrogênio	41
4.4	Pirólise de carvões	42
4.5	Hidropirólise até 0,8 MPa	43
4.6	HPR de Candiota a 1023 K	48
4.7	Dados da hidropirólise	52
4.8	Quadro geral da hidropirólise	54
4.9	P.C.S. do Candiota e resíduos de HPR	55
4.10	Características de diversos carvões	59
4.11	Balanco de massa (1023 K e 8 MPa H ₂)	66
4.12	Balanco de energia (1023 K e 8 MPa H ₂)	70
4.13	Características das amostras de Rio Turbio	72
4.14	Resultados preliminares da HPR de Rio Turbio	73
5.1	Resumo dos eventos planetários	74
5.2	Depósitos de carvão mineral	76
6.1	Reservas de carvão economicamente recuperáveis	108
6.2	Reservas energéticas mundiais	109
6.3	Produtos básicos petroquímicos	122
6.4	Potencial energético teórico máximo	124
6.5	Balanco do carvão mineral (1986)	130
6.6	Carvões energéticos brasileiros	132
6.7	Balanco de massa	137
6.8	Perfil de produtos	141
6.9	Investimentos calculados	147
6.10	Estimativa econômica preliminar	148

Capítulo 1

MARCO CONCEITUAL

"Já vimos que uma comunidade científica, ao adquirir um paradigma, adquire igualmente um critério para a escolha de problemas que, enquanto o paradigma for aceito, poderemos considerar como dotados de uma solução possível. Numa larga medida, esses são os únicos problemas que uma comunidade admitirá como científicos ou encorajará seus membros a resolver. Outros problemas, mesmo muitos dos que eram anteriormente aceitos, passam a ser rejeitados como metafísicos ou como sendo parte de outra disciplina. Podem ainda ser rejeitados como demasiadamente problemáticos para merecerem o dispêndio de tempo. Assim, um paradigma pode até mesmo afastar uma comunidade científica daqueles problemas sociais relevantes que não são redutíveis à forma de quebra-cabeça, pois não podem ser enunciados nos termos compatíveis com os instrumentos e conceitos proporcionados pelo paradigma".

T.S.KUHN, "A estrutura das revoluções científicas", Editora Perspectiva, São Paulo, 1978 (2da edição).

Aos meus filhos Paula e Javier, e a minha mãe Maria Luisa,
causas e consequências de mim.

INTRODUÇÃO A TESE

A estrutura desta Tese é apresentada aqui. O Capítulo 1 coloca o problema proposto, enquanto o Capítulo 2 explicita os objetivos do trabalho, assim como a metodologia adotada. O trabalho experimental realizado e os resultados obtidos, são objeto de uma exposição detalhada nos Capítulos 3 e 4 respectivamente. Com esse material exposto, passa-se a desenvolver no Capítulo 5 o conjunto dos conhecimentos teórico-práticos adquiridos na revisão da literatura. O Capítulo 6 traz a segunda parte dos resultados - fazendo uma aplicação prática desse conhecimento - através da análise de questões tecnológicas e econômicas, mostrando as diversas possibilidades abertas por esta pesquisa. Finalmente, o Capítulo 7 retoma a abordagem inicial, e recoloca a situação do problema enriquecida agora com os resultados experimentais e o conhecimento alcançado, fazendo uma síntese dos "frutos", entendida esta palavra na sua dupla e indissociável essência: o fruto-resultado de uma planta já madura e o fruto-semente que dará origem a uma nova planta. Completam a exposição as referências, no Capítulo 8, colocadas como uma recordação carinhosa e respeitosa daqueles que possibilitaram o meu aprendizado.

Note-se que a ordem de exposição é um tanto diferente de grande parte das Teses correntemente apresentadas. Nestas, a ordem é geralmente: "resumo"; "introdução" mais ou menos específica do problema; "revisão bibliográfica"; "parte experimental"; "resultados obtidos"; "conclusões" (e projeções); "referências".

Isto é, a revisão bibliográfica é colocada nelas antes do trabalho próprio (a parte experimental e os resultados), o que poderia sugerir um processo intelectual linear da teoria à prática. Na realidade não é bem assim, o que acontece na cabeça do pesquisador na sua atividade diária é uma coisa extremamente complexa (de "mão dupla"), e que tem "idas e vindas" da teoria à prática que vão enriquecendo ambas até chegar no ponto "final" congelado na Tese (que é provisório, na medida em que novos processos de conhecimento determinarão os limites desta "verdade provisória", ampliando os conhecimentos adquiridos). Assim, a "revisão bibliográfica" que se apresenta é um resultado que antes foi origem, e é essa historicidade que pretendeu-se fosse preservada com a presente técnica expositiva. Ao mesmo tempo, colocando de início o trabalho experimental e os resultados alcançados fica mais clara a contribuição realizada, ainda que ela possa ser modesta em relação ao conjunto.

O Capítulo 1, então, define o objeto de estudo e posiciona o carvão mineral nacional no contexto do país, dá uma visão geral das tecnologias para o uso dos carvões no mundo, e do seu estágio de desenvolvimento no Brasil. Introduce o tema da pirólise, a outra parte do objeto de estudo, mostrando o seu papel nesse contexto e quais os parâmetros que são importantes no seu estudo e aplicação.

O Capítulo 2 explicita o objetivo do trabalho, "estudar o comportamento de um carvão mineral brasileiro através de uma nova tecnologia de hidrogenação" - fatos inéditos - assim como ilustra os passos necessários para isso.

O Capítulo 3 descreve em detalhe a parte experimental. Os vários desenvolvimentos são descritos e ilustrados com esquemas e fotografias, de forma a facilitar o "repassé" dessa experiência, pois trata-se de uma unidade de desenvolvimento de processo original.

O Capítulo 4 trata dos resultados. É discutido o conceito de voláteis e a sua relação com a conversão do carvão em compostos diversos, comparando com a pirólise a baixa pressão em atmosfera tanto inerte quanto reativa para averiguar o efeito da temperatura, do tempo de residência e da velocidade de aquecimento. Com os outros parâmetros fixos, o aumento da pressão de hidrogênio tem o efeito de aumentar a conversão, assim como de modificar a composição relativa dos produtos da hidropirólise. O papel dos minerais é discutido a partir da determinação do poder calorífico, que revela resultados originais, também analisando e interpretando em forma original resultados anteriores, assim como a questão do enxofre e da cinza. O conjunto dos resultados mostra o potencial de reatividade do carvão mineral de Candiota em função dos diversos parâmetros, assim como a aplicabilidade da HPR aos carvões nacionais.

O Capítulo 5 aprofunda-se nas questões teóricas, começando com a origem do carvão mineral, as técnicas de estudo dos mesmos e sua classificação; à luz desses conceitos, é sintetizada a informação disponível e elaborado um quadro para os carvões nacionais. Finalmente, a questão da "estrutura química" dos carvões é discutida, mostrando as dificuldades práticas e conceituais existentes, fazendo uma revisão crítica dos modelos estruturais e cinéticos desenvolvidos até o momento.

A possível aplicação prática deste trabalho de Tese está contida no Capítulo 6. O mesmo começa com considerações sobre a questão dos fluxos de materiais e de energia no planeta, fazendo depois uma "radiografia" do Brasil nos seus aspectos energéticos e da indústria química, e situando nela o papel do carvão mineral. Abordando a questão tecnológica, retomam-se os resultados do Capítulo 4 para elaborar uma proposta de aproveitamento da HPR, que compreende os aspectos da físico-química e da engenharia de processo, assim como a estimativa econômica preliminar do mesmo, mostrando a possibilidade de sua viabilidade tecno-econômica.

No final, o Capítulo 7 faz um breve resumo e traça as perspectivas de desenvolvimento científico e tecnológico-industrial possíveis, não esquecendo o quanto é difícil o exercício da "futuurologia" qualquer que seja o campo considerado.

As referências no Capítulo 8 pretendem, além de indicar as fontes usadas, reunir o conjunto da informação relevante e mais confiável a fim de servir como "base de sustentação" de futuras pesquisas.

Campinas
Outubro de 1989

CAPÍTULO 1

MARCO CONCEITUAL

1.1- O CARVÃO MINERAL NO BRASIL

O carvão mineral é um material natural, encontrado em forma de aglomerações em determinadas regiões do planeta, e que a humanidade vem utilizando há séculos para fins diversos, seja como fonte de calor ou como matéria prima química.

Ele faz parte, junto com o petróleo, o gás natural, a turfa, as areias betuminosas e os materiais nucleares, do grupo dos "combustíveis fósseis", isto é aqueles que não são renováveis (considerando a escala de tempo da história humana) e caminham, assim, para o seu esgotamento.

O Brasil conta com uma ampla variedade de recursos naturais, minerais e energéticos, renováveis e não renováveis, entre eles o carvão mineral com abundantes reservas (estimadas em 32,4 bilhões de toneladas até 31 de dezembro de 1987); os mesmos possuem características bastante diferentes daquelas dos carvões minerais europeus e norte-americanos, embora semelhantes a outros africanos, indianos e latino-americanos que faziam também parte da chamada "série de Gondwana".

Os carvões nacionais têm alto conteúdo de minerais e baixo poder coqueificante, são difíceis de beneficiar (isto é, retirar a parte não orgânica do carvão) pelos métodos convencionais conhecidos, o conteúdo de enxofre não é muito alto, e as cinzas são de alto ponto de fusão.

Em termos de reservas e utilização, constituem 66 % (em termos de "toneladas equivalentes de petróleo", TEP) das reservas

energéticas não renováveis do país enquanto contribuem com apenas 5,7 % (também em termos de tEP) na oferta interna de energia, valores que ilustram o grande potencial de utilização do carvão mineral, ainda não suficientemente explorado na matriz energética brasileira.

O carvão nacional é aproveitado hoje em dois campos da atividade produtiva: siderurgia e geração de eletricidade ou calor. Carvões de Santa Catarina vem sendo misturados com carvões importados para fabricar o coque metalúrgico usado na siderurgia, sendo que a importação responde por mais de 80 % das necessidades deste setor, denominado "carvão metalúrgico"; em relação ao denominado "carvão energético ou vapor", ele é queimado em usinas de geração termoelétrica, ou em fornalhas ou caldeiras para a geração de calor ou de vapor; no ano de 1987 a composição setorial (em termos de tEP) do consumo de carvão vapor foi a seguinte: 41,2 % para termoeletricidade, 33,9 % para a produção de cimento e 24,7 % para outros usos industriais (sendo os mais importantes: química, papel e celulose, alimentos e bebidas).

1.2- TÉCNICAS DE CONVERSÃO [1-8]

A combustão foi a primeira técnica de conversão (considerando o termo em sentido amplo) do carvão mineral, onde por oxidação completa da matéria orgânica obtem-se calor, dióxido de carbono e água; no início para produzir aquecimento ambiental (Século XV) e depois amplamente difundida através da máquina de vapor para fornecer força motriz (Watt, 1769), chegando à produção termoelétrica a partir da construção do primeiro gerador por Faraday em fins do século passado.

Houve, paralelamente, a procura por um combustível sólido "limpo" ou combustíveis líquidos e gasosos, mais fáceis de serem manipulados, assim como o aproveitamento de matérias primas químicas provenientes do tratamento térmico dos carvões.

A técnica desenvolvida posteriormente, assim, foi a carbonização (ou coqueificação) para produzir o material carbonáceo (o "coque") necessário às duas funções da siderurgia (Século XVI): redução e calor, técnica esta já utilizada dois séculos antes na Inglaterra para a fabricação de carvão vegetal a partir da madeira. Também chamada pirólise, é o fenômeno que acontece quando um material orgânico é aquecido em uma atmosfera livre de oxigênio dando origem a uma grande variedade de compostos nas formas de um resíduo sólido (majoritário), de gás e de líquidos - em proporções que dependem das características do material e das condições de operação - visando maximizar a fração sólida (o coque) e, posteriormente, recuperando produtos líquidos de interesse da fração volátil formada, que são comercializados como alcatrão ou piche, assim como outros derivados de destilação, recuperando também o hidrogênio formado (este foi, aliás, o primeiro método desenvolvido, e que ainda é muito usado para a produção de hidrogênio em grande escala).

Trabalhando a temperaturas e pressões mais altas e introduzindo oxigênio e vapor de água na atmosfera de tratamento, é realizada a gaseificação do material orgânico, isto é, uma oxidação parcial em uma atmosfera pobre em oxigênio. No início (fins do século passado) foi a gaseificação com a mistura [ar/água] para a produção de um gás combustível de baixo poder calorífico, enquanto que posteriormente (Lurgi, 1936) surgiu a gaseificação

com a mistura [oxigênio/água] produzindo assim um gás formado principalmente por hidrogênio e monóxido de carbono, que podia ser usado como combustível de médio poder calorífico, ou transformado em um gás de alto poder calorífico (SNG, "synthetic natural gas") por metanação catalítica, ou transformado em hidrocarbonetos líquidos através do Processo Fischer-Tropsch (1920-30), sendo por isso denominado também de "liquefação indireta".

O interesse em aumentar, com referência à pirólise, a quantidade de líquidos produzidos levou à hidrogenação dos carvões minerais sob diversas condições. Assim, a liquefação direta consiste na hidrogenação, em condições de pressão bastante alta e temperatura média, de misturas [carvão / catalisador / óleo] e posterior hidrogenação catalítica dos líquidos formados, caminho iniciado em 1910 na Alemanha pelo Processo Bergius. A extração com solventes é um outro caminho, em condições semelhantes, que utiliza um solvente (hidrogenado ou não hidrogenado) para transferir cataliticamente H ao carvão, ou um gás em estado supercrítico para extrair frações líquidas do mesmo, sendo o Processo Pott-Broche (1938) um exemplo típico deste método.

Em meados dos anos 60 surgiu a idéia, e que começou a ser desenvolvida em meados dos 70, de realizar a pirólise em atmosfera de hidrogênio (um gás reativo) visando aumentar as frações líquida e/ou gasosa produzidas, processo denominado como hidropirólise (ou hidrogenopirólise ou, às vezes, hidrogaseificação), e que apresenta mudanças interessantes na composição dos produtos se comparados com a pirólise tradicional, fato pelo qual tem sido considerada uma possível terceira alternativa às clássicas de liquefação e gaseificação para a produção de hidrocarbonetos a

partir de carvões minerais. A Figura 1.1 [9] ilustra os diferentes processos descritos.

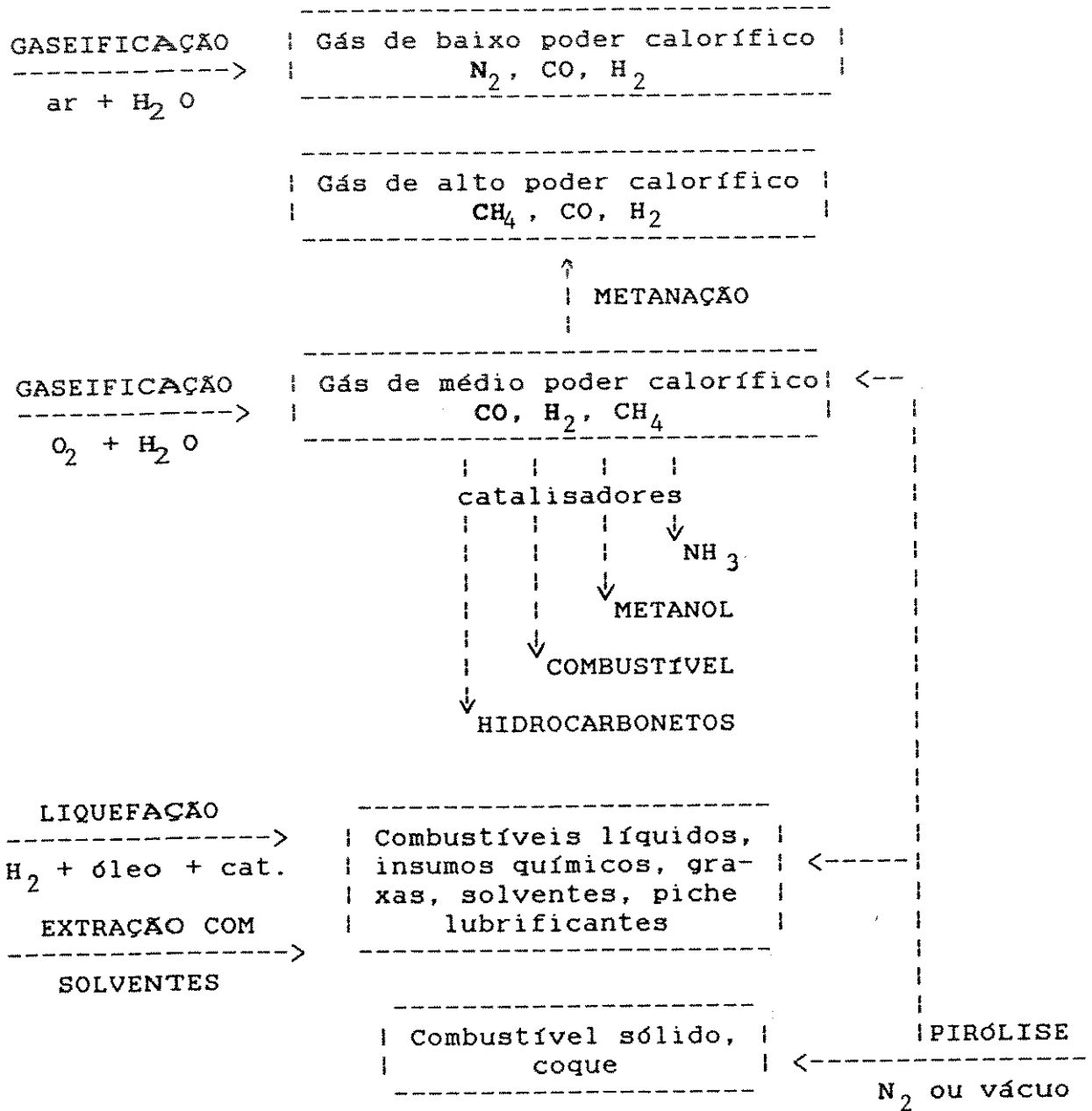


Figura 1.1: Processos de conversão.

No Brasil, como já foi indicado, a combustão é amplamente utilizada em escala comercial (tecnologias de leito fixo e em forma pulverizada), havendo muitos trabalhos de P & D assim como equipamentos comerciais importados na área de combustão fluidi-

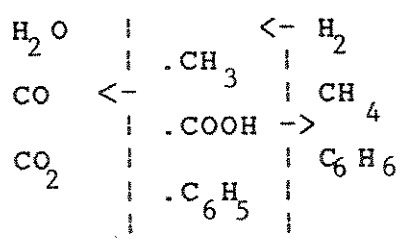
zada, o método mais moderno. A carbonização é largamente praticada na indústria siderúrgica do país, misturando carvões importados e nacionais, em leito fixo e de forma semi-contínua. Referente à gaseificação, há equipamentos nacionais do tipo leito fixo, há alguns equipamentos importados funcionando e um vasto programa de P & D sobre gaseificação em leito fluidizado na CIENTEC, no Rio Grande do Sul. Estudos de liquefação em escala de laboratório têm sido realizados por três grupos de P & D universitários: de hidrogenação catalítica na COPPE da UFRJ, de extração com diversos solventes e de hidrogenação direta não catalítica na UNICAMP. Em relação a esta última, em uma primeira etapa no LCA da UNICAMP foram hidrogenados em forma comparativa e não catalítica, em um reator de batelada, diversos carvões de alto e baixo teor de cinza, mostrando uma boa reatividade dos carvões nacionais [10]; durante o trabalho da presente Tese foi desenvolvida a técnica de hidropirólise rápida (HPR) com o carvão mineral de Candiota (RS).

1.3- O FENÔMENO DA PIRÓLISE

O carvão mineral é, como será visto em detalhe no Capítulo 5, um produto "intermediário" na lenta decomposição das complexas estruturas macromoleculares orgânicas, e que hipoteticamente dariam carbono puro no fim da transformação.

O processo de pirólise (ou carbonização) indicado acima acelera essa decomposição; assim, a partir dos 623-673 K o carvão mineral já começa a experimentar modificações físicas e químicas, que com o aumento da temperatura produzem um sólido rico em carbono (o chamado coque ou semi-coque, "char") e voláteis ricos em hidrogênio (gases e compostos condensáveis).

Nesse fenômeno, que é bastante complexo, pode-se imaginar a



ocorrência de diversos mecanismos moleculares fundamentais, ora independentes, ora sequenciais, ora competitivos:

- modificações físicas das partículas quando submetidas ao gradiente térmico, provocando mudanças quali e quantitativas na área de contato com a atmosfera (interfase sólido/gás);
- quebra de ligações moleculares, formando radicais e moléculas "finais";
- reações químicas nos sítios ativos da superfície exposta;
- gradientes de temperatura nas partículas, e fenômenos de difusão térmica;
- difusão do gás circundante para dentro da partícula;
- difusão dos produtos gasosos para fora da partícula;
- reações posteriores (polimerização, decomposição, etc.) dos produtos das reações primárias, tanto entre eles, quanto com a atmosfera, com o próprio carvão ou com o resíduo.

Há na pirólise, assim, processos que têm um controle químico da sua velocidade, e outros em que o controle é devido à transferência de massa, o que permite ver diferenças entre os termos "decomposição" e "devolatilização", às vezes usados como sinônimos: o primeiro refere-se a um dos mecanismos fundamentais (controle químico) do processo, enquanto que o segundo refere-se ao resultado global da ação de vários mecanismos.

Pode-se imaginar, então, a importância das seguintes variáveis na transformação do carvão: tipo de carvão e estado inicial do mesmo (conteúdos de C, H, O; porosidade; minerais; etc.),

velocidade de aquecimento, temperatura na zona de reação, gás usado, pressão do gás, relação mássica hidrogênio/carvão, tempo de residência dos produtos (vapor e sólido) na zona de alta temperatura, geometria do reator.

A taxa de conversão do carvão em diversos compostos será, assim, uma função bastante complexa de um conjunto bastante amplo de variáveis, nem todas facilmente quantificáveis:

$$X = X(T, P, H/C, t, dT/dt, a, y) \quad (1.1)$$

onde T é a temperatura, P é a pressão do gás, H/C é a relação entre as massas de hidrogênio e de carvão no reator, t representa os tempos de residência, dT/dt é a velocidade de aquecimento, a é o diâmetro das partículas sólidas, e y é o conjunto dos parâmetros "difíceis" tais como: tipo de carvão, estado da superfície, porosidade, parte inorgânica, grupos funcionais e outros.

As variáveis T , P , t e dT/dt têm grande influência na pirólise, enquanto que as outras têm sido menos estudadas. Em particular, a presença de hidrogênio, altas velocidades de aquecimento e curtos tempos de residência foram indicados como as vias para maximizar o rendimento em líquidos orgânicos na conversão dos carvões minerais.

Capítulo 2

OBJETIVO E METODOLOGIA DESTE TRABALHO

Tenho seis bons amigos
ensinaram-me tudo o que eu sei.
São seus nomes:
Que, Porque, Quando,
Como, Onde, Quem.

OMMAR KAYYAM, "Rubaiyat".

"A vontade escolhida pelo ator não pode ser arbitrária, antes será necessariamente a concretização de uma idéia, a tradução em termos volitivos dessa idéia ou tese. A vontade não é a idéia: é a concretização da idéia. Não basta querer ser "feliz" em abstrato: é preciso querer algo que nos faça feliz. (...) Exercer uma vontade significa desejar alguma coisa, a qual deverá necessariamente ser concreta. Se o ator entra em cena com desejos abstratos de felicidade, amor, poder, etc., isso de nada lhe servirá. Pelo contrário, terá que objetivamente querer deitar-se com fulana em circunstâncias concretas para então ser feliz e amar".

A.BOAL, "200 exercícios e jogos para o ator e o não-ator com vontade de dizer algo através do teatro", Editora Civilização Brasileira S.A., Rio de Janeiro, 1983.

Ao professor Carlos Alberto Luengo pela possibilidade de realizar este trabalho e pela sua orientação.

CAPÍTULO 2

OBJETIVO E METODOLOGIA DESTE TRABALHO

A partir deste quadro de situação dos carvões nacionais e do estado das tecnologias e dos estudos e projetos existentes, foi proposto estudar o comportamento do carvão mineral de Candiota - um carvão de alto conteúdo de minerais e não coqueificável, representativo das jazidas energéticas brasileiras - face à hidrogenação através da técnica de hidropirólise rápida, em um reator de fluxo projetado e desenvolvido para tal objetivo, visando novas formas de aproveitamento dos carvões minerais nacionais e novas fontes de insumos químicos (hoje majoritariamente obtidos do petróleo).

O objetivo do projeto (Convênios FUNCAMP / UNICAMP / FINEP - Carvão III e IV) era o de uma unidade de desenvolvimento de processo (UDP), que possibilitasse um futuro "scale-up", mais do que um estudo cinético-mecanístico fundamental, daí a escolha de um reator deste tipo. No início dos trabalhos, esta área de P & D era inédita no país, assim como era uma incógnita qual seria o comportamento de um carvão nacional nessas condições.

Para conseguir esse objetivo foi necessária uma metodologia baseada na vivência no dia-a-dia dos problemas intrínsecos a: projeto e construção de equipamentos; estudo de questões teóricas; planejamento e realização de experiências; revisão bibliográfica; montagem da infraestrutura; organização do trabalho do pessoal técnico; elaboração de projetos de P&D e de relatórios; publicação de artigos e apresentações em congressos. Isto é, os "ingredientes" normais em todo trabalho de P & D atual e, em

Capítulo 3

"INTERMEZZO" EXPERIMENTAL

"A questão de se é ou não possível atribuir uma verdade objetiva ao pensamento humano não é um problema teórico, e sim prático. É na prática que o homem tem que demonstrar a verdade, isto é a realidade e o poder (a "terrenalidade") do seu pensamento. O conflito relacionado à realidade ou irrealidade de um pensamento isolado da prática é um problema puramente escolástico".

C.MARX, "Tesis sobre Feuerbach", em "Obras escogidas", Editorial Progreso, 1966.

A Rosângela, Gerson, Roberto, Cláudia, Jeverson, Edson, Sônia, Boizan, Emmerich, Coutinho, Luiz Carlos, Zé Carlos, Chico, Giovanni, José Dilcio, Alberto, Ellen, por compartilhar a "sublime chatice" do dia-a-dia.

CAPÍTULO 3

"INTERMEZZO" EXPERIMENTAL

3.1- FLUXOGRAMA DO PROCESSO DE HPR

A Figura 3.1 ilustra as distintas etapas operacionais envolvidas no processo de hidropirólise rápida.

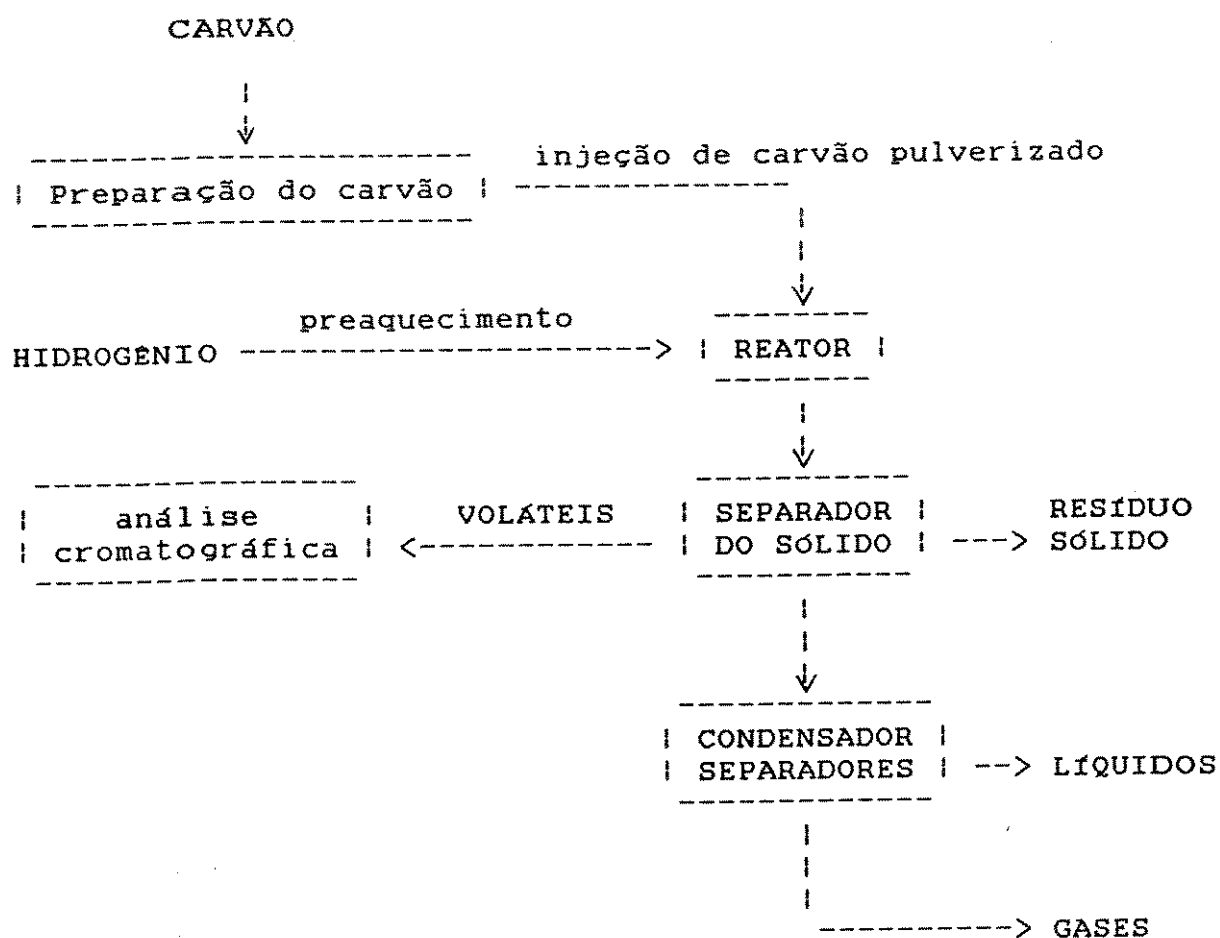


Figura 3.1: Fluxograma de operações.

A primeira etapa, a preparação do carvão pulverizado, é de grande importância e é realizada fora do reator principal. O carvão em pó é introduzido rapidamente em uma atmosfera de hidrogênio a altas temperatura e pressão (2ª etapa: preaquecimento do gás) experimentando quebras nas estruturas de alto peso molecular

e diversas reações com o hidrogênio (3a etapa: hidropirólise), transformando uma parte em líquidos e gases e uma outra parte sendo recuperada como sólido residual (4a e 5a etapas).

A montagem experimental evoluiu através de diferentes fases e será descrito, a seguir, o desenvolvimento alcançado para cada um dos aspectos envolvidos.

3.2- PREPARAÇÃO DO CARVÃO PULVERIZADO

Consiste na moagem do carvão e o peneiramento das partículas a fim de homogeneizar as amostras. Dita operação de moagem é feita em um local apropriado, fora da sala do reator. Começa pela escolha do material e a redução inicial do tamanho das pedras com um martelo; os pedaços assim obtidos são colocados em uma máquina moedora de café (adaptada), sendo depois peneirado o produto e retidas separadamente as frações 177-250 microns (-60 +80 ABNT), 149-177 microns (-80 +100 ABNT) e 74-149 microns (-100 +200 ABNT); as partículas maiores são novamente moídas até passar pela peneira todo o material escolhido. Após isto, o pó é seco ao ar em estufa a 379 K durante 1 hora, esfriado na mesma atmosfera e guardado em um recipiente plástico com tampa. Amostras representativas são retiradas a fim de fazer a sua análise imediata (umidade, voláteis e cinza) e elementar (conteúdo de carbono e de hidrogênio), e a determinação do seu poder calorífico.

3.3- FORNECIMENTO DOS GASES

O sistema de fornecimento dos gases consiste em: 6 cilindros de hidrogênio comercial (20 MPa e 7 m³ de capacidade cada um) e 2 cilindros de nitrogênio comercial (idem), ligados com tubos de cobre de 1/4" a um distribuidor comum de aço inoxidável de 3/4"

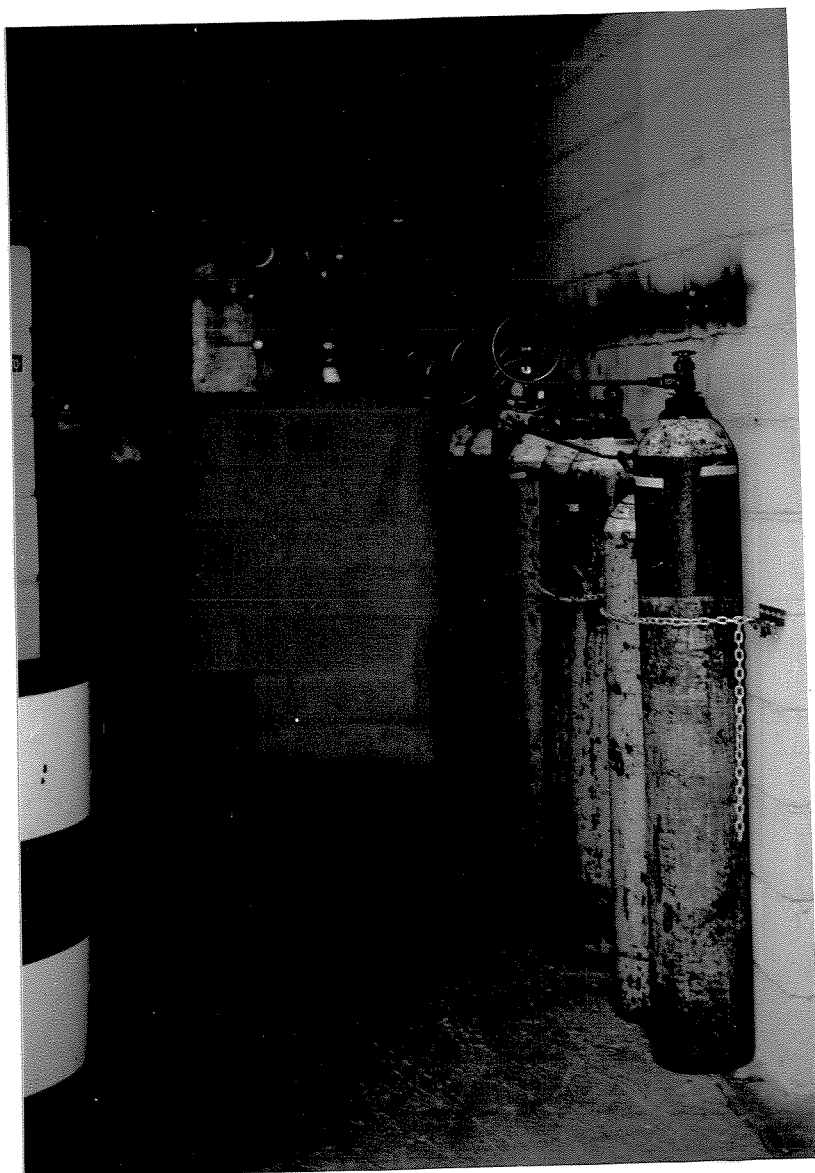
de diâmetro. O nitrogênio tem três finalidades: fazer os testes de vazamentos antes das corridas, limpar o sistema após as experiências e fazer os testes de pirólise para comparar com o que acontece na hidropirólise. No fim do distribuidor uma válvula reguladora de pressão de dois estágios reduz a pressão até o valor desejado. Na Figura 3.2 pode ser visto o painel para as duas linhas em aço inox de 1/4" com as válvulas, os manômetros mecânicos (faixa de 0 até 40 MPa) e as válvulas de segurança com



discos de ruptura a 15 MPa. Uma das linhas entra no alimentador, estando ligada a um manômetro eletrônico (faixa de 0 até 20 MPa), e a outra linha entra no injetor de gás, passando previamente pelo preaquecedor e um outro manômetro eletrônico (com a mesma faixa do anterior).

Figura 3.2: Fornecimento dos gases.

de diâmetro. O nitrogênio tem três finalidades: fazer os testes de vazamentos antes das corridas, limpar o sistema após as experiências e fazer os testes de pirólise para comparar com o que acontece na hidropirólise. No fim do distribuidor uma válvula reguladora de pressão de dois estágios reduz a pressão até o valor desejado. Na Figura 3.2 pode ser visto o painel para as duas linhas em aço inox de 1/4" com as válvulas, os manômetros mecânicos (faixa de 0 até 40 MPa) e as válvulas de segurança com



discos de ruptura a 15 MPa. Uma das linhas entra no alimentador, estando ligada a um manômetro eletrônico (faixa de 0 até 20 MPa), e a outra linha entra no injetor de gás, passando previamente pelo preaquecedor e um outro manômetro eletrônico (com a mesma faixa do anterior).

Figura 3.2: Fornecimento dos gases.

3.4- PRAQUECEDOR DO GÁS

São três resistências independentes aplicadas em volta de um tubo de Inconel 617 (~250 cm de comprimento, diâmetro externo 3/4" e espessura de parede 1,2 mm, com recheio metálico, para aumentar a troca térmica), controladas por um termopar de chromel /alumel que mede a temperatura diretamente no seio do gás que está circulando e antes de entrar no injetor.

3.5- INJETOR DO GÁS

Na entrada do reator foi desenhado e construído um injetor para o gás. Nele devem ser satisfeitas as seguintes condições: grandes velocidades lineares do gás, temperaturas e pressões elevadas, rápida mistura com as partículas de carvão, linhas de fluxo que ajudem na passagem das partículas e dos produtos de reação através do tubo do reator em forma de feixe (fluxo laminar). Assim, foi construído um protótipo para estudar este ponto, e para isso optou-se pelo acrílico, tanto pela sua transparência - que permite a apreciação visual do que está ocorrendo no seu interior - quanto por ser adequado à usinagem e manuseio.

Foi estudada, qualitativamente, a influência de diversos parâmetros geométricos, assim como do fluxo de gás, usando três métodos diferentes: fumo de cigarro, bolha de sabão e carvão em pó. O fumo possibilitou visualizar turbulências e linhas de fluxo dentro do injetor e no tubo; a bolha de sabão mostrou que este arranjo exerce um certo vácuo na parte superior em função do fluxo do gás, o que ajuda na descida das partículas; e, finalmente, a experiência com o próprio carvão reproduziu as condições de processo. A Figura 3.3 ilustra o esquema, e sobre esta base foi construído o injetor em aço inoxidável ilustrado na Figura 3.4.

É nesta zona do reator que as partículas vão entrar em contato com o gás quente, começando as reações da hidropirólise.

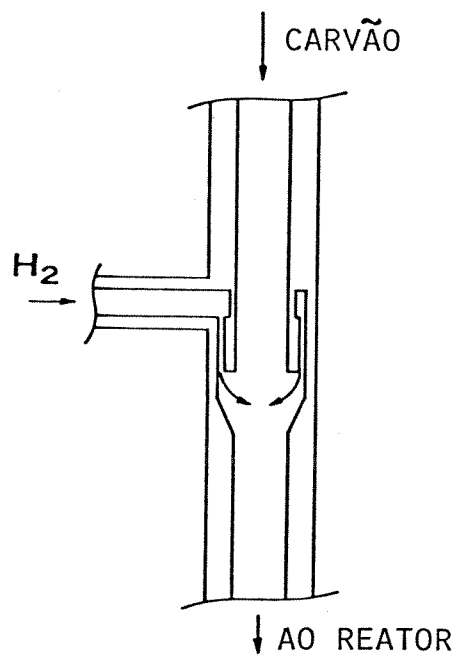


Figura 3.3: Esquema do injetor.



Figura 3.4: Injetor.

3.6- ALIMENTADOR DO CARVÃO PULVERIZADO

O carvão é introduzido no reator tubular por um alimentador colocado no topo, indo ao encontro do gás quente que entra pelo injetor.

Durante pesquisas anteriores a este trabalho de Tese foram testados diversos alimentadores mecânicos do tipo vibrante ou ainda mais sofisticados como "parafusos sem fim", com resultados pouco alentadores, tendo sido desenvolvido um alimentador pneumático para fins de carvão [11].

Continuou-se, então, o desenvolvimento do alimentador procurando otimizar o funcionamento para vazões menores e operando a altas pressões. A Figura 3.5 ilustra o mesmo.

Consiste em um tubo de aço afunilado na extremidade inferior (B) com ângulo de abertura de 45° e orifício de 8 mm na parte inferior do funil. O volume do alimentador é de aproximadamente 2 litros. Dentro do funil foi acomodado um cone de latão duplo (D) com ângulos de abertura 45° e 30° nas partes inferior e superior respectivamente. Ambos, o recipiente B e o cone D, foram cromados para ter uma superfície lisa e dar um melhor acabamento às peças. O cone possui quatro orifícios (E) de 1 mm de diâmetro distribuídos simetricamente, que são usados para a injeção do gás de arraste (A). Uma peça com rosca no tubo que suporta o ciclone permite a regulagem da distância entre o cone de latão e a parede do funil.

O carvão é colocado no recipiente B, fechando-se o sistema com o recipiente C (feito em aço inoxidável) e um pequeno fluxo de gás frio entra por A saindo pelos furos E da parte cônica inferior provocando uma zona de turbulência no interior do funil

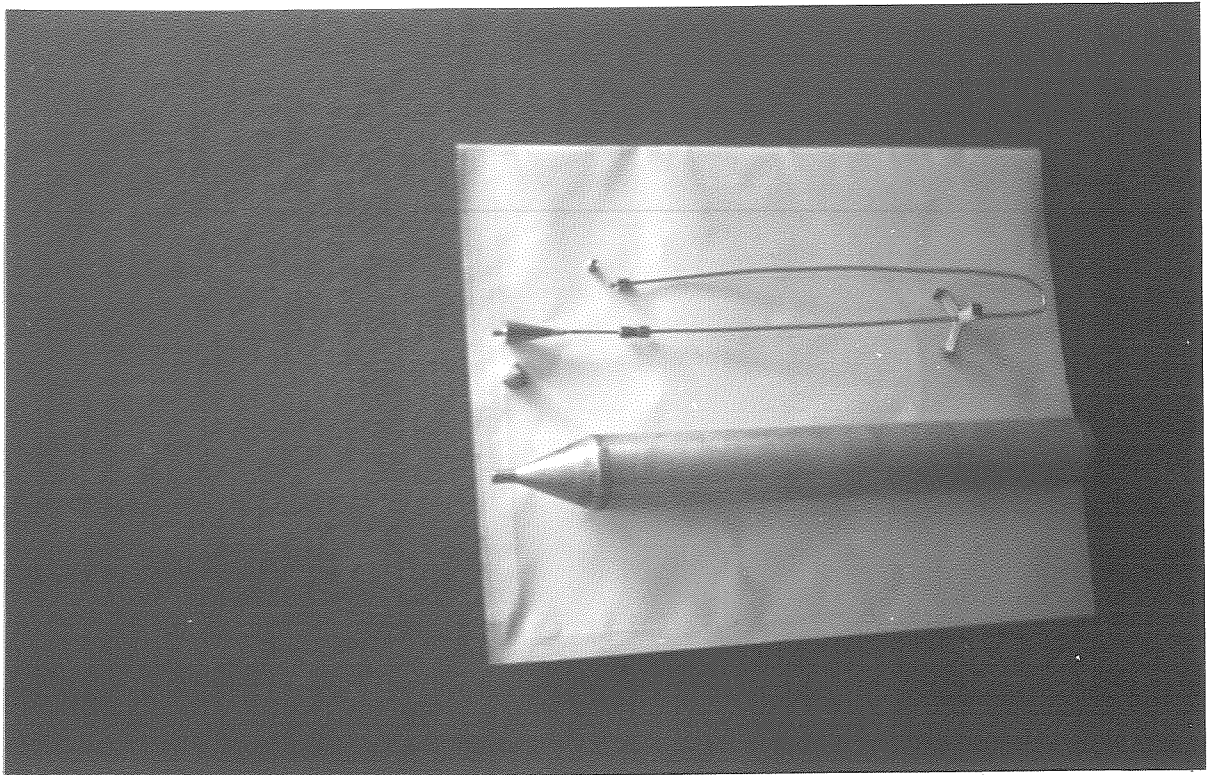
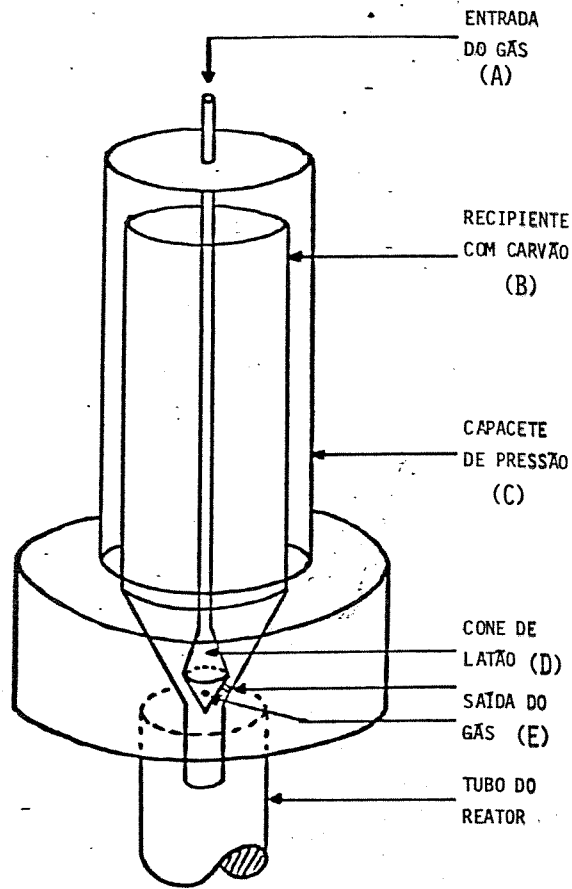


Figura 3.5: Alimentador pneumático.

que resulta em uma fluidização efetiva do pó; tem-se, então, o escoamento de uma espécie de "fluido" (mistura de gás e carvão em pó), cuja vazão é controlada (dependendo da granulometria e do tipo de sólido) por dois parâmetros: a vazão de gás que sai pelos furos e a distância cone/parede (a geometria dos furos - quantidade, diâmetro e disposição - é fixa). O funcionamento deste alimentador é ótimo para velocidades de alimentação acima de 3 kg/h (0,83 g/s); para vazões menores o controle é mais delicado (fundamentalmente, alimentação não uniforme) e, de fato, foi necessário um apreciável número de horas e a construção de dois protótipos para lograr uma operação relativamente satisfatória.

A partir deste alimentador pneumático e buscando eliminar os problemas de operação já apontados, inerentes a esta escala de bancada (vazões pequenas, da ordem de 1 kg de carvão/hora) em que estava-se trabalhando, surgiu a idéia de mudar o seu princípio de funcionamento. Assim, pensou-se no funcionamento do relógio de areia e a forma como este poderia ser adequado às condições experimentais do processo de HPR.

A Figura 3.6 ilustra o alimentador por gravidade desenvolvido. Enquanto não circula corrente pela bobina do solenoide, o cone interno fecha a saída do recipiente impedindo a passagem do sólido; no momento em que é aplicada uma diferença de potencial na bobina, o cone é puxado para cima deixando escoar o material contido no recipiente. O valor da vazão do sólido é determinado pela relação entre a área de passagem e o tamanho das partículas que estão escoando; foi comprovado que esta vazão permanece constante na medida em que as condições geométricas do sistema não mudam.

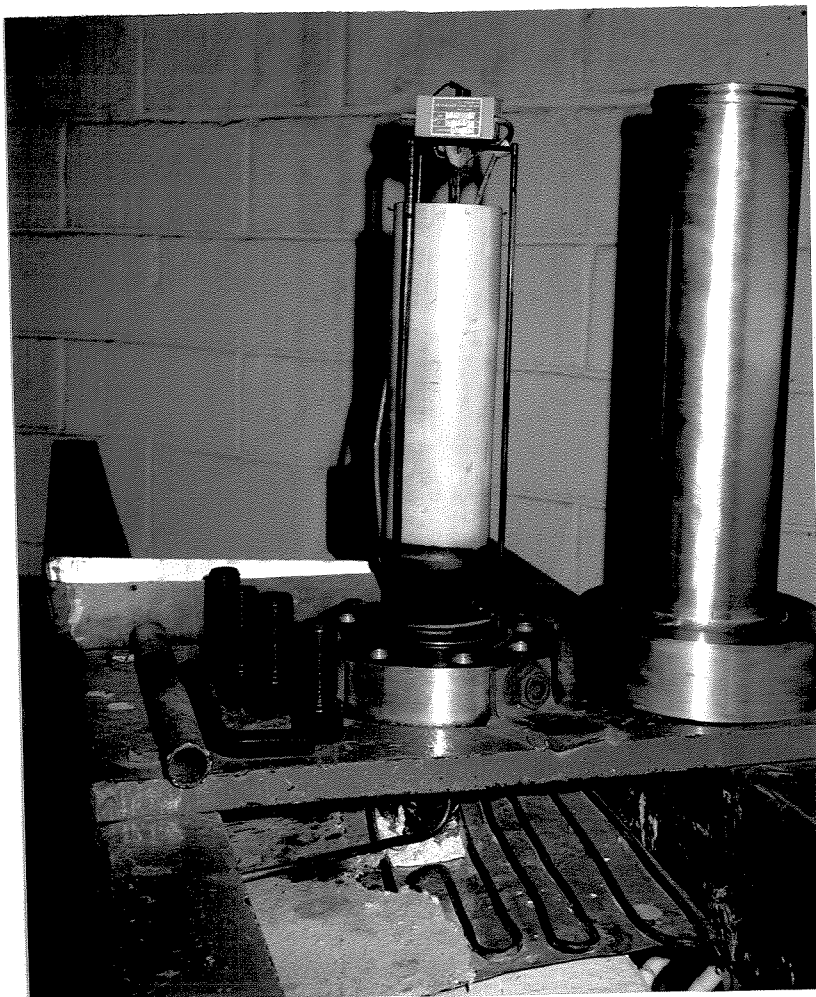
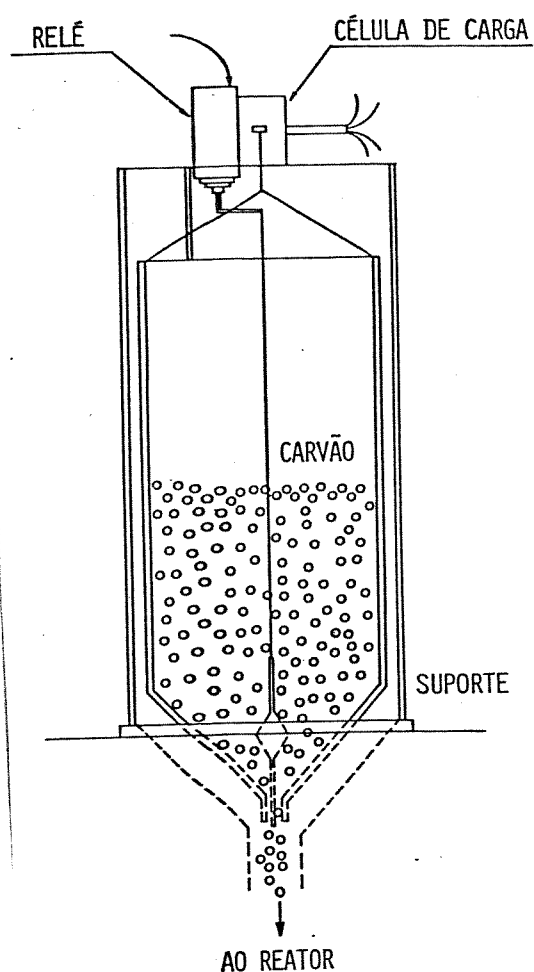


Figura 3.6: Alimentador por gravidade.

Este sistema de alimentação foi aprimorado com a implementação de uma célula de carga que permitisse registrar em forma contínua a massa de sólido contida no recipiente.

Depois de serem cogitados e pesquisados no mercado diversos sensores de nível, operando por sondas, por efeitos acústicos, por células fotoelétricas, etc., optou-se por um sensor eletrônico de forças ("strain gage") daqueles usados nas balanças eletrônicas de supermercados. O recipiente contendo o carvão é dependurado na célula de carga e a bobina vai montada na estrutura de suporte da célula.

A Figura 3.7 apresenta a calibração do sistema, indicando a massa que está sendo alimentada em função do tempo (isto é, a diferença entre a massa inicial e a que ainda permanece no recipiente). O comportamento linear do alimentador é excelente e fornece 1,057 kg de carvão/hora com granulometria $-60 +100$ ABNT.

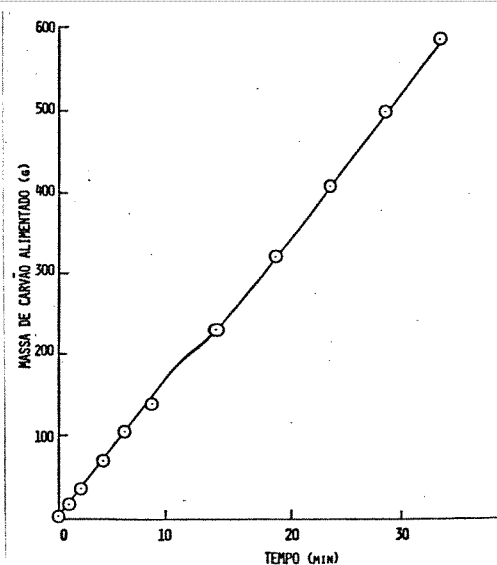


Figura 3.7:

Calibração do alimentador.

Figura 3.8: Reator.

3.7- REATOR

O carvão é, assim, introduzido no reator, indo ao encontro do gás quente que entra pelo injetor e sendo carregado pelo fluxo descendente que percorre o tubo do reator, feito de aço inoxidável 316 (20 mm de diâmetro interno, 3 mm de espessura de parede), que tem uma secção de reação de 180 cm de comprimento con-



trolada por cinco fornos independentes (1,5 kW cada um) e cinco termopares (chromel/alumel) colocados a intervalos regulares de aproximadamente 35 cm, seguida de uma secção de resfriamento (de 50 cm de comprimento) ao ar para terminar a reação. Os fornos foram construídos enrolando fio de khantal, isolado com "macarrões" cerâmicos, em volta do tubo do reator e isolados com uma camada de asbestos e uma outra de lã de vidro, de forma semelhante ao preaquecedor já descrito. Os termopares ficam encostados na parte externa da parede do tubo do reator. Este sistema experimentou diversas modificações ao longo do tempo, assim como trabalhos de conserto e manutenção.

3.8- COLETOR DE SÓLIDOS

A seguir, a mistura de produtos (fase gasosa + resíduo sólido) entra no coletor de sólidos, à esquerda na Figura 3.9. É um recipiente de grande volume (de ~3 litros) feito em aço inoxidável, que diminui a velocidade das partículas permitindo a deposição no fundo cônico, onde uma válvula esfera de 1" permite retirar o resíduo após as experiências.

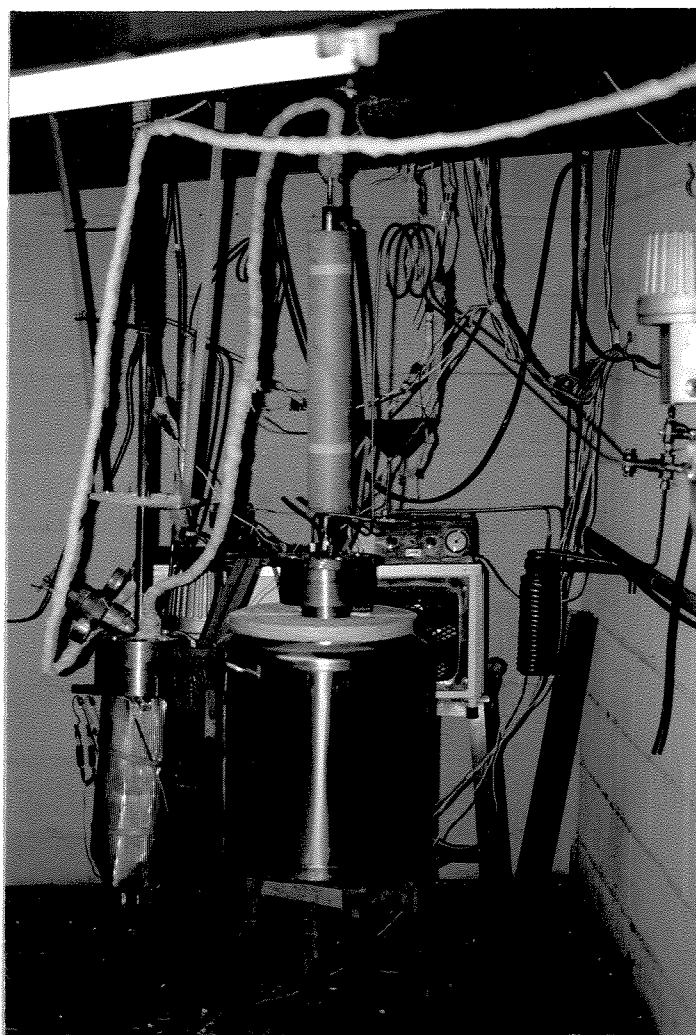


Figura 3.9: Coletores.

O coletor é aquecido na faixa 473-673 K para evitar a condensação de líquidos e tem um filtro interno de lã de vidro para reter as partículas mais finas. Este coletor tem uma saída, através de uma válvula, ligada a um tubo de cobre (também aquecido) de 1/8" de diâmetro para levar, em fase vapor, os produtos (gasosos + condensáveis a T e P ambientes) até o cromatógrafo para serem analisados, estando ligado também a um manômetro eletrônico.

3.9- COLETORES DOS LÍQUIDOS

A questão da separação em fase líquida de substâncias que encontram-se vaporizadas misturadas na fase gasosa com outros gases é um problema complexo que exige soluções particulares para cada situação concreta encontrada, tendo influência no resultado econômico e ambiental do processo, pois está ligado à questão da recuperação de produtos e dos rendimentos de operação.

Este aspecto do processo experimentou um grande número de modificações. A Figura 3.9 ilustra o sistema montado em uma primeira fase do projeto. Ele tem uma primeira parte que é um condensador vertical mantido aproximadamente a 268 K, e o coletor (com um volume de 1,5 litro e feito em aço inox com fundo cônico e uma válvula esfera de 1/2") mantido à temperatura de gelo seco ou nitrogênio líquido, e que tem um tubo de cobre interno (1/4" de diâmetro) em forma de serpentina pelo qual circula um fluido refrigerante.

Para aprimorar o sistema de condensação dos líquidos foram desenvolvidos vários protótipos: resfriamento externo, "saías" metálicas para defletir o gás, recheios metálicos para aumentar a troca térmica, resfriamento interno com a serpentina, sendo des-

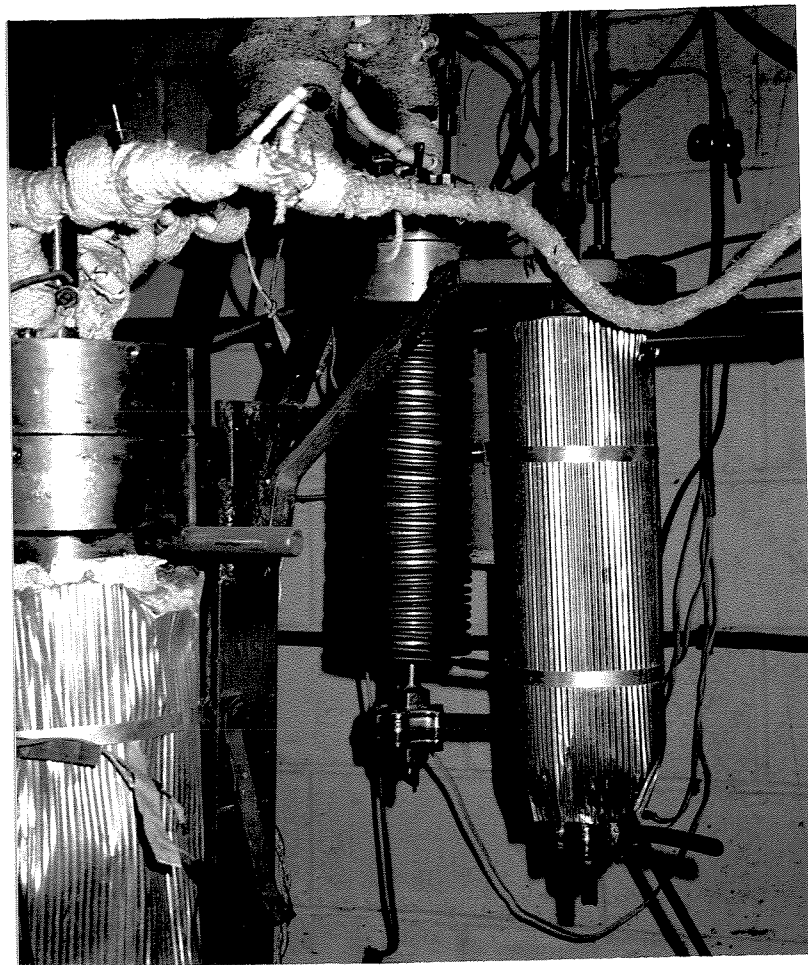
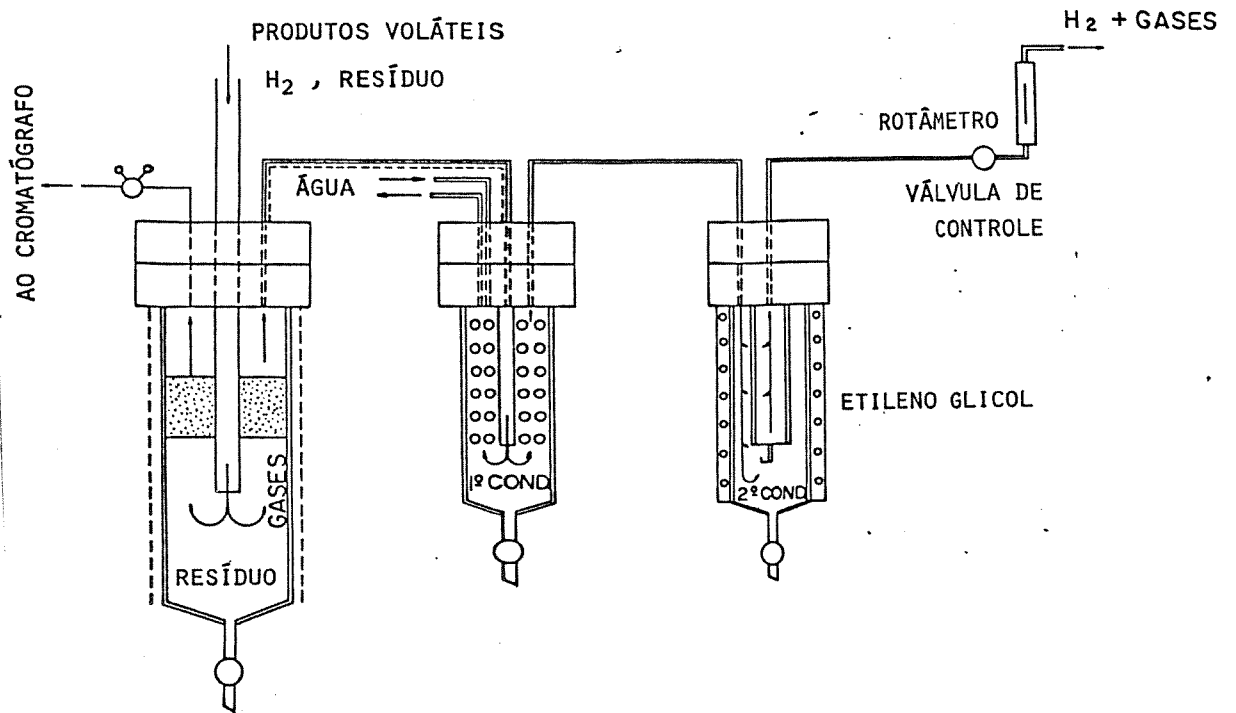
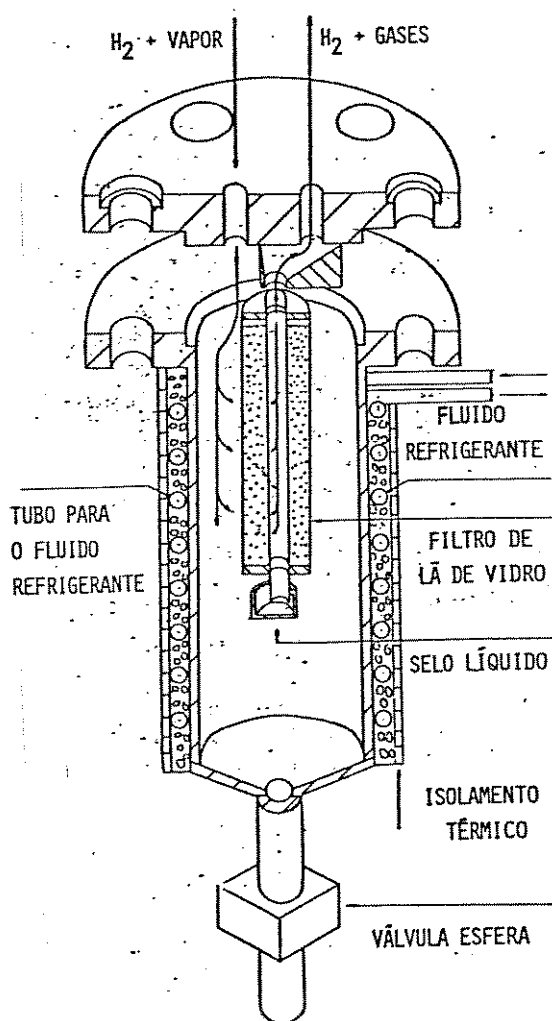


Figura 3.10: Condensadores/coletores de líquidos.

crito a continuação o estado atual do sistema, ilustrado nas Figuras 3.10 e 3.11.

Este sistema possui dois condensadores. O primeiro (à direita na figura) tem uma serpentina interna por onde circula água a T ambiente; este condensador reduz a temperatura de corrente gasosa de ~ 523 K até ~ 323 K, porém, como há compostos orgânicos de diferentes números de carbonos ocorre a formação de névoa, ou seja, a corrente gasosa torna-se saturada ocasionando a condensação de parte do vapor em forma de gotículas muito pequenas no seio da corrente gasosa.



Estas gotículas não ficam retidas então no primeiro condensador, e foi desenvolvido um segundo condensador (à esquerda na figura) composto por um recipiente termostaticado aproximadamente a 267 K que funciona segundo o princípio de um filtro molhado, feito de lã de vidro, com a finalidade de reter estas gotículas; a Figura 3.11 apresenta os detalhes. Este trocador de calor/condensador consegue abaixar a temperatura da corrente gasosa de 323 K para 278 K.

Figura 3.11: Esquema do 2do. condensador-coletor de líquidos.

3.10-MEDIDOR DA VAZÃO DE GÁS

Finalmente, os gases são depressurizados passando por uma válvula de agulha que regula a vazão dos mesmos, a qual é medida em um rotâmetro e também em um medidor de gás de rede adaptado para esta função, através do volume total de gás que passou durante o tempo da experiência. Os gases são queimados na saída por questões de segurança e para minimizar a poluição ambiental no laboratório.

A Figura 3.12 ilustra a montagem completa, em operação, com os vários componentes descritos nas secções anteriores.

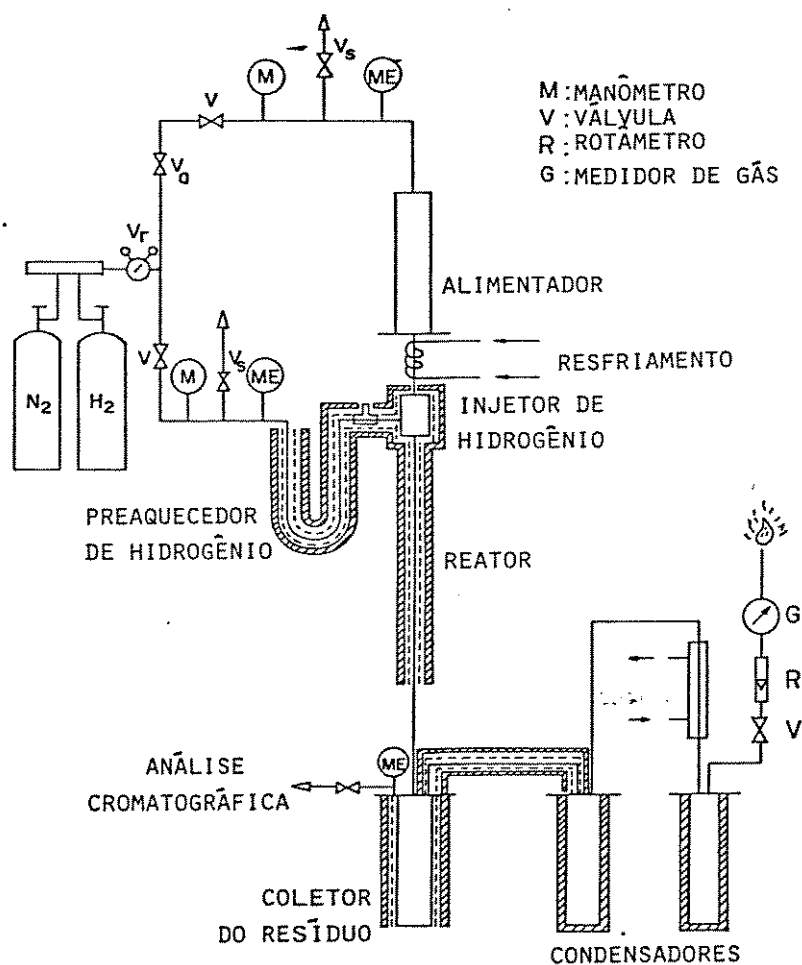


Figura 3.12: Esquema geral da HPR.

3.11-TECNICAS DE ANALISE QUÍMICA

Através da análise química dos insumos e produtos é possível fazer os balanços de massa e energia do processo, dados imprescindíveis em qualquer estudo físico-químico das reações envolvidas e na avaliação tecno-econômica do mesmo.

A análise dos insumos - o carvão de Candiota - consiste, neste caso, na determinação dos conteúdos de C, H, N, e S, de voláteis, umidade e cinza, assim como do poder calorífico, se bem que a quantidade de parâmetros a ser incluídos em uma dada caracterização depende da natureza do problema e dos objetivos do estudo, podendo ser então ampliado ou diminuído em função disso. As normas de análise são as padronizadas pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas) adaptadas das ASTM norte-americanas [12, 13], das quais será feita uma breve descrição.

A análise dos produtos tem duas partes. A correspondente ao resíduo sólido é semelhante à do carvão original: a umidade é determinada secando o sólido a 379 K em atmosfera inerte até peso constante; os voláteis são calculados por diferença de peso após submeter a amostra, em um cadinho fechado com tampa, a uma temperatura de 1223 K durante 7 minutos; a cinza é determinada queimando o sólido ao ar com um determinado programa de temperatura (desde T ambiente até 1023 K) por um período total de 4 horas; o conteúdo de carbono e hidrogênio é determinado queimando o sólido a 1223 K em uma atmosfera de oxigênio puro e pesando as quantidades formadas de CO_2 e H_2O recolhidos em absorventes específicos; enxofre por Eschka e nitrogênio por Kjeldhal. A determinação do poder calorífico superior (P.C.S.) é feita colocando 1 g de amostra previamente seca em um cadinho de quartzo, que é colocado

no interior de uma bomba calorimétrica pressurizada com 3 MPa de oxigênio, mergulhada em um banho de água; o calor de combustão liberado, considerando que os produtos da combustão (CO_2 e H_2O) atingem as condições de T e P normais, é determinado medindo a elevação da T da água do banho, calibrando o calorímetro periodicamente com ácido benzoico P.A. (referência padrão com 26.438 kJ/kg). A leitura da T era feita, inicialmente, com um termômetro Beckmann de precisão, sendo melhorado este sistema de medição com a substituição por um termistor acoplado a um circuito potenciométrico, o que apresenta as seguintes vantagens: boa estabilidade elétrica, não é difícil obter uma precisão de 0,01 K no intervalo 193 a 473 K, a curva de temperatura vs. tempo é obtida diretamente, e o sistema pode ser ligado a um computador através de uma interface apropriada.

A análise dos produtos líquidos e gasosos teve duas fases: uma primeira em que foram injetados os líquidos (recolhidos nos condensadores e pesados) com seringa e os gases "on line" em um cromatógrafo de gás Varian 1420 (equipado com detetor de condutividade térmica), e uma segunda fase em que os gases mais os líquidos em fase vapor foram injetados "on line" em um cromatógrafo de gás CG 3537 (equipado com quatro colunas, duas válvulas de amostragem e dois detetores, um de condutividade térmica e outro de ionização de chama).

Um tubo de cobre de 1/8" -aquecido a 523 K- leva os produtos em fase vapor até as duas válvulas de amostragem (também aquecidas), onde a amostra é introduzida simultaneamente nas duas colunas, a de Porapak Q ligada ao detetor de condutividade térmica (DCT) e a SP-2100 ligada ao detetor de ionização de chama

(DIC), sendo determinados na primeira os hidrocarbonetos gasosos, CO, CO₂, H₂O, e o pico dos hidrocarbonetos mais pesados (saem juntos) e na segunda benzeno, tolueno, xilenos e outros aromáticos ("C₉₊"). Os líquidos condensados são recolhidos e pesados.

Para a análise cromatográfica é tomada uma alíquota da mistura gasosa que está passando continuamente pelas válvulas, já que o cromatógrafo está "on line", e definindo:

$$X_i = n_i/n_g = \text{fração molar do composto } i \text{ na válvula} \quad (3.1)$$

onde n_i e n_g são os números de moles de i e de gás na válvula, respectivamente.

Assumindo que X_i é igual à fração molar no interior do reator, e no volume total de gás produzido, tem-se:

$$X_i = N_i/N_g \quad (3.2)$$

onde N_i e N_g são os números totais de moles do composto i e do gás, respectivamente.

Assim:

$$N_i = n_i N_g/n_g \quad (3.3)$$

O número total de moles de gás é determinado a partir da vazão de gás (H_{gamb}) medida e do tempo da corrida (t):

$$N_g = \frac{P_{amb} \cdot (H_{gamb} t)}{R T_{amb}}, \quad H_{gamb} t = \text{volume total de gás} \quad (3.4)$$

onde "amb" indica as condições de T e P ambientes, sendo o número de moles de gás na válvula:

$$n_g = \frac{P_v V_v}{R T_v}, \quad "v" \text{ indica os valores na válvula.} \quad (3.5)$$

Assim:

$$N_i = \frac{n_i T_v P_{amb} H_{gamb} t}{V_v P_v T_{amb}} \quad (3.6)$$

A massa de carvão processado é:

$$M_c = F_c t$$

onde F_c é a vazão de carvão (no nosso caso, = 1057 g/h).

Finalmente, a conversão de carvão em i , ou, rendimento (= "yield") de i na hidropirólise, é calculada como:

$$\alpha_i = \frac{N_i W_i}{M_c} = \frac{n_i W_i T_v P_{amb} H_{gamb}}{F_c V_v P_v T_{amb}} \quad (3.7)$$

onde W_i é o peso molecular do composto i , n_i é determinado dos cromatogramas previa calibração, e os outros são parâmetros de operação.

3.12-ANEXO

Nesta secção são analisados vários parâmetros importantes, como o tempo de residência no reator, a velocidade de aquecimento das partículas, e a condensação de líquidos, explicitando os métodos utilizados para o cálculo e/ou a estimativa dos mesmos. Também, é feita uma exposição da rotina de operação.

* Tempo de residência

Trata-se de um reator de fluxo descendente (do tipo denominado "entrained bed"), e o tempo de residência das partículas foi estimado usando um modelo de esferas uniformes carregadas em uma fase gasosa [14].

Nesse caso, a velocidade relativa média do conjunto ("ensemble") de partículas é dada pela equação:

$$U_c = \frac{3 U_s}{2} \left[\frac{2 + 3 \phi^{5/3}}{3 + 2 \phi^{5/3}} + \frac{\phi^{5/3} - 1}{(3+2 \phi^{5/3}) (\phi^{-2/3} - 1)} - \frac{\phi^{-1/3} - 1}{\phi^{-2/3} - 1} \right] \quad (3.8)$$

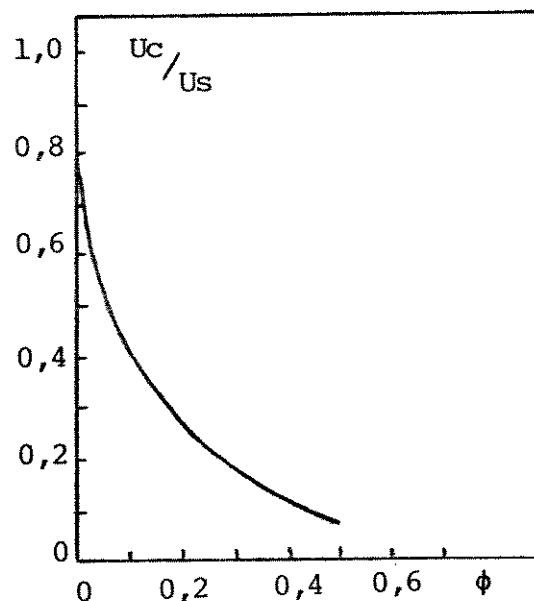
onde ϕ é a fração volumétrica do sólido, e U_s é "a velocidade de

Stokes" da partícula, definida como:

$$U_s = \frac{2 (D_c - D_g) g a^2}{9 R_g} \quad (3.9)$$

sendo D_c e D_g as densidades do sólido e do gás, respectivamente, a o rádio das partículas, R_g a viscosidade do gás, e g a aceleração da gravidade.

A figura seguinte ilustra a variação de U_c/U_s com ϕ :



A fração volumétrica depende das condições experimentais:

$$\phi = \frac{\text{volume ocupado pelo sólido no reator}}{\text{" " " gás " "}} = \frac{H_c}{H_g} \quad (3.10)$$

onde H_c e H_g são as vazões volumétricas de carvão e de gás no reator.

Assim, é:

$$H_c = \frac{F_c}{D_c} \quad (3.11)$$

$$H_g = H_{gamb} \frac{P_{amb} T}{T_{amb} P}$$

onde T e P são os valores de temperatura e pressão no reator, e "amb" indica os correspondentes valores fora do reator.

Ou seja,

$$\phi = \frac{F_c T_{amb} P}{D_c H_{gamb} P_{amb} T} \quad (3.12)$$

A situação de operação do reator é de "diluição" do sólido, já que os valores de ϕ se mantêm abaixo de 0,03, o que resulta numa relação $U_c/U_s > 0,5$ como pode ser observado na figura.

Sendo L a região mantida à temperatura de reação, os tempos de residência do sólido (t_c) e do gás (t_g) são calculados:

$$t_c = \frac{L}{U_c}, \quad t_g = \frac{V}{H_g}; \quad \text{onde } V = \text{volume do reator} \quad (3.13)$$

* Velocidade de aquecimento

Trata-se de uma condição em que há pequenas partículas sólidas diluídas e carregadas em um gás a temperatura T, envolvendo, assim, a transferência (convectiva) de calor do gás à partícula e a sua difusão térmica pelo volume da mesma desde a superfície até o interior; para efeito de simplicidade, não se considera a transferência de massa (oposta à térmica) devida à devolatilização.

Para leitos diluídos, o coeficiente de transferência térmica do gás para uma partícula sólida (h) é expresso pela equação [SEN GUPTA-THODOS, AIChE Journal, 9(1963)751]:

$$h = 2,06 K_g a^{0,425} N_r^{-1} N_p^{1/3} \quad (3.14)$$

onde K_g é a condutividade térmica do gás, a o diâmetro da partícula, N_r e N_p são os números de Reynolds e Prandtl, respectivamente.

No caso de partículas de 100 microns aquecidas em uma atmosfera de hidrogênio a 1173 K e 1000 psi foi calculado [M.

STEINBERG, comunicação particular] um valor:

$$h = 0,221 \text{ cal/s } \text{oC cm}^2$$

Para o caso de uma esfera, a equação de condução de calor é:

$$C Dc \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{Kc}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial T}{\partial r} \right) - Q \quad (3.15)$$

onde C é a capacidade calorífica do sólido, Dc a sua densidade e Kc a condutividade térmica, sendo Q a transferência de energia à partícula.

A solução está dada em termos de parâmetros adimensionais [16]:

$$Y = (T' - T) / (T' - T_c)$$

$$X = Kc t / Dc C r m^2$$

$$m = Kc/h r m, n = r/r m$$

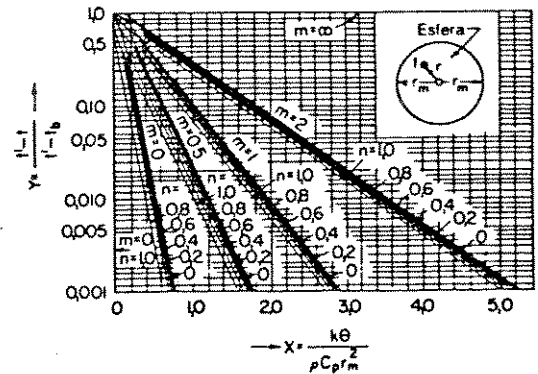
onde T' é a temperatura ambiente e Tc é a temperatura inicial (uniforme) da partícula.

Neste caso, tem-se que a capacidade calorífica do carvão é da ordem de 0,3 cal/g oC [40] - ou em forma equivalente, a energia necessária para coqueificar um carvão desde 20 oC até 950 oC é de 354 (+/- 25) cal/g [15] - e assumindo para o carvão uma densidade de 1,3 g/cm³ [15, 17], enquanto que os valores de condutividade térmica do carvão estão na faixa (3,3-8,6)10⁻⁴ cal/s cm oC [15, 48], e quer se saber o tempo (to) para o qual o centro da partícula (r = 0) atingirá uma temperatura T(to) = T':

Então:

$$m = \frac{5 \cdot 10^{-4} \text{ cal/s cm oC}}{0,01 \text{ cm } 0,221 \text{ cal/s oC cm}^2} = 0,226, \quad n = 0$$

Para Y = 0,001 (ou seja, To = 1022,28 K), obtem-se do gráfi-



co acima um valor $X_0 = 1,2$; assim,

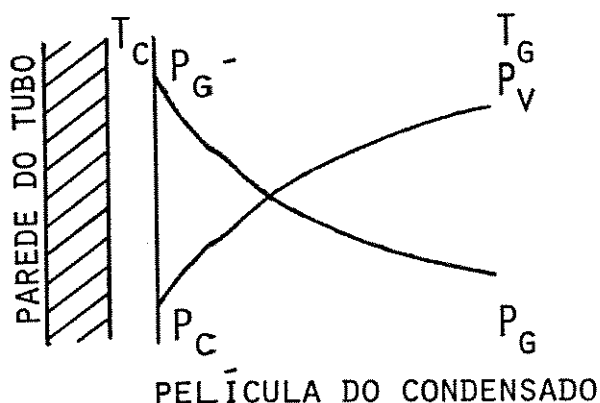
$$X_0 = \frac{5 \text{ cal/s } ^\circ\text{C cm}}{1,3 \text{ g/cm}^3 \cdot 0,3 \text{ cal/g } ^\circ\text{C cm}} \quad t_0 = 1,2 \rightarrow t_0 = 0,094\text{s}$$

que dá uma velocidade de aquecimento de $720 \text{ K}/0,094 \text{ s} = 7600 \text{ K/s}$.

Observa-se, assim, que este tipo de arranjo experimental permite um aquecimento do material com velocidades da ordem de 10^3 K/s ou maiores, que é uma característica da "flash pyrolysis".

* Condensação de líquidos

Quando se condensa somente um vapor, os coeficientes de película são maiores que quando se condensa um vapor em presença de um gás não condensável, e isso se deve ao fato que o vapor tem que se difundir pelo gás até a parede do trocador de calor, onde ocorre a condensação. Portanto, a difusão surge como uma resistência à troca térmica. O processo pode ser esquematizado:



onde P_v é a pressão de vapor, P_g é a pressão do gás, P_c é a pressão de vapor na superfície da película, P_g' é a pressão do gás na superfície da película, T_c é a temperatura do condensado, e T_g é a do gás.

A força motriz da difusão é dada por $(P_g' - P_g)$, e o número de moles de vapor que condensa é dado por:

$$\frac{dN}{dt} = K_g P A \quad (3.16)$$

onde K_g é o coeficiente de difusão de massa, P é a pressão motora instantânea ($= P_v - P_c$) e A é a área de difusão.

Em suma, o fluxo de calor através da película gasosa, proveniente da condensação de um vapor em presença de um não condensável é a soma do calor latente, transportado com o vapor através da difusão, mais a troca de calor sensível do não condensável, e equacionando:

$$h_o (T_g - T_c) + K_g M_v H (P_v - P_c) = h_{io} (T_c - T_w) \quad (3.17)$$

onde h_o é o coeficiente de película do gás, M_v é o peso molecular do vapor, H é o calor latente do vapor, h_{io} é o coeficiente de película d'água no interior dos tubos, e T_w é a temperatura d'água.

Esta equação nos permite fazer uma análise qualitativa do processo em questão. Pode-se notar que, quanto menor for o valor de K_g , ou seja quanto maior for a resistência à difusão, menor será o fluxo de calor trocado, ou maior a quantidade de calor sensível do não condensável retirado, portanto pode-se atingir condições em que o gás se resfrie a temperatura da saturação crítica, possibilitando a formação de gotículas de condensado, no seio do gás.

As gotículas podem ser classificadas como "névoa", partículas com diâmetro inferior a 10 microns, e "spray" (ou névoa grossa), partículas com diâmetro superior a 10 microns.

Os separadores líquido/gás utilizam o mesmo princípio dos separadores gás/sólido; eles são especificados conforme as características da névoa a ser eliminada, tais como o tamanho da gotícula, substância que compoe o líquido, etc [16].

As câmaras gravitacionais são, geralmente, empregadas para gotículas de diâmetro até 100 microns; o princípio de funcionamento reside no fato de ampliar a área de escoamento, fazendo com

que a velocidade do gás diminua, tornando-se possível atingir uma força de arraste menor do que as forças gravitacionais.

Os separadores a ciclone utilizam o mesmo princípio, porém, criam forças centrípetas muito mais elevadas que as forças gravitacionais, permitindo que partículas menores possam ser retidas (diâmetro até 1 microns).

Já os separadores de impacto, utilizam placas que se interpõem à corrente gasosa; as partículas maiores com maior inércia, tendem a chocar com essas placas ficando retidas, e é utilizado para a mesma faixa de gotículas que o ciclone. Um dos tipos de separador de impacto mais usado é aquele que utiliza tela metálica em vez de placa; ele é constituído por um leito de telas, suportados no topo e na base por grades fixas, sendo alimentada a corrente por baixo.

Os eliminadores de névoa a fibra são usados para gotículas de diâmetro de 100 microns até menores que 0,001 microns. Ele é composto por um leito de fibra, prensado por telas metálicas, onde as gotículas maiores são retidas por impacto com as fibras, e as menores por difusão browniana; o líquido é retido e impelido verticalmente pela ação da gravidade e, horizontalmente pelo arraste do gás, sendo coletado na base. Esse tipo de separador é indicado para baixas velocidades de gás, pois não necessita de altas perdas de carga, como os separadores de impacto e o ciclone.

Há outros tipos de separadores, largamente empregados, como lavadores, separadores eletrostáticos, etc., assim como equipamentos que conjugam vários deles em um só.

* Metodologia de operação

- 01 Condicionar o cromatógrafo, e limpar o reator
- 02 Secar o carvão na estufa (peneirar se tiver "sujeiras")
- 03 Pesar e colocar o carvão no alimentador
- 04 Fechar o reator
- 05 Pressurizar com nitrogênio até a pressão de trabalho para testar vazamentos; manter fechadas as válvulas
- 06 Abrir as torneiras para circular água de refrigeração
- 07 Ligar os fornos para atingir a temperatura de operação
- 08 Mudar de N_2 para H_2
- 09 Controlar a vazão de saída do gás, e a vazão de amostragem através das válvulas do cromatógrafo
- 10 Verificar se o reator está em regime estacionário (T, P, vazão de hidrogênio)
- 11 Começar a passar o carvão, marcando o tempo
- 12 Após 5 minutos de funcionamento, anotando todos os parâmetros, fazer injeção no cromatógrafo e interromper a passagem do carvão
- 13 Completado o cromatograma, reiniciar a passagem do carvão; marcar o tempo
- 14 Repetir 12 - 13 - 14 até conseguir uma reprodução razoável
- 15 Desligar os fornos
- 16 Mudar de H_2 para N_2 e despressurizar
- 17 Retirar o carvão que sobrou no alimentador; pesar; separar e rotular uma amostra de aproximadamente 10 g para análise
- 18 Recolher os líquidos dos coletores e pesar
- 19 Recolher o resíduo sólido; pesar; separar e rotular uma amostra de aproximadamente 10 g para análise

Capítulo 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

"O conhecimento científico tem necessariamente um caráter limitado, pois depende fundamentalmente das condições nas quais foi obtido. Porém, estas condições não permanecem estáveis. Muito pelo contrário, modificam-se constantemente e, de fato, cada conhecimento adquirido estabelece novas possibilidades de melhoria das próprias condições de aquisição do conhecimento. A determinação científica de algum aspecto da existência universal está sempre ligado ao descobrimento de outros aspectos mais profundos e amplos; quando estes são determinados, colocam em evidência outros diferentes, e assim sucessivamente de um modo interminável. Na limitação relativa e transitória que observamos no conhecimento há, então, uma contradição que não pode ser resolvida de maneira completa e absoluta. Mas, ao mesmo tempo, esta contradição continuamente renovada constitui o principal incentivo do progresso e é resolvida, de forma contínua, através do desenvolvimento infinito do conhecimento".

ELI DE BORTARI, "Introducción a la lógica dialéctica", Fondo de Cultura Económica, México, 1965.

A Elsa: minha esposa, minha melhor companheira-amiga e meu grande amor, por ser como ela é e por ensinar-me o valor da autocrítica.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1- CARACTERÍSTICAS DAS AMOSTRAS

Para as frações granulométricas do carvão de Candiota escolhidas para as experiências de HPR, os resultados da caracterização realizada encontram-se na Tabela 4.1, onde as faixas de valores, indicadas explicitamente ou entre parênteses, incluem o erro experimental (inevitável) e a dispersão devida à heterogeneidade do carvão encontrada no transcurso do trabalho experimental, ilustrada também pelos diferentes valores encontrados para o (nominalmente) "mesmo material" ao longo das várias pesquisas realizadas [17,21,23,25,51,76,123]. Por exemplo, um conteúdo maior de cinza está associado a um conteúdo de voláteis e a um poder calorífico menores.

Tabela 4.1: Características das amostras de Candiota.

	% (em base seca)
Voláteis	22 (2)
Cinza	42,3 - 54,6
Carbono	38 (2)
Hidrogênio	2,6 (0,5)
Nitrogênio	0,5 (0,2)
Enxofre	1 (0,6)
P.C.S. (kJ/kg)	12853 - 17165
(kcal/kg)	3070 - 4100

4.2- A QUESTÃO DOS "VOLÁTEIS"

O valor indicado na Tabela 4.1 refere-se ao teste padronizado já indicado no Capítulo 3, ou seja, ele expressa a perda de massa em uma determinada condição experimental: o aquecimento de uma determinada massa (cerca de 1 g) em um cadinho tampado colocado durante 7 minutos em uma mufla a 1223 K.

A terminologia "voláteis" foi consagrada pelo uso, ainda que a sua falta de precisão possa induzir a pensar que se trata tão somente de um material que "estaria preso" no carvão "escapando na hora deste ser aquecido", o que é parcialmente certo, como já foi indicado no Capítulo 1, mas em verdade trata-se majoritariamente de uma pirólise, isto é, da destruição por efeito da temperatura de estruturas moleculares constitutivas do carvão.

Assim, se o teste é feito a diferentes temperaturas e/ou tempos de residência são obtidas diferentes quantidades de voláteis, indicadas na Tabela 4.2 e nas Figuras 4.1 e 4.2.

Tabela 4.2: "Voláteis" para diferentes T e t.

TEMPERATURA (K)	TEMPO (minutos)	VOLÁTEIS	
		% bs	% luc
673	7	5,2	10,7
823	7	11,6	23,9
1023	2	15,8	32,4
1023	4	18,5	37,9
1023	7	19,4	39,8
1023	10	20,2	41,3
1023	15	21,0	43,2
1223	4	21,5	44,0
1223	7	22,2	45,6
1223	10	23,1	47,1

A expressão "luc" quer dizer "livre de umidade e cinza" (é o equivalente de "maf: moisture ash free", ou "daf: dry ash free", usados na literatura internacional), sendo a última coluna calculada dividindo os valores da terceira por $(1 - \% \text{ cinza}/100)$, e que indica a fração do material que potencialmente poderia reagir que, efetivamente, reagiu na pirólise.

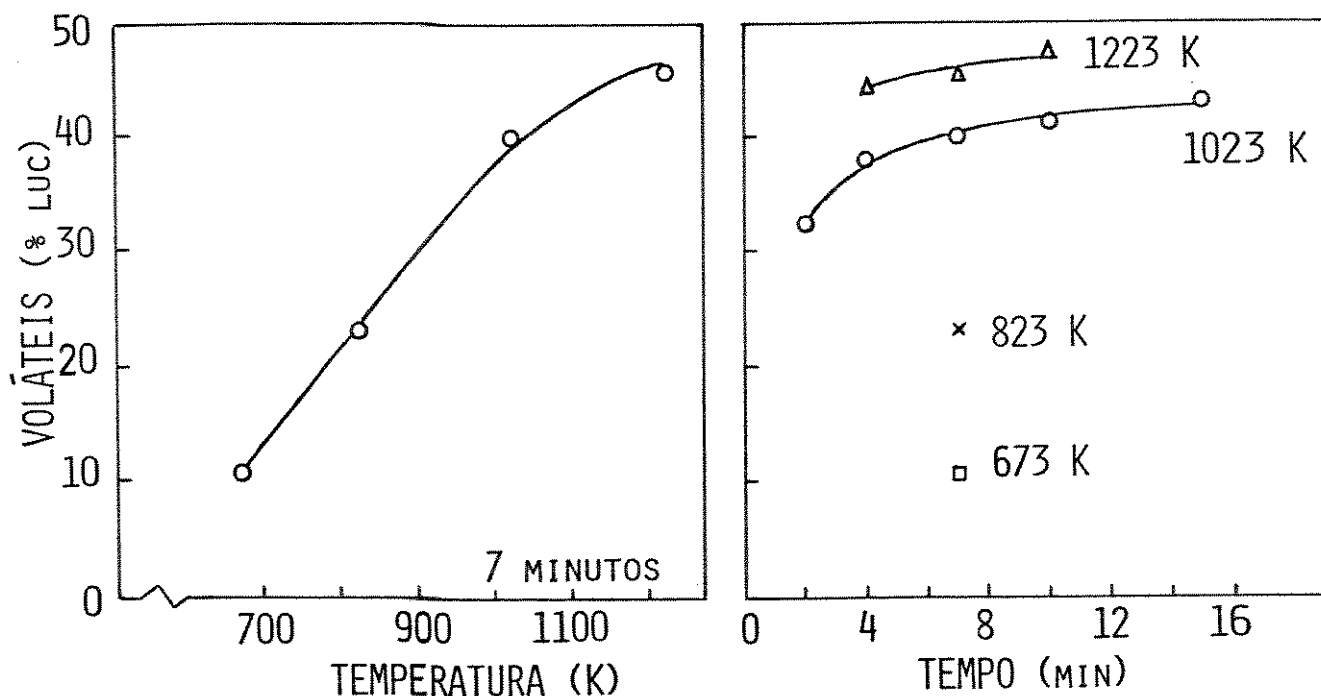


Figura 4.1: Voláteis (vs) T. Figura 4.2: Voláteis (vs) t.

As figuras ilustram o conceito na medida em que, para um mesmo "tempo de residência" do sólido na mufla, a quantidade de "voláteis" aumenta com a temperatura de tratamento, assim como também aumenta com o tempo para uma mesma temperatura.

Como interpretar as curvas? O fato que o grau de pirólise do material aumenta com a temperatura está relacionado com o caráter endotérmico das reações ("um maior fornecimento de energia provoca um maior número - e tipos - de ligações quebradas"), isto é, tem a ver com a termodinâmica do processo. O caso isotérmico é qualitativamente diferente; o fato que os voláteis aumentem com o tempo é uma questão cinética, isto é, indica que o sólido "demora" em atingir o "estado de equilíbrio" correspondente a essa T, ou seja tratar-se-ia de uma condição experimental em que são importantes os processos de difusão além do controle químico das reações.

4.3- PIRÓLISE COM NITROGENIO

Inicialmente, desenvolveram-se experiências com a primeira montagem (Figuras 3.5 e 3.9), com atmosfera de nitrogênio a baixa pressão e temperaturas e vazões (de carvão e de gás) variáveis.

A conversão "bruta" do carvão é definida neste caso como:

$$\alpha_v = \frac{Mv}{M} \quad (4.1)$$

onde Mv é a massa dos voláteis formados e M é a massa do carvão original seco.

Assim:

$$\alpha_v = \frac{M - M^\lambda}{M} = 1 - \frac{M^\lambda}{M} \quad (4.2)$$

onde M^λ é a massa do sólido residual da pirólise. Como as magnitudes M e M^λ são "difíceis" de determinar nestas experiências de pirólise, nas quais qualquer perda de material introduziria um erro grande nos cálculos, procura-se substituir esses parâmetros extensivos por outros intensivos e, então:

$$\alpha_c = \text{fração de cinza no carvão} = \frac{M_c}{M} \quad \rightarrow \quad M = \frac{M_c}{\alpha_c}$$

$$\alpha_c^\lambda = \text{fração de cinza no resíduo} = \frac{M_c^\lambda}{M^\lambda} \quad \rightarrow \quad M^\lambda = \frac{M_c^\lambda}{\alpha_c^\lambda}$$

onde M_c e M_c^λ são as massas de cinza no carvão e no resíduo da pirólise respectivamente.

Pode-se assumir que há uma relação entre a quantidade de minerais existente no carvão antes da queima e a quantidade de cinza (determinada pela análise imediata) depois da queima:

$$M_m = \gamma M_c \quad , \quad M_m^\lambda = \gamma^\lambda M_c^\lambda \quad (4.3)$$

onde M_m e M_m^λ expressam as massas de minerais no carvão e no

resíduo respectivamente.

Além disso, pode-se assumir também que há uma relação entre os minerais antes (no carvão) e depois da pirólise (no resíduo):

$$M_m = \beta \overset{h}{M_m} \quad (4.4)$$

Assim, a conversão é:

$$\alpha_v = 1 - \frac{\overset{h}{M_c} / \alpha_c^h}{M_c / \alpha_c} = 1 - \frac{\gamma \alpha_c}{\gamma^h \beta \alpha_c^h} \quad (4.5)$$

A hipótese normalmente feita é:

$$\gamma = \gamma^h \beta$$

isto é, que as alterações que acontecem nos minerais na transformação direta do carvão em cinza (γ) durante a queima são semelhantes às que acontecem na passagem combinada do carvão à resíduo de pirólise (β) e depois a cinza (γ^h) na queima deste, dado que trata-se do mesmo estado inicial (carvão) e do mesmo estado final (cinza).

Assim, a conversão "bruta" é calculada como:

$$\alpha_v = 1 - \frac{\alpha_c}{\alpha_c^h} \quad (4.6)$$

Quando se trata da conversão "luc", a definição indica a fração da parte "orgânica livre de cinza" transformada em voláteis:

$$\xi_v = \frac{M_v}{\text{"Morg"}} \quad (4.7)$$

onde, por definição, é:

$$\text{"Morg"} = M - M_c = M - M \alpha_c = M (1 - \alpha_c)$$

ou seja

$$\xi_v = \frac{M_v}{M (1 - \alpha_c)} = \frac{\alpha_v}{1 - \alpha_c} = \frac{1 - \alpha_c / \alpha_c^h}{1 - \alpha_c} \quad (4.8)$$

O conceito de "Morg" indica que não é, "stricto sensu", a massa de material orgânico existente no carvão, já que inclui possíveis modificações nos minerais (esta questão será tratada na seção 4.5); é por isso que tem-se desenvolvido uma caracterização "dmmf" ("dry mineral-matter free") para expressar os resultados, mas que é menos empregada devido à maior dificuldade experimental envolvida na sua determinação (a forma mais empregada nos estudos de conversão é % "maf", ou % "luc" como foi traduzida aqui).

A equação acima estabelece a relação entre a conversão "luc" (ξ_v) e a conversão "bruta" (α_v) do carvão em um processo de pirólise em atmosfera inerte a partir das magnitudes experimentais α_c e α_c^h . A Tabela 4.3 resume os parâmetros de operação e os resultados destas experiências preliminares.

Tabela 4.3: Pirólise do Candiota com nitrogênio.

Tamanho de partícula(microns)	a) < 297
	b) 34 - 297
	c) 74 - 149
% Cinza do carvão (bs)	39,9 - 46,0
Temperatura do gás (K)	773 - 1023
Temperatura do reator (K)	633 - 1223
Pressão (MPa)	0,1 - 0,7
Vazão de carvão (kg/h)	0,08 - 0,60
Vazão de gás (Nm ³ /h)	0,24 - 2,4
Tempo de operação (min)	5 - 65
T coletor do sólido (K)	amb - 673
T condensador (K)	ambiente
T coletor de líquido (K)	a) ambiente
	b) gelo seco
	c) N ₂ líquido
Conversão global (% luc)	20,5 - 50,7

As tendências mais significativas observadas foram as seguintes: a conversão aumenta com a temperatura e com a velocidade de aquecimento, não havendo uma influência significativa da pressão de N₂ nessa faixa.

Para efeito de comparação, a Tabela 4.4 resume resultados da literatura [18] sobre a pirólise de diferentes carvões em condições experimentais variadas. Observa-se a consistência dos resultados obtidos com o carvão de Candiota (um carvão sub-betuminoso com alto conteúdo de minerais) levando em conta que a faixa de temperaturas considerada inclui valores mais baixos que os dos outros trabalhos, indicando um bom potencial de reatividade deste carvão mineral de menor "rank".

Tabela 4.4: Pirólise de carvões.

CARVÕES E CONDIÇÕES	VOLÁTEIS ASTM (A)	VOLÁTEIS PIRÓLISE (B)	B/A
Carvões belgas aquecidos até 1323- 1373 K, a 1500 K/s (em base seca)	8,4 - 36,4	8,4 - 39,6	1,00 - 1,30
Bmv(1) aquecidos BavA até 1223 K SB a 600 K/s Bav (base seca)	25,3 31,6 - 37,7 40,7 44,0	19 36 - 49 48 41	0,75 1,14 - 1,30 1,17 0,93
Padrões do National Coal Board (NBC), aquecidos até 1223 K a 25.000-50.000 K/s (base "maf")	17,7 - 37,9	17,7 - 47	0,91 - 1,30
Pittsburgh #8 Linhito (Montana) aquecidos até 1273 K a 650-10.000 K/s aquecidos até 2073 K a 200.000 K/s (base "maf")	46,2 46,2	41,1 - 53,7 62 - 63	0,89 - 1,16 1,34 - 1,35
Pittsburgh Seam, aquecido até 2273 K a 130.000 K/s (base "maf")	42,5	65	1,53
Candiota (este trabalho) aquecido até 673-1223 K a ~ 1.000 K/s (base "maf")	45,6	20,5 - 50,7	0,45 - 1,11

(1) Bmv: betuminoso médio volátil; BavA: betuminoso alto volátil A; SB: sub-betuminoso; Bav: betuminoso alto volátil; a caracterização será vista em detalhe na Seção 5.3.

4.4- PIROLÍSE COM HIDROGÊNIO (HIDROPIROLÍSE)

Baixa pressão

Em uma primeira etapa (primeira montagem, Figuras 3.5 e 3.9), trabalhou-se entre 0,1 e 0,8 MPa de hidrogênio, com temperaturas variando entre 800 e 1200 K; estas experiências iniciaram a operação com hidrogênio, testando os equipamentos e as condições de segurança na operação. A Tabela 4.5 condensa os resultados obtidos nessa primeira fase; como a análise cromatográfica dos produtos ainda não estava implementada, a conversão foi calculada usando a equação (4.8).

Tabela 4.5: Hidropirólise até 0,8 MPa.

Tamanho de partícula(microns)a)	74 - 149
b)	149 - 177
% Cinza do Candiota (bs)	42,6 - 46,7
Temperatura do gás (K)	923 - 1193
Temperatura do reator (K)	793 - 1203
Pressão (MPa)	0,1 - 0,83
Vazão de carvão (kg/h)	0,06 - 2,91
Vazão de gás (Nm ³ /h)	0,78 - 6,0
Relação (mássica) H/C	0,1 - 3,4
Tempo de operação (min)	7 - 50
T coletor do sólido (K)	amb - 573
T condensador (K)	-9 - amb
T coletor de líquido (K)	a) ambiente
	b) gelo seco
	c) N ₂ líquido
Conversão global (% luc)	20,1 - 48,7

Estes resultados foram colocados na Figura 4.3, junto com resultados da pirólise com nitrogênio (Tabela 4.3) e da determinação de "voláteis" (Tabela 4.2), sendo a dispersão observada nos valores reflexo de mudanças nos outros parâmetros indicados

na equação (1.1), notadamente a pressão de hidrogênio, o tempo de residência e a relação H/C (% de cinza e voláteis têm uma influência menor). Através do cruzamento dos dados, é possível indicar as principais tendências observadas nas faixas de variação indicadas para os vários parâmetros.

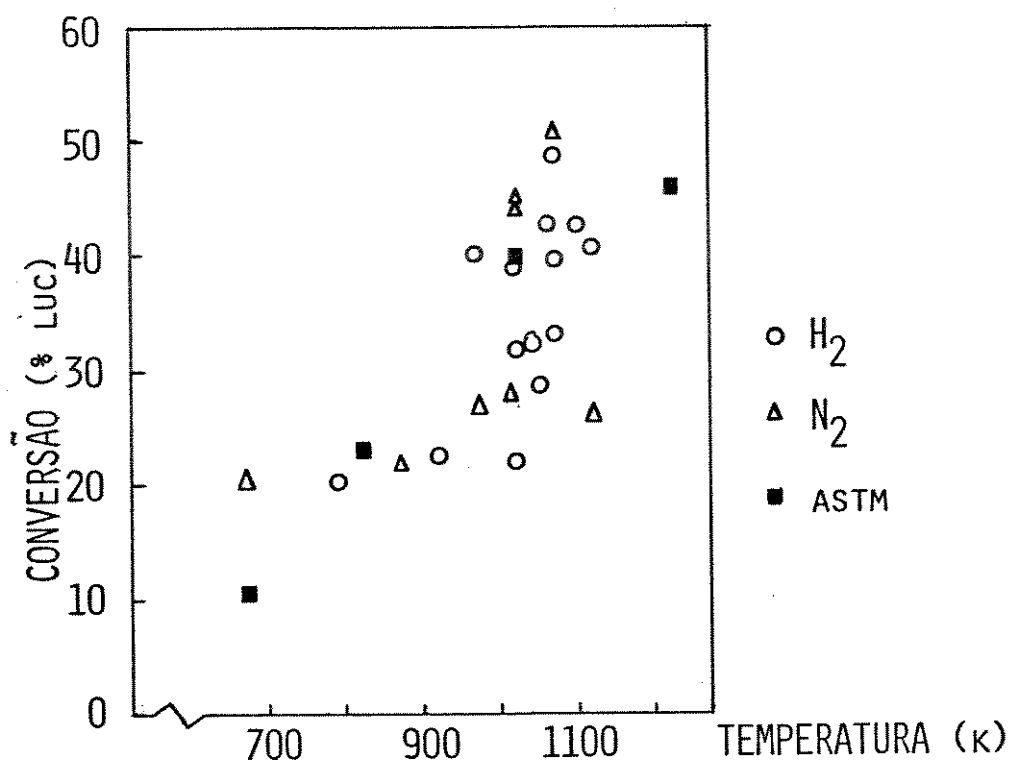


Figura 4.3: Comparação dos diversos métodos.

Em primeiro lugar, é evidente o aumento do grau de pirólise com a temperatura para os diferentes arranjos experimentais nas condições de operação estudadas, o que coincide com as observações feitas na literatura para outros carvões e diferentes técnicas experimentais [18].

Também, os valores da conversão global, tanto nas experiências com nitrogênio quanto com hidrogênio, são iguais ou maiores que os da determinação "ASTM" de voláteis, o que pode ser explicado em função da maior velocidade de aquecimento que as partí-

culas experimentam no reator de fluxo em comparação com o teste realizado em cadinho [7], compensando assim o menor tempo de reação.

Em relação à questão da atmosfera ser inerte (N_2) ou reativa (H_2), as diferenças são atribuídas aos maiores tempos de residência na pirólise com nitrogênio, não havendo influência significativa da mesma nestas condições experimentais (pressões baixas), o que também coincide com as conclusões da literatura [18].

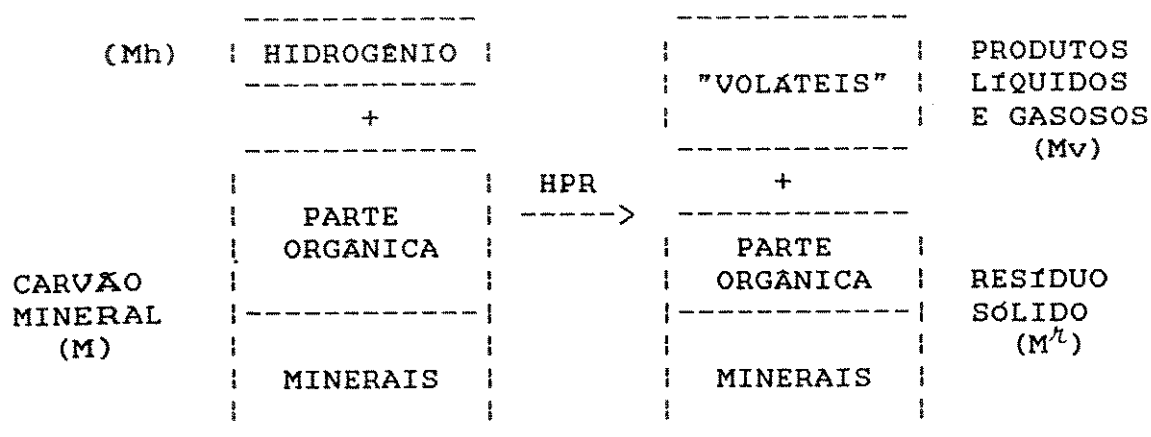
Na pirólise com hidrogênio, há tendência ao aumento da conversão global com o aumento da pressão, com o aumento da relação H/C, e com o aumento do tempo de residência.

A produção de líquidos (orgânicos + água) na hidropirólise a baixa pressão representou ~ 30 a 40 % do valor da conversão (luc) global; foi observada uma ligeira diminuição da quantidade relativa dos mesmos com o aumento da temperatura, e com o aumento da vazão de gás, isto é, com a diminuição do tempo de residência dos produtos.

Alta pressão

Com a segunda montagem do sistema, descrita no Capítulo 3 (Figuras 3.6, 3.7, 3.10, 3.11, 3.12), inicialmente a temperatura foi variada entre 773 e 1173 K, a pressão de hidrogênio entre 1 e 10 MPa, e a vazão de gás entre 0,6 e 6 Nm³/h, determinando a composição dos voláteis analisados no cromatógrafo em linha. A seguir, dois parâmetros foram fixados: a granulometria entre 150 e 250 microns (-60 / +100 ABNT), e a temperatura de operação em 1023 K, valor semelhante à da tecnologia de carbonização à temperatura moderada (LT: "low temperature carbonization").

Neste caso, onde a atmosfera é de hidrogênio, o cálculo das conversões está baseado no raciocínio a seguir.



Pela lei de conservação da massa tem-se:

$$M(\text{hidrogênio}) + M(\text{carvão}) = M(\text{resíduo}) + M(\text{voláteis})$$

$$1 + \frac{M_h}{M} = \frac{M^l + M_v}{M} \quad (4.9)$$

onde M indica a massa de carvão submetido à hidrogenação, M_h é a massa de hidrogênio consumido, e M_v e M^l são as massas de voláteis e de resíduo obtidas na reação.

Por definição, então, as conversões (ou rendimentos = "yields") nas várias frações são:

$$\alpha_v = M_v / M = \text{fração do carvão convertido em voláteis}$$

$$\alpha_r = M^l / M = \text{fração do carvão convertido em resíduo sólido, isto é, o que sobrou sem reagir}$$

enquanto que a fração

$$\alpha_h = M_h / M$$

indica quanto de H₂ é "introduzido" nos produtos da reação, isto é, o consumo efetivo de hidrogênio no processo.

Assim, a equação:

$$1 + \alpha_h = \alpha_v + \alpha_r \quad (4.10)$$

estabelece a relação entre as conversões e o consumo de hidro-

gênio na reação. No caso da pirólise em atmosfera inerte (de hélio ou nitrogênio), o termo α_h obviamente é nulo já que o gás não intervém na reação, e a equação (4.10) se reduz à equação (4.2).

Seguindo a mesma linha de raciocínio da Seção 4.3 é obtida para a conversão a expressão:

$$\alpha_v = \alpha_h + 1 - \alpha_r = \alpha_h + 1 - \alpha_c / \alpha_c^h \quad (4.11)$$

que, novamente, se reduz à equação (4.6) quando o gás é inerte.

A partir da análise cromatográfica dos produtos, a conversão global é:

$$\alpha_v = \sum_i \alpha_i \quad (4.12)$$

onde α_i é a fração de carvão convertida no produto i .

Portanto, a partir da determinação experimental dos α_i e de α_c e α_c^h é possível calcular o hidrogênio consumido na reação:

$$\alpha_h = \sum_i \alpha_i - \left(1 - \frac{\alpha_c}{\alpha_c^h} \right) \quad (4.13)$$

Na comparação entre carvões diferentes, os valores utilizados são os das conversões "luc", obtidos a partir de dividir as conversões "brutas" por $(1 - \alpha_c)$:

$$\xi_v = \frac{\alpha_v}{1 - \alpha_c} = \frac{\sum_i \alpha_i}{1 - \alpha_c} = \sum_i \xi_i \quad (4.14)$$

Assim, a conversão "luc" é expressa por:

$$\xi_v = \sum_i \xi_i = \xi_h + \frac{1 - \alpha_c / \alpha_c^h}{1 - \alpha_c} \quad (4.15)$$

que permite calcular o hidrogênio consumido (ξ_h) a partir da determinação dos valores de ξ_v , α_c e α_c^h , e que se reduz à equação (4.8) quando o gás é inerte.

A Tabela 4.6 condensa os resultados, indicando a conversão (em % luc) do carvão de Candiota em cada um dos compostos indicados; a fração "C₇₊" indica tolueno e xilenos (fundamentalmente) e também mais pesados (C₉₊). São valores médios e uma incerteza de 2-5 % neles é considerada razoável (os dois algarismos significativos que aparecem são úteis tão somente no sentido dos cálculos).

Tabela 4.6: HPR de Candiota a 1023 K.

PRESSÃO (MPa)	2,1	3,1	4,0	5,05	6,0	7,05	8,0	10,0
	(valores em % luc)							
CH ₄	6,87	5,60	8,5	10,92	11,72	16,66	18,0	26,79
C ₂ H ₆	0,27	2,22	3,8	3,41	5,84	4,39	5,8	5,88
CO	6,81	9,17	9,5	8,87	10,5	12,16	14,0	12,54
CO ₂	10,03	8,06	7,22	7,37	7,5	7,52	8,0	8,78
C ₆ H ₆	2,62	2,50	2,10	3,18	2,57	5,08	5,4	4,0
C ₇₊	0,94	0,66	0,46	0,24	0,54	0,20	0,6	0,25
H ₂ O	2,0	4,3	4,0	5,0	5,46	6,0	6,0	4,56
TOTAL	29,5	32,5	35,6	39,0	44,1	52,0	57,8	62,8

Para estudar o efeito da pressão de hidrogênio na pirólise do Candiota os resultados foram plotados [19] na Figura 4.4, onde é indicada a conversão em diferentes compostos individualmente assim como a conversão total.

Os seguintes comentários são pertinentes:

- a) a pressão de hidrogênio tem grande influência na conversão, tanto no valor global quanto no "perfil" dos compostos;
- b) a conversão global parece tender a um patamar, cujo valor depende (entre outros parâmetros) da temperatura de reação, e que possivelmente seja atingido para pressões ligeiramente superiores a 10 MPa;

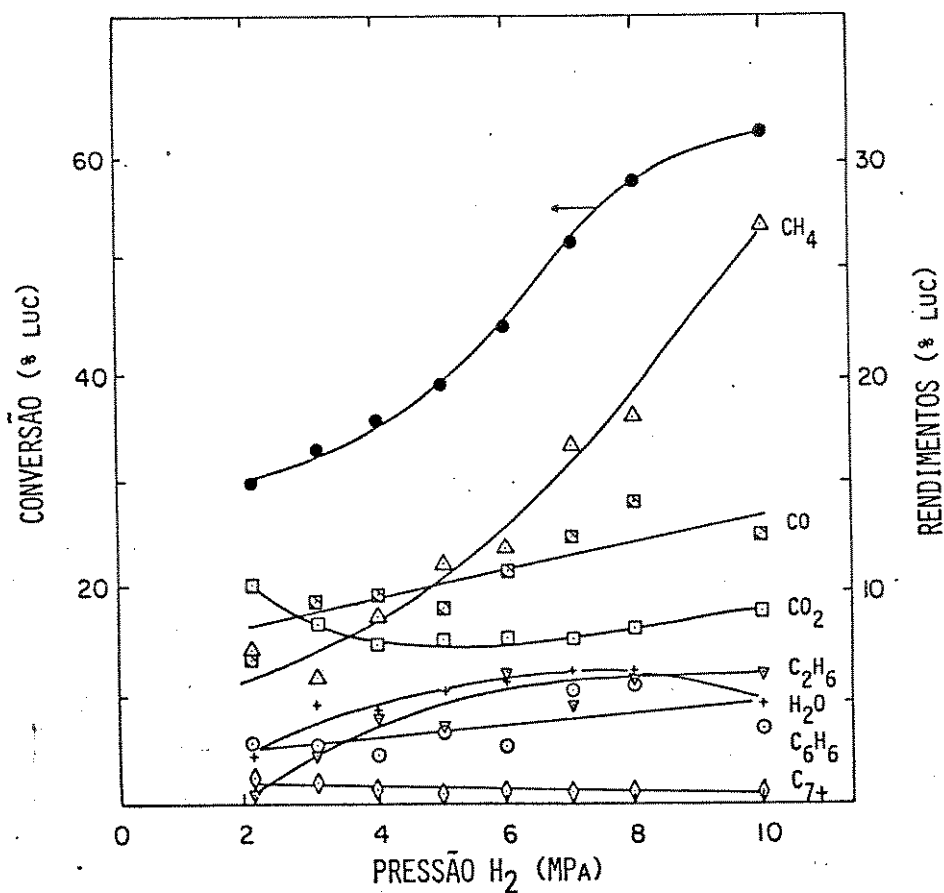


Figura 4.4: Conversão do Candiota a 1023 K.

- c) a concentração de metano nos produtos cresce mais rapidamente com a pressão que a de etano, indicando uma maior seletividade para o composto mais rico em hidrogênio;
- d) as concentrações de benzeno e de C₇+, aparentam ter comportamentos opostos, o que poderia indicar uma maior seletividade para a formação do primeiro com o aumento da pressão, e daria "a pista" de um possível mecanismo de hidrogenação dos compostos de maior peso molecular na fase vapor;
- e) também, a Figura 4.5 mostra que a formação de hidrocarbonetos gasosos (CH₄ + C₂H₆) cresce linearmente com a pressão (coeficiente de correlação 0,992), enquanto que a de hidrocarbonetos líquidos (C₆H₆ + C₇+) se mantém até ~6 MPa, aumentando

depois e indicando a existência de um máximo, possivelmente, entre 8 e 10 MPa. É provável que este comportamento seja reflexo de mecanismos de hidrogenação dos aromáticos de maior peso molecular, mas não é possível uma conclusão já que (ver equações 3.8, 3.12 e 3.13):

$t \sim \phi \sim P/H_{gamb}$, relação (mássica) $H/C \sim H_{gamb}$,

o que quer dizer que há um efeito simultâneo e oposto: aumentar H_{gamb} (com P constante) implica aumentar H/C e diminuir t , enquanto que aumentar P (com H_{gamb} constante) implica aumentar t sem modificar H/C (já que a vazão de carvão (F_c) foi mantida constante em virtude do alimentador usado, à diferença da primeira montagem, na qual o alimentador pneumático permitia variar H/C e H_{gamb} independentemente). A literatura menciona que o aumento da pressão favorece a formação de gases frente à formação de líquidos, assim como também o aumento relativo dos gases com o aumento da temperatura.

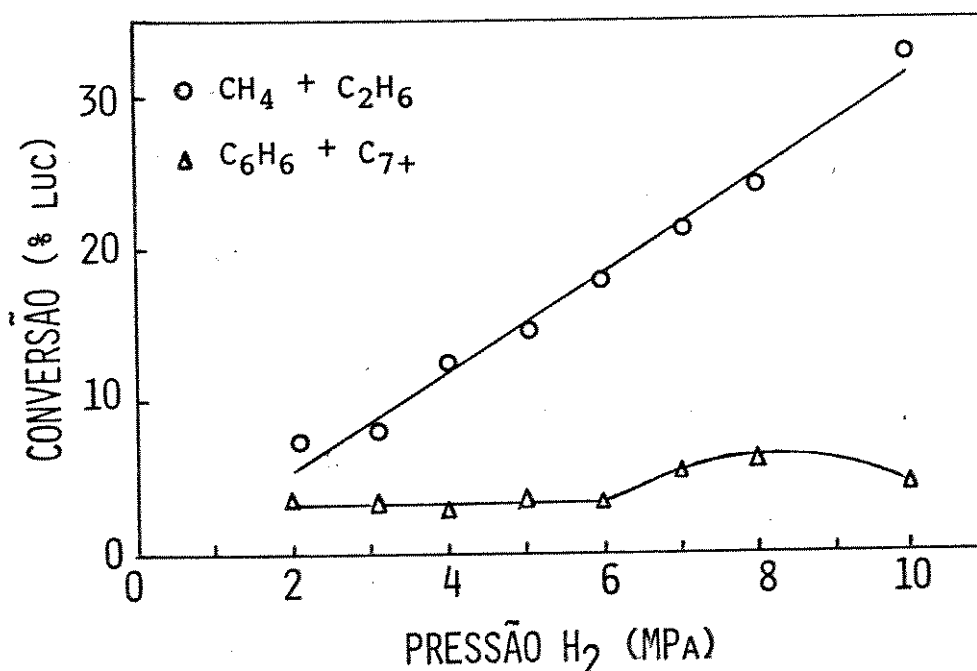


Figura 4.5: Conversão a hidrocarbonetos a 1023 K.

Em particular, é interessante ressaltar a seletividade da HPR, que se expressa nas duas questões seguintes: há produção de quantidades relativamente altas de benzeno (majoritário), tolueno e xilenos, e a quantidade de metano formado aumenta bastante a pressões de hidrogênio maiores. No caso do metano, poder-se-ia transformar o carvão neste composto através do caminho (uma "hidrogaseificação") indicado na Figura 4.6.

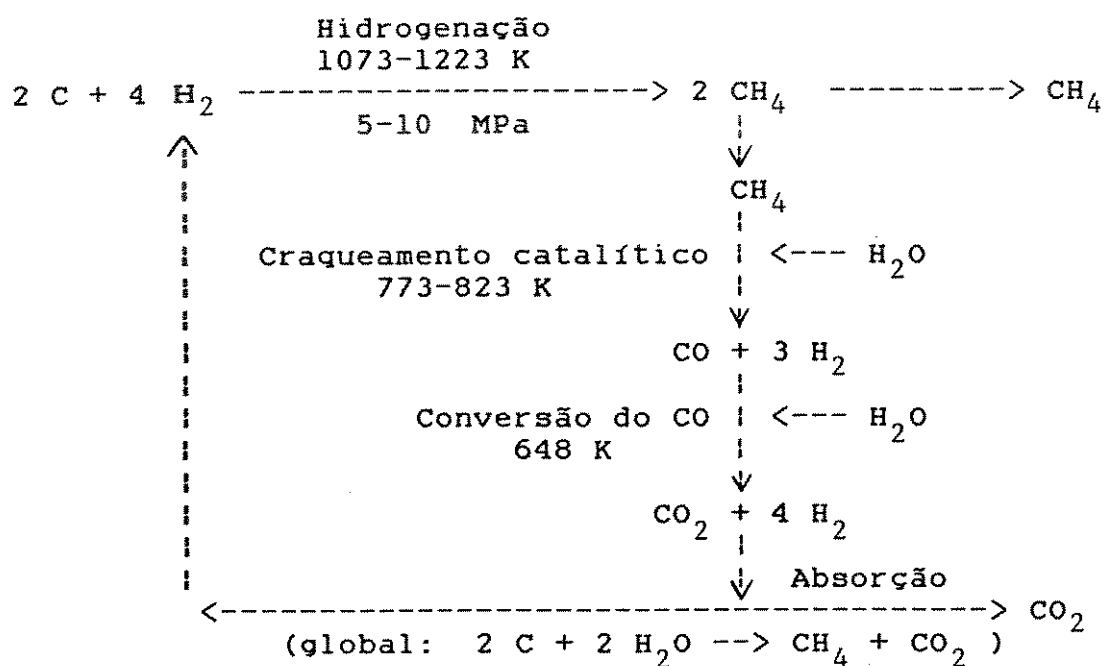


Figura 4.6: Conversão em metano.

A Tabela 4.7 [19] traz uma comparação com dados obtidos em outros laboratórios [18, 20] para diversos carvões minerais processados com técnicas semelhantes. Observa-se que o carvão de Candiota, com alto conteúdo de cinza e não coqueificável, apresenta resultados comparáveis aos de outros carvões de maior "rank" (com conteúdo de cinza inferior a 20 %), com indicação inclusive de uma maior reatividade (já que as condições experimentais foram "mais suaves" neste trabalho, incluindo uma relação $\text{H/C} \sim 0,05-0,5$, menor que nas outras pesquisas), o que coincide

com as conclusões de um trabalho anterior sobre a reatividade na hidrogenação comparativa de diversos carvões minerais [10, 21].

Tabela 4.7: Dados da hidropirólise.

	TEMP. (K)	P (MPa)	CH ₄	C ₂ H ₆ +C ₃ H ₈	CONVERSÃO (% luc)				RESÍD
					CO	CO ₂	H ₂ O	"ÓLEO" +"TAR"	
Graff e col(a)									
vapor sólido									
0,6 s 30 s	1090	10	22,7	7,3b	-	-	-	11,7	57
23 s 30 s	1087	10	44,7	0,5b	-	-	-	2,3	55
Suuberg (10-20s)									
linhito	1123-1273	6,9	11,4	1,7c	8,5	10,2	11,0	9,6	46,
betuminoso	1143-1203	6,9	26,6	2,6c	-	1,5	-	19,8	46,
Steinberg e col (8,7 s)	1023	13,6	21,57	8,09b	9,04	2,37	24,74	14,0	24,
Este trabalho (2-10 s)	1023	8	18,0	5,8b	14,0	8,0	6,0	6,0d	48,

a Conversão expressa como % do carvão original

b Somente etano

c Somente etano. Outros hidrocarbonetos gasosos, fora o metano, atingiram 5,2% para o linhito e 3,6% para o carvão betuminoso

d Maioritariamente benzeno

Com o objetivo de comparar as diferentes técnicas de hidrogenação do Candiota, foram superpostos num mesmo gráfico os dados da conversão total para diferentes pressões de hidrogênio, obtidos com o reator de HPR a 1023 K, e os correspondentes ao reator de batelada [21] a 743 K e 3 horas de hidrogenação; o reator de batelada é do tipo "leito fixo" e a velocidade de aquecimento é de 0,17-0,25 K/s (10-15 °C/min), muito menor. A Figura 4.7 ilustra essa comparação.

Como foi indicado na equação (1.1) do Capítulo 1, os mecanismos da conversão de carvão nos diversos produtos são uma função bastante complexa de um amplo conjunto de diferentes parâmetros envolvidos no fenômeno. Esta figura é bastante interessante em vários aspectos mostrando como pode ser equivalente,

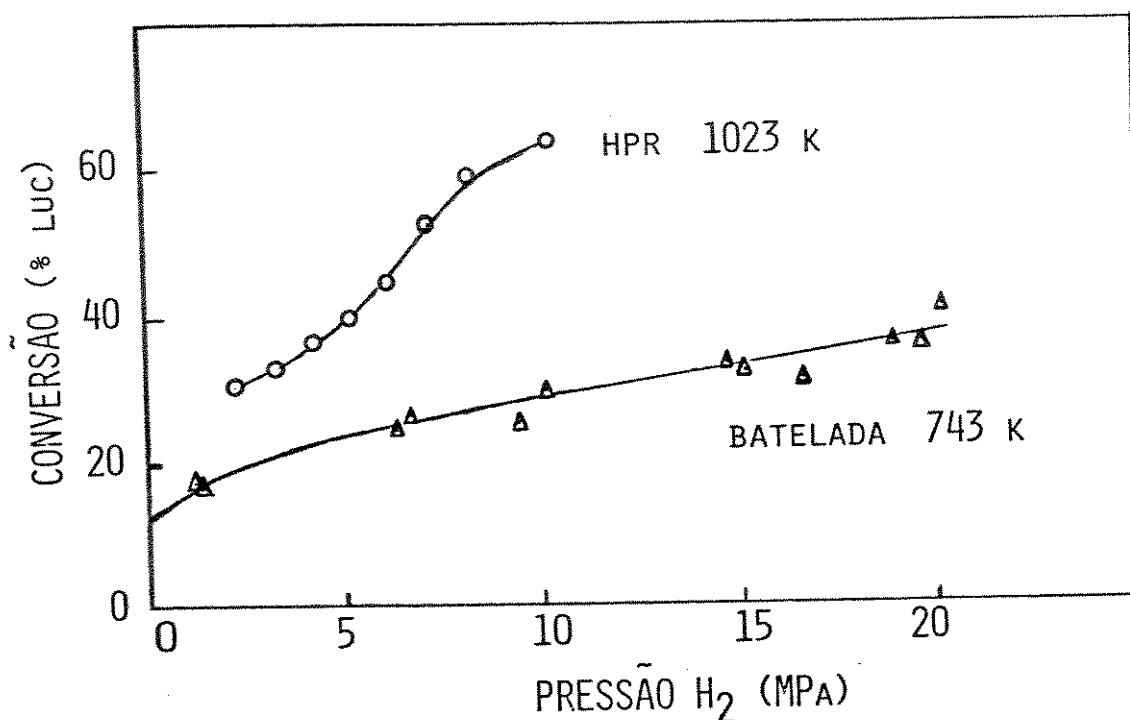


Figura 4.7: Comparação das diferentes condições na (hidro)pirólise do Candiota.

do ponto de vista do aumento da conversão total, aumentar a temperatura ou o tempo de residência ou a pressão do hidrogênio. Por exemplo, pode-se obter uma conversão total de 40 % luc seja pela hidrogenação em batelada a 743 K e ~ 22 MPa durante 3 horas, ou pela HPR a 1023 K e 5 MPa em menos de 10 segundos; é claro que esta comparação só considera o aspecto quantitativo, enquanto que há também diferenças no aspecto qualitativo, isto é na composição (ou "perfil") dos produtos resultantes. Em ambos casos, há aumento da proporção de compostos gasosos quando T ou t aumentam; entretanto, enquanto no reator de batelada os líquidos mais pesados aumentam com P e os mais leves (BTX) aumentam com t [23], no reator de HPR acontece o contrário, o que pode ser interpretado em termos de uma influência maior das reações de recombinação (no primeiro caso) e de craqueamento (no segundo caso).

Para completar a informação, a Tabela 4.8 [22] apresenta um panorama amplo de resultados da hidropirólise, realizada em diversos tipos de reatores: de fluxo ("entrained bed"), de leito fluidizado ("fluidized bed"), de leito fixo ("fixed bed"), e em condições operacionais muito variadas.

Tabela 4.8: Quadro geral da hidropirólise.

REATOR	CARVÃO	VELOC.AQUEC. (K/s)	T (K)	P (bar)	CONVERSÃO (% luc)		
					óleo	BTX	benzen
Fluxo	Linhito	rápida	973	104	7		10
	Linhito	rápida	998	139	7	7,5	7
	Sub-betum.	$0,5 \times 10^4$	1063	200			46a
	Linhito	$2,7-8,3 \times 10^4$	894-1130	340-207		16	15
	Linhito	$>0,5 \times 10^4$	973	153	13	5	
	Betumin.	rápida	1255	104	25	9	
	Linhito	315-470	1061	139	7,5	3	
	Betuminoso	650	973	173	20b		
	Sub-betum.	> 7	773	139	30		
Leito fluidizado	Betuminoso	0,1	873	70	27		
	Betuminoso	rápida	>873	>22	32c		
	Linhito	1×10^4	1023	103			7
	Sub-betum.	rápida	840	66	29	0,03	0,0
Tubular	Sub-betum.	rápida	813	346	26		
	Betuminoso	7	1073	415	9	3,5	3,2
	Betuminoso	20	753	415	36	2	
	Bet.(leste EUA)	7	1073	415	19		
	Bet.(oeste EUA)	7	1073	415	26		
	Linhito	7	1073	415	33		
	Betuminoso	7	1273	70	19		
	Sub-betum.	7	1073	415	40	<6d	
	Betuminoso	650	1073	100		11	10
	Betuminoso (UK)	5	1123	150		12	12

a: postulado, b: benzeno, c: postulado, d: total aromáticos de um anel
Nota: o rendimento típico da carbonização a alta T é da ordem de 1 %

4.5- ASPECTOS FÍSICO-QUÍMICOS DO RESÍDUO CARBONÁCEO

Uma questão importante, ligada tanto aos aspectos científicos quanto aos tecno-econômicos, é a da matéria mineral ("minerais", inorgânica) existente nos carvões, ainda mais considerando

que esse conteúdo alcança valores tão altos como 50 % da massa total do carvão extraído da mina. Essa peculiar estrutura dos carvões minerais brasileiros já tem sido objeto de estudos anteriores, em particular a sua determinação através das propriedades óticas dos carvões [17, 24-25]. Esta preocupação é procedente, pois a parte inorgânica do material não é quimicamente inerte, podendo reagir de acordo com as diferentes condições de tratamento. Assim, é possível esperar que a determinação do teor de "cinza" pela queima a 1023 K com baixa velocidade de aquecimento e prévia devolatilização, produza uma série de modificações na parte inorgânica diferentes ao caso de um aquecimento rápido e/ou em uma outra atmosfera mais reativa. Foi realizado, então, um estudo comparativo do poder calorífico do carvão de Candiota e dos resíduos carbonáceos obtidos nas experiências de HPR. As determinações foram feitas no calorímetro construído no laboratório e com a técnica descrita na Seção 3.11.

Tabela 4.9: P.C.S. do Candiota e resíduos de HPR.

CANDIOTA									
PCS (kJ/kg)	17148	16227	16319	15649	15348	16654	16261	15838	
% cinza	43,1	43,6	43,1	42,9	42,6	46,6	46,0	47,8	
PCS (kJ/kg)	13171	13473	13690	12845	13276	13297	15888	17651	
% cinza	54,7	51,6	52,6	50,3	50,4	50,0	46,3	48,3	
RESÍDUOS DE HPR									
PCS (kJ/kg)	16449	16830	16282	16370	16370	16298	16001	15294	16880
% cinza	49,7	48,9	49,1	48,8	47,9	54,7	55,4	56,7	48,9
PCS (kJ/kg)	15595	15545	16102	14151	13686	13841	12480	14038	12937
% cinza	49,6	51,3	50,6	57,6	58,9	57,8	65,5	60,5	63,3
PCS (kJ/kg)	13958	14381	14121	14414	14084	13975	14795	13238	14356
% cinza	61,3	60,1	60,0	52,4	53,7	54,2	57,9	61,4	56,3
PCS (kJ/kg)	12531	12124	12459	12953	13322	12748	15704	13112	14615
% cinza	62,5	62,6	63,2	64,3	63,8	65,4	50,2	60,7	59,5

A Tabela 4.9 resume os valores do P.C.S. (poder calorífico superior) do Candiota e dos resíduos obtidos em diferentes condições, assim como as correspondentes % de cinza.

Se, agora, é definido o "PCS(lum)", poder calorífico superior "livre de umidade e minerais", como sendo:

$$\text{PCS(lum)} = \frac{\text{PCS}}{1 - \frac{\% \text{ minerais}}{100}} \quad (4.16)$$

esse valor indicaria o calor liberado, hipoteticamente, na queima da parte orgânica do carvão caso a parte inorgânica fosse previamente separada (ou fosse completamente inerte); seria, então, uma medida da qualidade calorífica do material "puro", uma espécie de valor "dmmf" como foi definido anteriormente.

Assim:

$$\text{PCS} = \text{PCS(lum)} - \frac{\text{PCS(lum)} \ \% \text{ minerais}}{100}$$

Aqui vem o interessante. No processo real de combustão (como em qualquer outro termicamente ativado, como pirólise, gaseificação, etc.) acontece a modificação dos minerais que constituem a parte inorgânica (perda de água, eventualmente de CO₂, oxidação, etc.), e que se expressa através da relação (4.3) já indicada:

$$\% \text{ minerais} = \gamma \ \% \text{ cinza}$$

sendo γ uma função característica do carvão, e possivelmente das condições de tratamento térmico do mesmo.

Assim:

$$\text{PCS} = \text{PCS(lum)} - \frac{\gamma \ \text{PCS(lum)} \ \% \ \text{cinza}}{100} \quad (4.17)$$

e plotando o poder calorífico medido em função do conteúdo de

cinza determinado no mesmo teste de combustão, é possível determinar os valores de PCS(lum) e de γ . A Figura 4.8 ilustra esta questão, e da regressão linear são obtidas as expressões seguintes:

$$\text{CANDIOTA: } \frac{\text{PCS}}{\text{(kJ/kg)}} = 29660 - 305,58 (\% \text{ cinza}) \quad , \quad \gamma = 1,03 \quad (4.18)$$

$$\text{RESÍDUOS: } \frac{\text{PCS}}{\text{(kJ/kg)}} = 28158 - 239,61 (\% \text{ cinza}) \quad , \quad \gamma^h = 0,85$$

onde o valor $\gamma = 1,03$ obtido é muito próximo do valor $\gamma = 1,09$ determinado por métodos óticos [17].

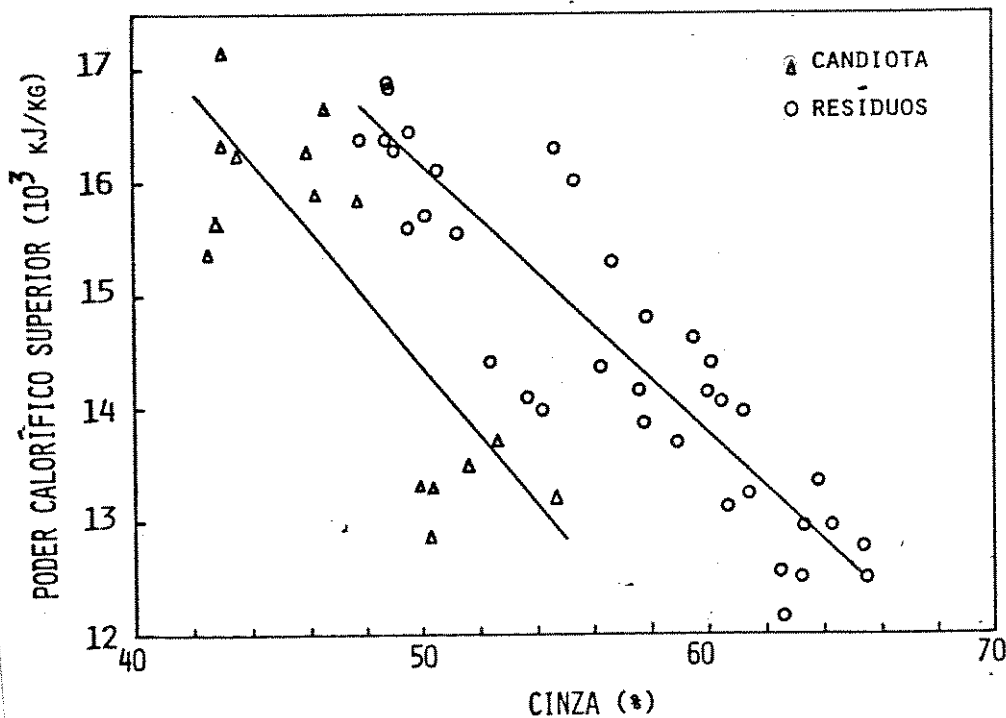


Figura 4.8: P.C.S. de Candiota e resíduos de HPR.

O fato que $\gamma > 1$ para o carvão de Candiota está indicando que há perda de parte inorgânica, enquanto que $\gamma^h < 1$ para os resíduos indica que neste caso há aumento da massa. O que isso significa? No caso do Candiota, o resultado parece lógico, sendo

o reflexo da alteração dos minerais que se "decompõem" por efeito das altas temperatura e velocidade de aquecimento.

O interessante -e que é novo- é o comportamento dos resíduos. Como trata-se de um material que já foi pirolisado a alta temperatura, poder-se-ia esperar que fosse $\gamma^h = 1$. Como interpretar esse fato? A hipótese que pode ser feita é que acontecem no calorímetro reações de oxidação, as quais estariam indicando que os minerais foram parcialmente hidrogenados (isto é, reduzidos) no processo de HPR, o que por sua vez explicaria os valores relativamente altos para o poder calorífico dos resíduos (por exemplo, uma amostra do Candiota que tivesse 64 % de cinza teria um PCS de 10.102,3 kJ/kg (2.413 kcal/kg), enquanto que um resíduo com esse conteúdo de cinza apresenta um PCS de 12.823,0 kJ/kg (3.062,9 kcal/kg)).

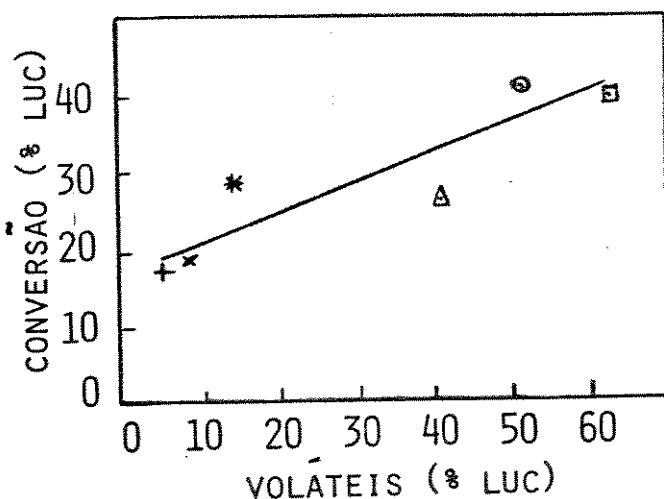
A fim de avançar mais no entendimento da influência de alguns parâmetros sobre a hidrogenação dos carvões, a seguir são analisados e reinterpretados os resultados de trabalhos anteriores relativos à hidrogenação no reator de batelada [21, 25]. Na segunda referência, foi desenvolvida uma metodologia petrográfica (o conceito "petrografia" é tratado nas seções 5.2 e 5.4) diferente [26], mais adequada aos carvões com alto conteúdo de minerais; a mesma define - em lugar da técnica de "contagem de pontos" - diferentes regiões homogêneas de tamanho maior ou igual a 100 microns, que foi a granulometria utilizada nas experiências de hidrogenação em batelada. Foram definidas, assim, como "vitritina" a camada deste maceral de largura superior a 100 microns; idem para "inertinita", e o restante foi denominado "mistura orgânico-mineral" (M.O.M.), incluindo exinita, estéreis e as

camadas dos outros dois com largura menor que 100 microns. A Tabela 4.10 traz os parâmetros que foram considerados para os vários carvões.

Tabela 4.10: Características de diversos carvões.

	% CINZA	% VOLÁTEIS	% VITRINITA	% M.O.M.	% CONVERSÃO
Candiota	o 50,5	19,1	12,6	70,2	42,0
Charqueadas	Δ 46,3	19,4	39,7	53,2	27,0
Leão Butiá	□ 63,6	17,7	27,0	56,5	40,3
Pennsylvania	+ 5,4	36,6	97ref[18]	-	16,9
Illinois # 6	x 8,9	42,8	88,5	" -	18,7
North Dakota *	12,6	56,1	70,3	" -	32,7

A primeira correlação "imaginável" é com o conteúdo de voláteis ("mais voláteis, maior a conversão"), e a Figura 4.9 ilustra a dependência da % de conversão versus a % luc de voláteis. Observa-se o aumento da conversão, porém há uma diferença qualitativa importante entre os carvões brasileiros e os norte-americanos: a % de conversão tem um comportamento oposto com a % "bruta" de voláteis, já que aumenta para os carvões norte-americanos e diminui ligeiramente para os carvões brasileiros, pelo qual não é possível correlacionar o conjunto dos seis carvões com este parâmetro.



$$\text{brasileiros:} \\ 7,19 + 0,711 (\% \text{ voláteis}) \\ r = 0,573$$

$$\text{norte-americanos:} \\ - 15,56 + 0,849 (\% \text{ voláteis}) \\ r = 0,978$$

Figura 4.9: % conversão (vs) % voláteis.

Por otro lado, os valores da conversão aumentam uniformemente com o conteúdo de cinza, em acordo com a referência [27], o que está ilustrado na Figura 4.10.

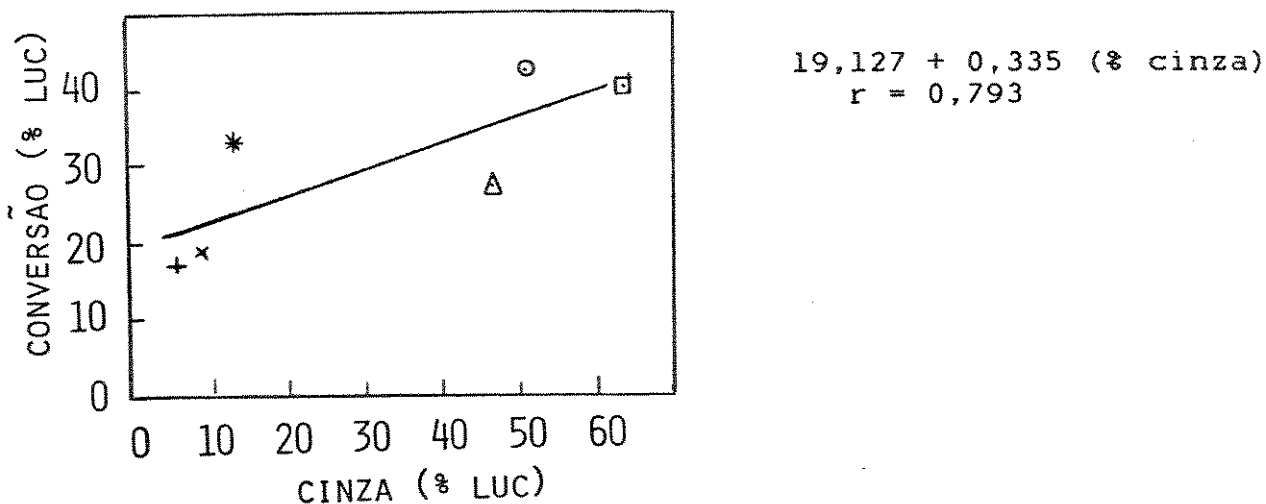


Figura 4.10: % conversão (vs) % cinza.

Entretanto, o índice de correlação não é muito bom (aliás, o índice calculado a partir da Figura 1 da referência citada é de 0,787); considerando correlações por separado para os carvões brasileiros e os norte-americanos, são obtidos índices de correlação de 0,609 e 0,920 respectivamente.

Na literatura [28] é indicado também o efeito dos macerais na pirólise, em particular uma possível correlação da conversão com o conteúdo do microlitótipo vitrinita, devido a que é o predominante nos carvões norte-americanos e europeus mais estudados; assim, na referência [25] foi plotada a % conversão versus a % de vitrinita para os carvões brasileiros, enquanto que na Figura 4.11 é plotada para os seis carvões considerados, onde a correlação para os carvões brasileiros é muito ruim, provavelmente devido à dificuldade de determinar a vitrinita nos mesmos, o que faz com que o erro experimental seja muito grande.

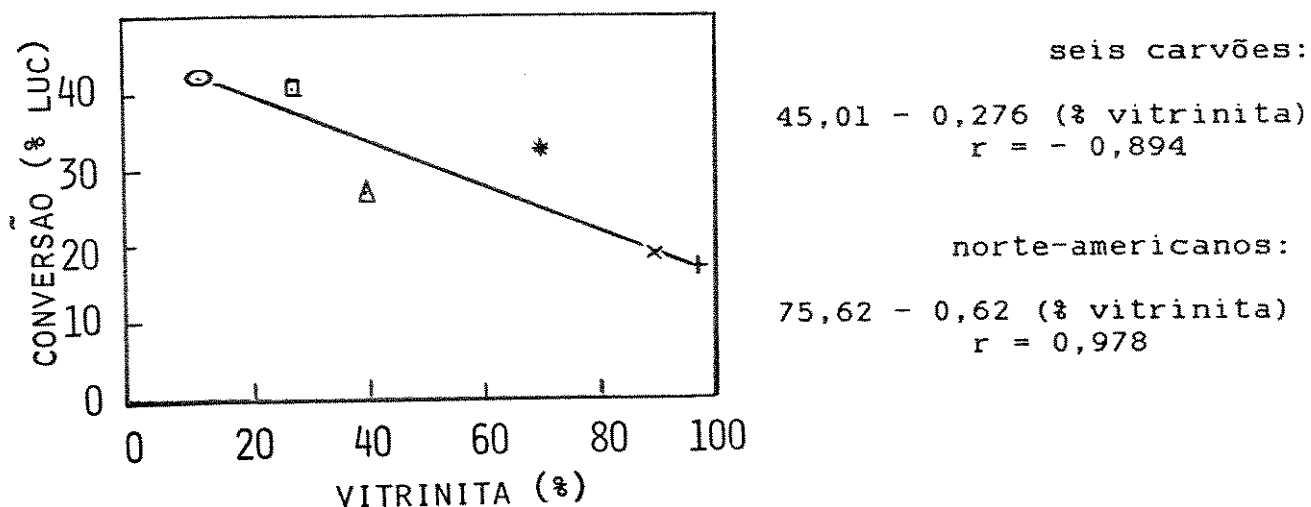


Figura 4.11: % conversão (vs) % vitrinita.

Das curvas apresentadas, observa-se que para os carvões norte-americanos a conversão correlaciona-se muito bem com qualquer um dos parâmetros indicados separadamente, o que não acontece com os carvões brasileiros. Assim, para estes foi testado um "modelo" que leva em conta o conjunto dos parâmetros, considerando que nos carvões brasileiros é importante a chamada "mistura orgânico mineral" (M.O.M.), isto é a matéria orgânica dispersa e intimamente misturada com a parte inorgânica, com o que foi obtida a correlação:

$$\% \text{ conversão (luc)} = - 57,68 + 0,7121 (\% v + \% c + \% \text{ mom})$$

$$r = 0,9999 \quad (4.19)$$

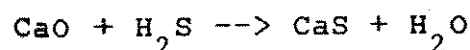
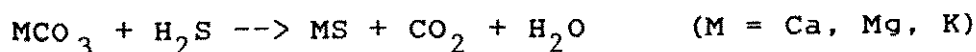
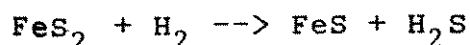
avançando mais um passo com respeito ao modelo anterior [25] que levou em conta a correlação da conversão só com a M.O.M., obtendo um índice de correlação estimado em apenas 0,884 a partir dos dados publicados. Isto é, nos carvões brasileiros a conversão aumenta com o conteúdo de voláteis, de cinza e de mistura orgânico-mineral dos mesmos.

* A questão do enxofre
 - - - - -

A questão do enxofre existente nos carvões é um tema relevante na sua utilização como combustível, já que uma parte dele se desprende à atmosfera como SO_2 , provocando a "chuva ácida" quando retorna ao solo como ácido sulfúrico.

O enxofre pode ser encontrado nos carvões nas formas "orgânico", "pirítico" e "sulfático", dependendo do tipo de compostos de que faz parte. O carvão de Candiota tem uma distribuição aproximada [74]: 66 % de S pirítico, 28 % de S orgânico e 6 % de S sulfático.

Na hidrogenação, assim, uma parte do S forma H_2S que, parcialmente, reage formando sulfetos:



os quais, na combustão posterior do resíduo carbonáceo, produzirão sulfatos permanecendo no sólido, isto é, o S do resíduo não constituirá um contaminante da atmosfera. Nas nossas experiências não foram determinados H_2S e H_3N na análise cromatográfica; por outro lado, a literatura [29, 20] menciona que na hidropirólise a maior parte do S permanece no resíduo sólido como sulfeto dependendo da composição dos minerais, fundamentalmente da presença de Ca. A Figura 4.12 ilustra esta questão para um caso particular, mostrando inclusive uma outra fração do S que escapa do sólido na forma de hidrocarbonetos sulfonados como resultado do craqueamento térmico.

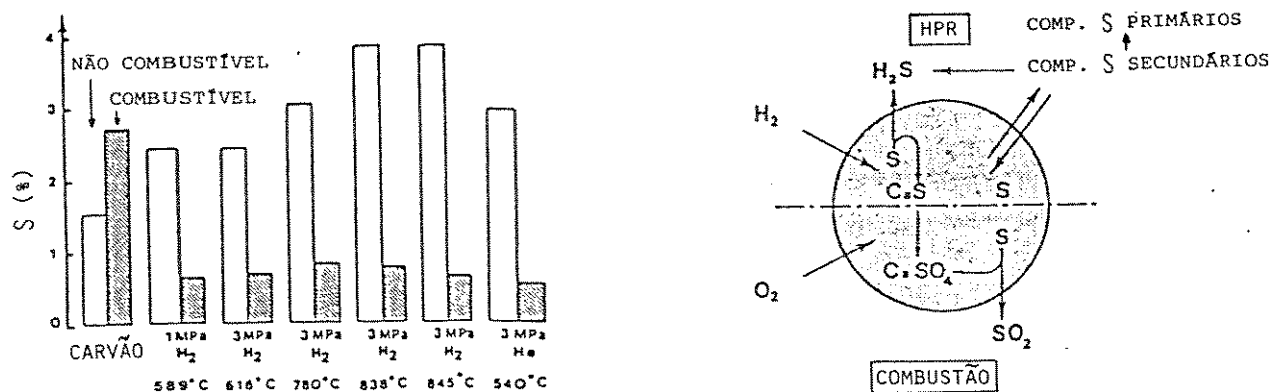


Figura 4.12: Caminhos do S.

* A cinza

Os minerais que se encontram no carvão estão constituídos basicamente por aluminossilicatos (caulim), sílica, carbonatos, pirita e óxidos de ferro e óxido de titânio como componentes majoritários, e muitos outros elementos encontram-se em pequenas quantidades.

Em particular, a cinza proveniente da queima do carvão de Candiota tem aproximadamente 50 % de SiO_2 , 26 % de Al_2O_3 , 13 % de Fe_2O_3 e 5 % de K_2O e de TiO_2 respectivamente [30], enquanto a composição média dos cimentos é: 60 % CaO , 34 % SiO_2 e 6 % Al_2O_3 .

Observa-se o potencial de uso da cinza como matéria prima na fabricação dos cimentos, desde que seja retirado o Fe e acrescentado o Ca necessários para atingir a composição indicada, o que de fato acontece na indústria cimenteira [31], em que é usado carvão mineral como combustível nas fornalhas de fabricação do clínquer onde a cinza fica incluída no produto final; da composição da cinza de Candiota, vê-se que daria excelentes materiais refratários pelo alto conteúdo de sílica assim como de alumina.

Em resumo, observa-se que os resíduos carbonáceos obtidos na HPR têm várias características interessantes: um poder calorífico

relativamente alto, a possibilidade de um bom potencial (questão em aberto) de diminuição da poluição por enxofre, e cinza de boa qualidade como matéria prima para a fabricação de cimentos e/ou materiais cerâmicos. Baseado nos rendimentos na conversão e nestas características do resíduo carbonáceo é que no Capítulo 6 será discutida a possível utilização do processo de HPR com os carvões minerais nacionais que não têm características coqueificantes.

4.6- LÍQUIDOS RECOLHIDOS

Nos coletores/condensadores, indicados no Capítulo 3, são recolhidos os líquidos produzidos. Foi feita uma caracterização preliminar dos mesmos, com algumas técnicas indicadas a seguir.

É possível observar os componentes destes líquidos nos cromatogramas obtidos nas experiências, ilustrados na Figura 4.13 para uma operação do reator a 1023 K e 3 MPa.

FIG. 01 - RESPOSTA DO DETECTOR DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA

Gás de arraste : He
 Coluna: Porapak-Q (2,00m X 2,0mm)
 Fluxo da coluna: 30ml/min.
 Coluna de referência: SE-30 (3,00m X 2,0mm)
 Fluxo da coluna: 30ml/min.
 Temperatura inicial: 409C
 Temperatura final: 2359C
 Velocidade de P.L.T.: 209C/min.
 Temperatura do injetor: 2509C
 Temperatura do detector: 2929C
 Corrente: 148mA
 Velocidade da papel: 1,2cm/min.
 Pressão da amostra: 2atm

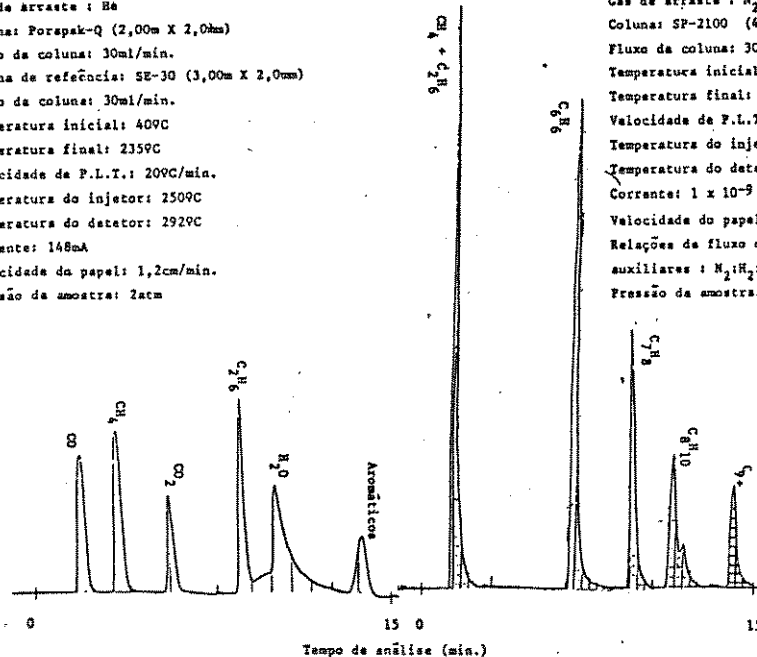


FIG. 02 - RESPOSTA DO DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA

Gás de arraste : N₂
 Coluna: SP-2100 (4,00m X 2,0mm)
 Fluxo da coluna: 30ml/min.
 Temperatura inicial: 409C
 Temperatura final: 2359C
 Velocidade de P.L.T.: 209C/min.
 Temperatura do injetor: 2509C
 Temperatura do detector: 3009C
 Corrente: 1 x 10⁻⁹ A
 Velocidade do papel: 1,0cm/min.
 Relações de fluxo de gás de arraste e auxiliares : N₂:H₂:O₂ - 1116,5
 Pressão da amostra: 2atm

Figura 4.13: Cromatograma dos produtos da HPR.

Para diversas experiências de HPR com hidrogênio foi determinado, de forma semelhante à do resíduo sólido, o P.C.S. de frações mais densas ("heavy tar") dos líquidos recolhidos, tendo sido obtidos valores na faixa 29,3 - 33,5 kJ/kg (7.000 - 8.000 kcal/kg) .

Foram feitas também "curvas de destilação" (perda de massa com a T, por termogravimetria), ilustradas na Figura 4.14 correspondentes a líquidos obtidos a 1023 K em diferentes condições de operação, sendo indicados os pontos de ebulição de alguns aromáticos (encontrados, mais alguns possíveis segundo a literatura).

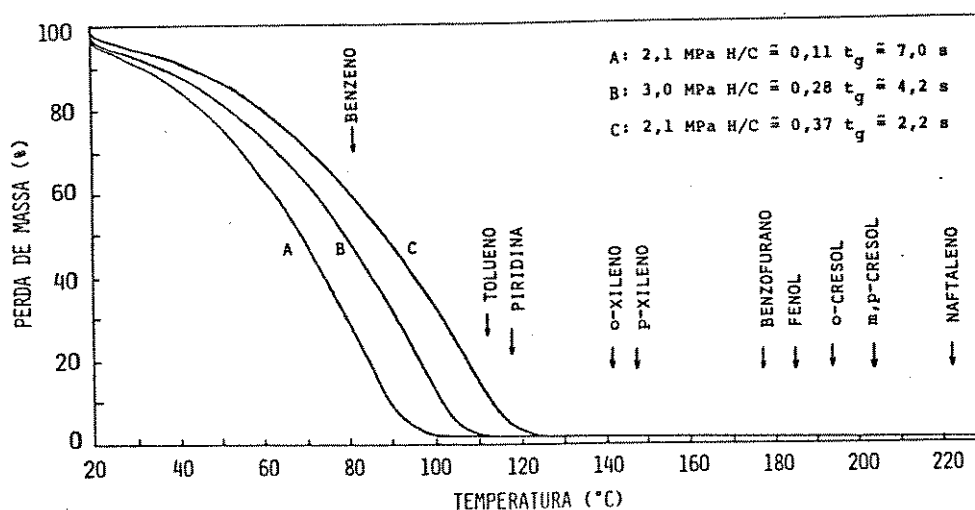


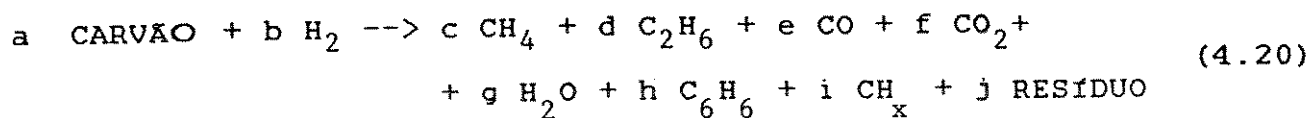
Figura 4.14: Curvas de destilação de "óleos".

4.7- BALANÇOS DE MASSA E ENERGIA

Nesta seção, são apresentados balanços de massa e energia, tendo escolhido uma condição de operação do reator: 1023 K e 8 MPa de hidrogênio.

* Balanço de massa

As reações que acontecem na HPR podem ser globalmente expressas pela equação:



onde CH_x indica os hidrocarbonetos líquidos (notadamente tolueno e xilenos). Como exemplo, que mais tarde será utilizado na Seção 6.5, a Tabela 4.11 apresenta o balanço de massa, calculado usando a equação (4.15), para a operação do reator a 1023 K e 8 MPa de hidrogênio, normalizado a 1 kg de carvão seco.

Tabela 4.11: Balanço de massa (1023 K e 8 MPa H_2).

TEMPERATURA (K)	1023	CANDIOTA		RESÍDUO			
Pressão (MPa)	8	% C	38,8		31,5		
Alimentação (kg/h)	1,057	% H	2,60		1,90		
Vazão H_2 (Nm^3/h)	1,5	% O(1)	11,4		1,45		
Relação H_2/C	~0,12	% N	0,45		0,60		
		% S	0,75		0,55		
		% cinza	46,0		64,2		
INICIAL (g)	C	H	O	N	S	CINZA	TOTAL
Candiota	388	26	114	4,5	7,5	460	1000
Hidrogênio	-	28	-	-	-	-	28
	388	54	114	4,5	7,5	460	1028
FINAL (g)							
Metano	72,9	24,3	-	-	-	-	97,2
Etano	25,0	6,3	-	-	-	-	31,3
Monóxido de C	32,4	-	43,2	-	-	-	75,6
An.carbônico	11,8	-	31,4	-	-	-	43,2
Benzeno	27,0	2,2	-	-	-	-	29,2
"óleos"	2,9	0,3	-	-	-	-	3,2
Resíduo	225,5	13,7	10,4	2,9	3,9	459,6	715,9
Água	-	3,6	28,8	-	-	-	32,4
	397,5	50,4	113,8	2,9	3,9	459,6	1028,0
DISTRIBUIÇÃO (% luc):	C	H(2)	O	N	S	CARVÃO	
Hidrocarbonetos gasosos	25,2	56,7	-	-	-	-	23,8
Óxidos de carbono	11,4	-	65,4	-	-	-	22,0
Hidrocarbonetos líquidos	7,7	4,6	-	-	-	-	6,0
Resíduo	58,1	25,4	9,1	64,4	52,0	-	47,5(3)
Água	-	6,7	25,3	-	-	-	6,0
	102,4	93,4	99,8	64,4	52,0	-	105,3(4)
	+2,4	-6,6	-0,2	-35,6	-48	-	+5,3

Os valores em negrito são os parâmetros "primários", a partir dos quais são derivados os outros (em particular, os correspondentes ao resíduo são calculados a partir da sua análise elementar aplicada à massa total calculada por diferença para fechar o balanço): (1) calculado por diferença; (2) calculado sobre o hidrogênio total (= Hcarvão + Hgasoso); (3) calculado descontando a cinza do resíduo; (4) a diferença obtida de + 5,3 % (luc) é devida ao hidrogênio gasoso consumido, que foi incorporado nos produtos (ou seja 2,8 % relativo ao carvão "bruto"). Os valores não "fecham" devido à propagação de erros embutida nos cálculos, e à existência de compostos não determinados (no caso do S e do N, dever-se-ia ao fato de não terem sido computados H_2S , H_3N , HCN, etc., que inclui parte do H).

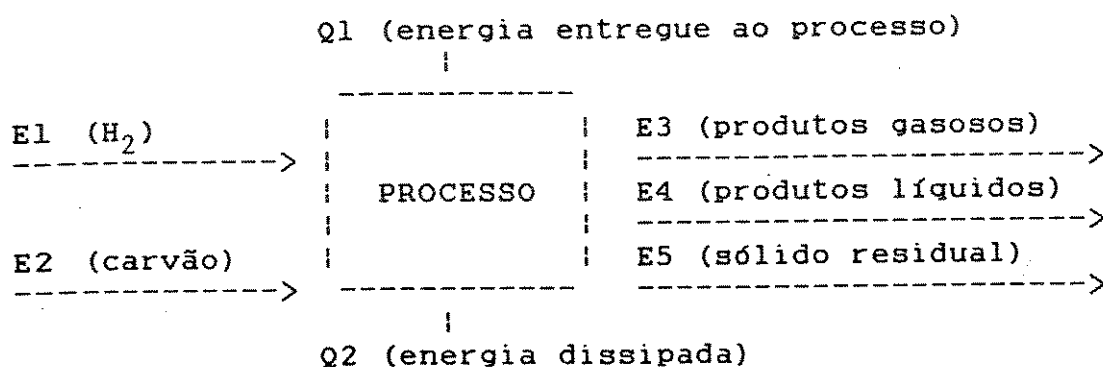
Mais de 7 % do C encontra-se nos hidrocarbonetos líquidos, e 1/4 dele vai para os gasosos. Pode-se observar que pouco mais da metade do C fica no resíduo, assim como 1/4 do H, enquanto que a maior parte do O vai embora, o que explicaria o fato do relativamente alto poder calorífico do mesmo. Também, a maior parte do O encontra-se nos óxidos de carbono, e não na água como poder-se-ia imaginar, o que mostra porque o consumo de hidrogênio não é muito grande; isto dever-se-ia à saída de CO_2 a T relativamente baixas (primeiras etapas da pirólise), o que estaria em acordo com o que tem sido mencionado na literatura [141, 77].

* Considerações energéticas

A análise termodinâmica de processos [16, 32-34] pressupõe a utilização da primeira e da segunda lei da termodinâmica, a fim de avaliar a eficiência de cada uma das etapas envolvidas; entre-

tanto, as magnitudes requeridas pela análise (entropia e entalpia) são difíceis de serem determinadas para materiais complexos como "carvão", "resíduo sólido", "líquidos orgânicos", pelo qual será feita uma estimativa primária usando somente a conservação de energia para calcular o balanço energético para o arranjo experimental utilizado.

O balanço global de energia pode ser, assim, esquematizado da seguinte maneira:



onde, pela lei de conservação da energia, é:

$$E1 + E2 + Q1 = E3 + E4 + E5 + Q2 \quad (4.21)$$

sendo:

E1 = energia que entra na forma de hidrogênio

E2 = energia que entra na forma de carvão

E3 = energia que sai na forma de produtos gasosos

E4 = energia que sai na forma de produtos líquidos

E5 = energia que sai na forma de resíduo sólido

Q1 = energia elétrica fornecida ao processo

Q2 = energia "perdida" para o ambiente

A partir do balanço de massa e dos calores de combustão (determinados experimentalmente e/ou tabelados) para os diferentes compostos envolvidos na reação, é possível calcular os vários valores E_i ; assim, por exemplo, os valores de P.C.S. determinados

experimentalmente (Figura 4.8) para o Candiota (com 46 % de cinza) e um resíduo (com 64,2 % de cinza) são 15.603,3 e 12.775,6 kJ/kg (3.726,8 e 3.051,4 kcal/kg), respectivamente. Se estes valores fossem calculados a partir dos calores de formação tabelados [35] (valores em kcal/mol, H₂O: -56,93, CO₂: -93,69, N₂O₄: 1,37, SO₂: -86,33) obter-se-ia 15.863,9 kJ/kg (3.789,2 kcal/kg) para o Candiota e 12.636,4 kJ/kg (3.018,3 kcal/kg) para o resíduo, ou calculados com a fórmula de Dulong [7]:

$$\frac{\text{PCS}}{\text{(BTU/lb)}} = 144,4 (\%C) + 610,2 (\%H) - 65,9 (\%O) - 0,39 (\%O)^2$$

seriam, respectivamente, 14.856,8 (3.548,5) e 13.052,0 (3.117,6) kJ/kg (kcal/kg), com diferenças < 5 % .

Para calcular Q_l, devemos analisar as diferentes partes do processo: a energia elétrica fornecida pelos fornos do reator para aquecer o carvão e o hidrogênio (Q_{lf}) até a T de operação; a consumida pelo sistema de resfriamento (Q_{lr}); a utilizada na moagem e peneiração do carvão (Q_{lm}); a utilizada nos equipamentos de medição e controle (Q_{lc}). A base de cálculo é 1 kg de carvão de Candiota seco e, para exemplificar o cálculo, foram adotadas as condições de operação seguintes: 1023 K e 8 MPa de hidrogênio. Q_{lf}: o aquecimento do hidrogênio é calculado através da fórmula:

$$(Q_{lf})_h = (3,5 \text{ cal/}^{\circ}\text{C g}) (750 - 25)^{\circ}\text{C massa H}_2$$

e considerando a totalidade do H₂ que circula pelo reator, tem-se:

$$(Q_{lf})_h = 640 \text{ kcal} = 2.679,4 \text{ kJ}$$

Para calcular a energia consumida no aquecimento do carvão utilizamos a única aproximação disponível [16], se bem que foi desenvolvida para um outro arranjo experimental (leito fluidizado); a mesma leva em conta o calor liberado nas reações exotérmicas

cas de formação da água e de hidrogenação de hidrocarbonetos. O valor encontrado é:

$$(Q_{lf})_c = (264 + 169 - 73 - 122) \text{ kcal} = 238 \text{ kcal} = 996,4 \text{ kJ}$$

Assim, a energia consumida para aquecer o carvão e o hidrogênio Q_{lf} , levando em conta a possibilidade de recuperação parcial, é:

$$Q_{lf} = 878 \text{ kcal} = 3.675,8 \text{ kJ}$$

Q_{lr} : o resfriamento no segundo condensador-coletor de líquidos é realizado com um equipamento frigorífico, e a energia consumida é estimada em:

$$Q_{lr} = 110 \text{ Wh} = 396 \text{ kJ}$$

Q_{lm} : o preparo do carvão consiste na moagem e peneiramento das partículas; a energia consumida no preparo é estimada:

$$Q_{lm} = 220 \text{ Wh} = 792 \text{ kJ}$$

Q_{lc} : o consumo dos equipamentos de medição e controle é estimado:

$$Q_{lc} = 50 \text{ Wh} = 180 \text{ kJ}$$

Assim, o consumo global de energia é:

$$Q_l = 5.043,8 \text{ kJ}$$

Tabela 4.12: Balanço de energia (1023 K e 8 MPa H_2).

INSUMOS	->E (kJ)	PRODUTOS	E-> (kJ)
Candiota	15.603,3	Metano	5.412,0
Hidrogênio	3.336,8	Etano	1.628,4
Q_l	5.043,8	Monóxido de C	764,5
	-----	An. carbônico	-
	23.983,9	Água	-
		Benzeno	1.224,0
		"óleos"	136,0
E->		Resíduo	9.146,1
--- = 0,76			-----
->E			18.311,0

A Tabela 4.12 apresenta os resultados do cálculo. É importante destacar que, enquanto a pirólise em atmosfera inerte é um

processo endotérmico, a pirólise em atmosfera de hidrogênio é uma reação exotérmica [7, 36-37] : no intervalo 473 - 843 K a correlação do calor liberado na hidrogenação com o conteúdo de oxigênio do carvão estabeleceu o valor de 2.400 J/g de carvão "maf", bastante próximo do valor de 2.800 J/g obtido como diferença dos calores de formação do CO_2 e da água. Pode-se interpretar esta situação favorável observando que as reações exotérmicas de formação de água, metano e etano compensam as reações endotérmicas de formação de óxidos de carbono e hidrocarbonetos aromáticos. É interessante notar, também, que o gás resultante (metano, etano e óxidos de carbono) é altamente energético, com um poder calorífico de 26.473 kJ/Nm^3 (6.323 kcal/Nm^3).

4.8- HPR DO CARVÃO DE RIO TURBIO

Como início da cooperação científica entre o Programa Integrado de Materiais e Energia (PINMATE) da Universidade Nacional de Buenos Aires (UNBA) da Argentina, e o Laboratório de Combustíveis Alternativos (LCA) da UNICAMP, o carvão mineral de Rio Turbio (da região sul da Cordillera de los Andes) foi hidrogenado no reator de HPR.

As amostras recebidas, rotuladas "Carbón de Rio Turbio, F-16", correspondem a uma fração comercial obtida por beneficiamento do carvão bruto ("R.O.M."); foram moídas, peneiradas e separadas nas diferentes granulometrias, e a Tabela 4.13 resume as características das amostras utilizadas (na hidrogenação foi empregada a granulometria -60 +100 ABNT). O carvão de Rio Turbio é usado na geração termoelétrica e na fabricação de coque siderúrgico (diferença com o carvão de Candiota).

Tabela 4.13: Características das amostras de Rio Turbio.

	% (base seca)		% (luc) (3)
Umidade (1)	12,6	Carbono	75,5
Voláteis (2)	40,5 - 43,0	Hidrogênio	6,4
Cinza (2)	13,2 - 16,8	Nitrogênio	0,9
P. C. S. (kJ/kg)	22.649,5	Enxofre	1,0
(kcal/kg)	5.410	Oxigênio(4)	16,2

(1) determinada na amostra original

(2) faixa para as diferentes granulometrias

(3) referência Reactivity of Solids, 4(1987)227-236

(4) calculado por diferença

Durante o período dos estágios, foi realizada uma primeira série de experiências em função da temperatura [143], mantendo constante a pressão de hidrogênio; foram coletados e pesados o resíduo sólido e os líquidos, não tendo sido analisados cromatograficamente os produtos; isso faz com que os valores da conversão a líquidos indicados na Tabela 4.14, que resume estas experiências na parte superior, tenham uma incerteza indeterminada devida à eficiência dos coletores.

Uma segunda série de experiências foi realizada mantendo a temperatura constante e variando a pressão de hidrogênio (o tempo de residência e a geometria do reator foram também variáveis); os resultados encontram-se na parte inferior da Tabela 4.14.

As tendências observadas são resumidas:

- a) a 1 MPa de H_2 não há, aparentemente, uma influência significativa da temperatura na conversão global nessa condição de baixa pressão;
- b) a 1 MPa de H_2 foi observada uma diminuição sistemática da proporção de líquidos nos produtos a medida que aumentava a temperatura de reação (de 65 % do valor da conversão global para 773 K a 17 % para 1073 K);

Tabela 4.14: Resultados preliminares da HPR do carvão de Rio Turbio.

Condições de operação	
Pressão (MPa)	1,15
Temperatura (K)	723 - 1073
Alimentação (kg/h)	1,073
Vazão H ₂ (Nm ³ /h)	3 - 3,5
Relação H/C	~0,25
Resíduo sólido	
Voláteis (% bs)	19,0 - 23,8
Cinza (% bs)	20,8 - 22,6
P.C.S. (kJ/kg)	24.395,3
(kcal/kg)	5.827
Líquidos (% luc)	5,8 - 22,0
Conversão global (% luc)	33,6 - 40,1
Condições de operação	
Temperatura (K)	1023
Pressão H ₂ (MPa)	1 - 5
Vazão H ₂ (Nm ³ /h)	3 - 6,7
Relação H/C	0,23 - 0,50
Resíduo sólido	
Voláteis (% bs)	10 - 22
Cinza (% bs)	21 - 25
Densidade aparente (g/cm ³)	0,34
Densidade aparente cinza	0,25
Líquidos (% luc)	4 - 20
Conversão global (% luc)	34,7 - 48,4

- c) a 1023 K a conversão global e a conversão em líquidos aumentam com a pressão de hidrogênio;
- d) além da temperatura e da pressão, há influência: do tempo de residência, da relação mássica hidrogênio/carvão, e da geometria do reator, que precisam ser estudadas;
- e) estas experiências mostram que é possível hidropirolisar este carvão sub-betuminoso coqueificável de alto conteúdo de voláteis;
- f) também, que há uma conversão significativa nessas condições, e que o carvão tem um bom potencial de hidrogenação revelado pelo fato dos resíduos terem ainda valores relativamente altos de voláteis e baixos de cinzas com relação ao carvão original.

Capítulo 5

CONSIDERAÇÕES SOBRE AS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E OS MODELOS DA PIRÓLISE

"O universo, assim como um só átomo, possui potencialmente um número infinito de graus de liberdade. Pelo contrário, o número de neurônios do cérebro humano é finito. Com o seu cérebro limitado, (...) o homem não pode tratar mais do que um número limitado de variáveis".

G.MARX - E.TOTH, "Les modeles dans l'enseignement des sciences", *Impact: science et société*, 31(1981)407.

"A complexidade insondável da realidade leva ao homem a procurar compromissos práticos. O modelo preenche bem este papel. (...) Toda atividade racional é, em certa medida, baseada na predição e é a exatidão da mesma que condiciona o sucesso na busca do objetivo procurado".

J.FASLICH - I.PETROVNA, "La modelization et les sciences naturelles", *Impact: science et société*, 4(1976)126.

Aos professores do Instituto de Química que aprofundaram os meus conhecimentos e ao Mario criança que ficou deslumbrado com o conceito de átomo.

CAPÍTULO 5

CONSIDERAÇÕES SOBRE AS CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS E OS MODELOS DA PIRÓLISE

5.1- DEFINIÇÕES E ORIGEM DO CARVÃO MINERAL

O planeta Terra tem uma idade estimada em 4.500 milhões de anos, e a Tabela 5.1 traz os principais processos acontecidos, indicando o início no tempo de cada um deles; em particular, o homem aparece "no último minuto" dos tempos [38].

Tabela 5.1: Resumo dos eventos planetários.

"Idade" (10 ⁶ anos)	Início do processo de:
4.500	formação do planeta
3.600	constituição da crosta terrestre
2.000	primeiras formas de vida
500	primeiros sedimentos argilosos e primeiras montanhas
1	começo da época glacial
0,8	aparição do homem
0,025	fim da época glacial
0,010-0,008	culturas egípcia e babilônica
0,002	início da nossa era

Neste contexto, o carvão mineral é definido como uma rocha sedimentária, contendo gases e água nos poros submicroscópicos, que pode ser queimada com ar liberando calor, ou ser carbonizada, gaseificada ou hidrogenada em diferentes condições para produzir compostos químicos ou materiais diversos de interesse prático.

Sobre a origem do carvão mineral, a teoria hoje aceita universalmente diz que teria sido a degradação biológica e química das plantas mortas. As plantas estão compostas [39] de polissacáridos, proteínas, graxas, ceras, resinas, alcaloides, purinas, enzimas e pigmentos, tendo estruturas celulares muito diversas, e

os restos vegetais teriam sofrido inicialmente a ação de microorganismos, que começam degradando as complexas estruturas moleculares dos mesmos através de um processo que, no ciclo da natureza prossegue formando a camada de "humus" da terra e reintegra essas substâncias na estrutura das novas plantas (este fenômeno microbiológico é aproveitado pelo homem na tecnologia dos biodigestores para a produção de gás combustível e fertilizantes, através da fermentação controlada de resíduos vegetais, ou para a produção de etanol).

Mas se, por ação de fenômenos geológicos, esses restos são cobertos pela água, lama ou outros materiais inorgânicos, aparecem fenômenos geoquímicos que transformam esses restos, ao longo de muitos anos, na rocha que conhecemos como carvão mineral.

São definidas assim duas etapas nesse processo de carbonificação (ou hulhificação) da matéria orgânica, denominadas diagênese e metamorfismo, a primeira de natureza biológica (a "putrefação" dos resíduos soterrados), e a segunda de natureza geoquímica (com reações termicamente ativadas) depois de soterrados e que termina tão somente quando o carvão é extraído e utilizado pelo homem.

Na etapa metamórfica, os resíduos soterrados por sedimentos inorgânicos experimentam compactação, desidratação, e diversas reações de craqueamento e condensação, sob os efeitos combinados da pressão (pouco), do tempo (efeito desprezível) e da temperatura (o mais importante dos três), através dos gradientes geotérmicos do interior da Terra (um aumento de temperatura de 3 a 5 °C a cada 100 metros de profundidade).

Tabela 5.2: Depósitos de carvão mineral.

IDADE MÉDIA 6 (10 anos)	PERÍODO	FORMAÇÕES PRINCIPAIS
> 400	Cambriano	Shungite (URSS)
380	Devoniano	Carvão mineral (Bear Islands)
300	Carbonífero	Carvão mineral (França, Grã Bretanha, Bélgica, Holanda, Alemanha, URSS, Turquia, Espanha, Brasil, EUA, Canadá) "Edge coals" (Escócia), antracita (EUA), carvão mineral (I. Ártico, Nova Escócia, N. Brunswick, URSS)
245	Permiano	Carvão mineral (França, Saxônia, URSS Sibéria, Manchúria, China, Índia, África, Austrália, Brasil, Argentina, EUA)
200	Triássico	CM (Polônia, Áustria, EUA, México)
160	Jurássico	CM (Suécia, Hungria, Romênia, URSS China, Austrália, N. Zelândia)
120	Cretássico	Linhito, sub-betuminoso, betuminoso (EUA, México, Chile, Peru, França Alemanha, Áustria, Iugoslávia, Bulgária Japão, Nigéria, N. Zelândia)
60	Eoceno / Pleoceno	Linhito, sub-betuminoso (Alemanha Hungria, Iugoslávia, Grécia, EUA, Alasca, I. Ártico)
28	Oligoceno	Linhito (Inglaterra, França, Iugoslávia Romênia, Colúmbia Britânica)
15	Mioceno	Linhito (Alemanha, Holanda, Dinamarca Áustria, Checoslováquia, Hungria, Iugoslávia, Argentina, China, Japão, Indonésia, Austrália, N. Zelândia, Venezuela México, Groenlândia.
	Plioceno	Linhito (Áustria, Hungria, Iugoslávia Romênia, Bulgária, Itália, Japão, N. Zelândia, Alasca)
< 1	Pleistoceno / Holoceno	Turfa (Europa, Ásia, África, Indonésia América do Norte, América do Sul)

A Tabela 5.2 indica os principais depósitos de carvão mineral no mundo [40], indicando as etapas geológicas e a antiguidade dos diferentes carvões; é interessante o fato que os dois grandes períodos de formação foram o Carbonífero e o Cretássico, sendo neste último período que aconteceu a fragmentação do antigo continente de Gondwana, do qual faziam parte os atuais África, América do Sul, Antártida, Austrália e Índia [41].

O eixo dessas transformações é o enriquecimento em carbono dos materiais, cujo conteúdo passa de uns 40 % (em massa da matéria orgânica) nas madeiras a mais de 90 % na antracita, obviamente acompanhado da diminuição relativa do conteúdo de hidrogênio e principalmente de oxigênio.

Isto tem sugerido a idéia de uma "série genética" entre os distintos materiais, a partir do primeiro estágio que é o da turfa e tendo o grafite como produto último (teoricamente) da transformação:

TURFA --> LINHITO --> SUB-BETUMINOSO --> BETUMINOSO --> ANTRACITA
 ...> GRAFITE

É importante salientar os limites deste conceito de série genética. Ele é a expressão que, na maioria dos casos, um linhito acaba se transformando em um carvão betuminoso (por exemplo, a medida que aumenta a profundidade das escavações em um dado depósito, o que é uma forma de expressar a regra de Hilst), mas há também a possibilidade de caminhos alternativos. Uma outra limitação importante deste conceito é que ele se aplica ao que acontece com um dado depósito, mas não quer dizer que carvões de diferentes lugares sejam quimicamente equivalentes pelo fato de estarem no mesmo estágio do metamorfismo; assim, a história

particular (gradientes de temperatura, pressão, tipo de meio ambiente) influenciaria decisivamente na formação do material em questão e, em consequência, na composição e propriedades do mesmo.

Os métodos de estudo, caracterização e utilização dos carvões minerais podem ser agrupados em: a) técnicas microscópicas (ótica, eletrônica, iônica); procedimentos de b) química analítica (análise imediata e elementar) e c) química instrumental (espectroscopia, raios X, etc.); d) propriedades físicas (elasticidade, condutividades térmica e elétrica, etc.); e) técnicas de conversão (extração, oxidação, pirólise, etc.), cada um deles com a sua especificidade e adequação aos diferentes aspectos científicos ou tecnológicos visados.

5.2- MACRO E MICROESTRUTURA

Olhando um pedaço de carvão é visível a sua heterogeneidade, verificando-se grandes diferenças em características tais como aspecto físico, textura, fragilidade, leveza, etc., e que conferem ao material uma estrutura de camadas, recebendo estas o nome de litótipos, sendo reconhecidos pelo Comitê Internacional para a Petrografia dos Carvões Minerais (ICCP: International Committee for Coal Petrography) quatro litótipos diferentes (do latim: petros = rocha, grafia = descrição de) :

- **vitrênio**: bandas delgadas, de cor negra brilhante, aspecto vítreo, é comum que quebre em cubos e apareça como amorfo a olho nu;
- **clarênio**: camadas ou massas lenticulares, frequentemente com estrias horizontais, de cor negra, semibrilhante, e

- que quebra dando superfícies brilhantes;
- durênio: camadas ou massas lenticulares também, de cor negra-cinza opaca, quebra dando superfícies rugosas ou foscas;
 - fusênio: aspecto semelhante ao carvão vegetal, em forma de pequenas lentilhas, muito mole e friável, quebra facilmente dando fibras ou pó.

Se o exame é realizado com técnicas de microscopia, podem ser encontrados vários níveis de organização "hierárquica" até chegar a alguns "constituintes últimos" (ao nível microscópico), denominados macerais, caracterizados por aspecto, propriedades óticas e composição química bem definidos -em forma semelhante aos minerais nas rochas- e que estão relacionados com os organismos vegetais que lhes deram origem (daí o seu nome); para citar alguns [42]: colinita, telinita, esporinita, cutinita, resinita, alginita, micrinita, fusinita, esclerotinita.

Esses diversos "constituintes últimos" da parte orgânica se agrupam formando três grupos macerais fundamentais -vitritina, exinita e inertinita- cuja definição e classificação é baseada no poder refletor (normas ASTM D2792-72 e D2798-72); a parte inorgânica do carvão é denominada "minerais" ou "estéreis".

5.3- CLASSIFICAÇÃO

Ao longo de mais de 150 anos de estudos e utilização dos carvões foi desenvolvida uma série de sistemas de classificação, como os compreendidos nas normas ASTM (EUA, Canadá), BSI (Grã Bretanha), DIN (Alemanha), PN (Polônia), ISO (International Standards Organization).

As bases dessas classificações são: a análise "elementar" e "imediate" que determinam as percentagens de (elementar) carbono, hidrogênio, oxigênio, e também nitrogênio e enxofre, e de (imediate) voláteis, cinza e umidade, assim como as propriedades plásticas e o poder calorífico, e, em menor medida, as propriedades petrográficas e mecânicas, além da composição e propriedades físicas da cinza.

Do ponto de vista tecnológico, então, o interessante era uma classificação dos carvões em função da sua utilização em siderurgia, na combustão, etc., e é o que tem se desenvolvido amplamente a partir da década dos 50. Assim, foi estabelecida uma classificação internacional, para os carvões "duros", baseada em três propriedades:

- a) o conteúdo de "voláteis" - que é a perda de peso em condições controladas de aquecimento - é o primeiro índice e determina a classe, sendo que no caso de ser maior de 33 % usa-se o poder calorífico;
- b) a fusividade ("caking") - que é o comportamento plástico sob aquecimento rápido - é o segundo índice e determina o grupo, sendo medido pelo índice de Inchamento ("free swelling index", F.S.I.) ou pelo índice de Roga;
- c) o poder coqueificante ("coking") - que é o comportamento plástico-mecânico sob aquecimento lento - é o terceiro índice e determina o sub-grupo, sendo medido pelo Teste de Dilatometria ou pelo Ensaio de Gray-King.

Nesta classificação, cada carvão tem um número de três algarismos que resume as suas principais propriedades, onde o

primeiro algarismo indica a classe, o segundo o grupo e o terceiro o sub-grupo.

Os carvões "moles", mais "jovens" (isto é, "brown coals" e linhitos) ficam de fora desta classificação, e foi desenvolvido um sistema para eles baseado no conteúdo de umidade (que dá idéia do seu valor como combustível), o que determina a classe, e na sua capacidade de produção de alcatrão (= "tar", que dá idéia do seu valor como produtor de insumos químicos), o que determina o grupo [12].

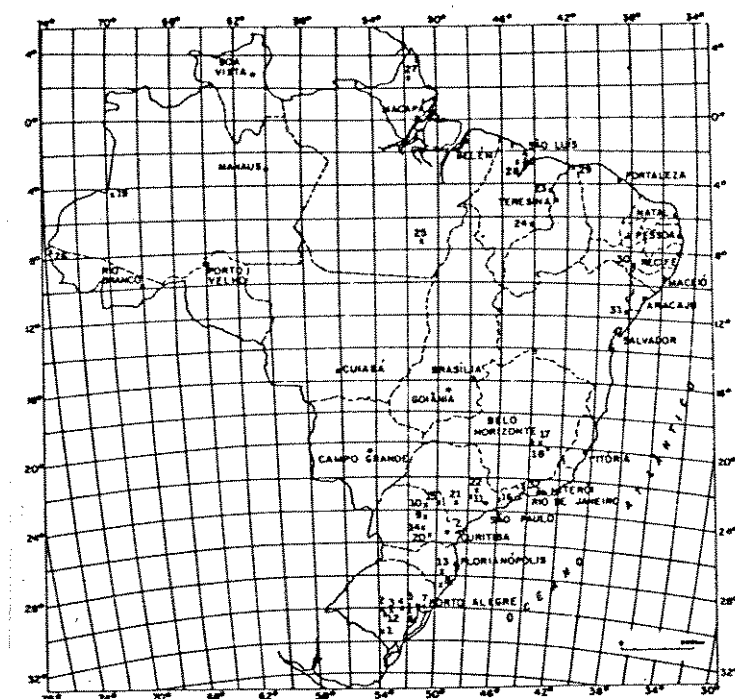
É usada também a classificação ASTM D388, base da classificação brasileira fixada pela ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas); ela está baseada no "carbono fixo" e no poder calorífico como parâmetros indicativos do rank.

Por último, pelo fato das propriedades dos macerais serem diferentes tem sido proposta por Ting [43] uma outra classificação, baseada na refletividade da vitrinita e na composição de macerais, de grande utilidade nas indústrias de coque metalúrgico, do petróleo, dos futuros processos de conversão e para o trabalho dos geólogos.

5.4- OS CARVÕES MINERAIS BRASILEIROS

Em 1969, E.R.Machado elabora o mapa geológico que indica os principais depósitos de carvão mineral no Brasil, permanecendo como a referência básica até o momento, com poucas alterações de detalhe [68].

Os depósitos explorados comercialmente e mais estudados são os da região do Brasil meridional, em especial os de Santa Catarina e Rio Grande do Sul.



JAZIDAS

CARVÃO

- 1 - CANDIOTA/RS
- 2 - SÃO SEPE/RS
- 3 - CAPANÉ - IRUI - PEDERNEIRAS/RS
- 4 - LEÃO - BUTIÁ/RS
- 5 - CHARQUEADAS - GUAÍBA/RS
- 6 - PALEOVALE FAXINAL/RS
- 7 - GRAVATAÍ - MORUNGAVA - CHICO LOMA - SANTA TEREZINHA/RS
- 8 - SUL-CATARINENSE/SC
- 9 - TIBAGI/PR
- 10 - CAMBUÍ - SAPOEMA/PR
- 11 - CERQUILHO/SP

DEPÓSITOS

CARVÃO

- 12 - DURASNAL/RS
- 13 - MARACUJÁ/SC
- 14 - IMBITUVA/PR
- 15 - RIO DAS CINZAS/PR

LINHITO

- 16 - CACAPAVA/SP
- 17 - GANDARELA/MG
- 18 - FONSECA/MG
- 19 - ALTO SOLIMÕES/AM

OCORRÊNCIAS

CARVÃO

- 20 - SÃO JOÃO DO TRIUNFO/PR
- 21 - BURI/SP
- 22 - MONTE MOR/SP
- 23 - UNIÃO/PI
- 24 - NOVA YORKUE/MA
- 25 - RIO FRESCO/PA
- 26 - SERRA DO MÓA/AC

LINHITO

- 27 - RIO CALÇOENE/AP
- 28 - MOCAMBO/MA
- 29 - PARNAÍBA/PI
- 30 - JATOBA/PE
- 31 - LAGOA DO PAULO/BA
- 32 - BARRA MANSA/RJ

Figura 5.1: Depósitos de carvão no Brasil.

* Geologia

Segundo o que foi indicado na Tabela 5.2, os carvões brasileiros ter-se-iam originado entre o período Carbonífero e o Permiano, isto é, há aproximadamente 200-300 milhões de anos, fazendo parte da chamada Formação Gondwânica, que no passado reunia África, América do Sul, Antártida, Austrália e Índia em um continente só chamado Gondwana [41], e trabalhos mais recentes

[69] levantam a hipótese de um processo mais lento de amadurecimento destes carvões, devido à cobertura de gelo do hemisfério sul, o que coincidiria com a maior reatividade encontrada para os mesmos [21]. Foi o trabalho pioneiro de I.C. White no início do século que estabeleceu a classificação para os carvões minerais brasileiros, sendo a referência básica para os estudos posteriores.

O carvão mineral brasileiro encontra-se predominantemente na Formação Rio Bonito, correspondente ao período Carbonífero da era paleozóica. São depósitos glaciais sedimentários, com um número pequeno de camadas, não mais do que cinco, e com pouca profundidade, 300 metros no máximo, assentadas sobre um escudo cristalino (basalto, rochas ígneas). Esta formação é constituída de arenitos fluvio-lacustres, folhelhos preto-acinzentados, micáceos e delgadas camadas de carvão, e a sua espessura está compreendida entre 60 e 100 metros.

Para os carvões de Santa Catarina, encontram-se 5 camadas sendo que delas a mais importante é a de Barro Branco, que há uns 50 anos vem fornecendo o carvão catarinense (Criciúma, Urussanga, etc.).

No caso de Rio Grande do Sul, há 8 jazidas diferentes ao longo do arco visível na Figura 5.1, todas têm uma forma oval no sentido leste-oeste, uma pequena inclinação para o Atlântico, poucas camadas (não mais do que cinco) e estão situadas a pouca profundidade, com Candiota a céu aberto e Charqueadas (a mais profunda) a 300 metros. No caso de Candiota, "a matéria prima desta Tese", trata-se da maior bacia carbonífera do país, com recursos da ordem de 8 bilhões de toneladas de carvão; está

formada por até 12 camadas de carvão, sendo que a principal está constituída por dois bancos de 2 m de espessura separados por uma camada de argila refratária de pouco menos de 1 m de espessura.

* Petrografia

Os estudos petrográficos destes carvões começaram na Europa em 1920, feitos pelo Eng. Domingos Fleury da Rocha, e continuados na CIENTEC (42), tendo havido "diversas interrupções" nesses trabalhos, e a Figura 5.2 apresenta a síntese aqui feita a partir do conjunto de resultados encontrados na literatura [24-26, 42, 68, 70-74].

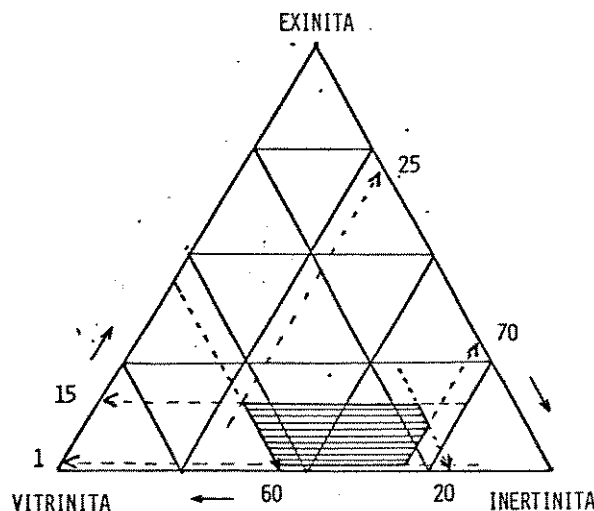


Figura 5.2: Petrografia dos carvões brasileiros.

* Classificação

A primeira característica importante dos carvões brasileiros, fundamentalmente os de RS, é o alto teor de minerais, assim como o fato de estar o mesmo intimamente associado à matéria orgânica, o que faz com que seja muito difícil a sua separação por métodos gravimétricos convencionais ("beneficiamento"): Candiota até ~30 % de cinza, L. Butiá ~18 % e Charqueadas ~15 %.

Uma outra característica é o seu baixo poder coqueificante, o que faz com que somente alguns carvões de SC possam ter uso siderúrgico e, mesmo assim, misturados com carvões importados (recentemente, informações da jazida de Morungaba (RS) parecem indicar que tem boas propriedades coqueificantes, o que está sujeito a confirmação).

Os de RS têm relativamente baixo enxofre, e o ponto de fusão das cinzas é alto em todos eles.

Têm baixa exinita (menor que 15 %) e relativamente pouca vitrinita, ao contrário dos carvões norte-americanos e europeus mais usados, que têm muito dos dois macerais.

Em função desses parâmetros os carvões minerais brasileiros têm sido classificados [42, 75] como sub-betuminosos A ou B (Candiota) na classificação ASTM, ou como 900 e 800 (Candiota) na internacional. É interessante mencionar que tem sido mostrado que é possível caracterizar estes carvões através da pirólise [76, 77].

Resumindo, as características mais relevantes dos carvões minerais nacionais, a partir da informação disponível já citada, são indicadas a seguir:

Santa Catarina: betuminosos, alto conteúdo de minerais e relativamente alto de enxofre, coqueificam com misturas.

Rio Grande do Sul: sub-betuminosos, alto conteúdo de cinza e não muito alto de enxofre, não aglomerantes, têm reatividade boa e são usados como energético.

Paraná: carvão vapor, com alto conteúdo de cinza.

Pará (Rio Fresco): antracito, com 20 % de cinza e poder calorífico superior de 25.585 kJ/kg (6.350 kcal/kg).

São Paulo: semi-antracito, com 20-35 % de cinza e relativamente alto enxofre, P.C.S. entre 16.746 e 29.306 kJ/kg (4.000-7.000 kcal/kg).

Amazonas (Javari): linhito, com pouquíssima cinza e 2 % de enxofre, P.C.S. da ordem de 30.144 kJ/kg (7.200 kcal/kg).

5.5- "ESTRUTURA QUÍMICA" E MODELOS DE REAÇÕES

Foi o químico sueco T.O.Bergman o primeiro a estabelecer (em 1780) que havia diferença entre compostos "orgânicos" e "inorgânicos", sendo o químico sueco J.J.Berzelius quem utiliza (por primeira vez em 1808) o termo "química orgânica", até chegar em 1848 ao químico alemão L.Gmelin quem estabelece que a diferença essencial entre ambos os tipos de compostos estava em que os orgânicos sempre tinham carbono na sua estrutura; em 1858 o alemão F.G.Kekulé e o escocês A.S.Couper, em forma independente, estabeleceram dois princípios fundamentais: o átomo de C tem quatro valências, e os átomos de C podem-se ligar entre si indefinidamente. São estas duas qualidades peculiares do átomo de carbono que deram origem à enorme quantidade de combinações que, por exemplo, no ano de 1955 já superavam 1 milhão de compostos diferentes [44].

Aqui entra a curiosidade humana: o que é, então, o objeto "carvão mineral" do ponto de vista de um químico?. No início da Seção 5.1 foi dada uma definição prático-tecnológica do mesmo, bastante vaga, e seria este o momento de uma definição em termos mais moleculares.

Nas pesquisas realizadas na década de 1950, sob uma ótica acadêmica, a ênfase estava na determinação "da estrutura do

carvão", enquanto que os trabalhos mais recentes concentram-se na pesquisa "das propriedades", seguindo um enfoque tecnológico e um renovado interesse pela utilização desses materiais. Ambos os aspectos estão, de fato, relacionados, na medida em que as propriedades são as manifestações da "natureza das coisas" e os caminhos para o seu conhecimento; há, assim, duas características nas pesquisas: a medição das propriedades seguida de deduções sobre as características estruturais ("tecnologia -> teoria"), e a formulação de um modelo estrutural seguido da predição de valores para as propriedades ("teoria -> tecnologia").

É interessante lembrar, neste ponto, as seguintes palavras proferidas num julgamento na Escócia em 1853: "encontrar uma definição científica do carvão mineral (...) está fora de questão. Mas, o que é um carvão mineral no sentido comum do termo, isto é que possa ser entendido no sentido ordinário das transações comerciais?" [45]. Certamente, pode parecer que isso é "coisa do passado", mas... os autores concluem que "hoje (1980) ainda está sendo procurada uma definição científica que possibilite uma descrição detalhada da sua estrutura molecular (...) mas o que é possível é dar uma definição técnica", e é por isso que em uma recente e excelente revisão da literatura [46] se encontra o seguinte comentário: "é infortunadamente certo que muitas das pesquisas feitas sobre as reações químicas e a constituição dos carvões minerais é de valor duvidoso, em virtude do pouco cuidado tomado com a heterogeneidade dos mesmos".

* Características estruturais

Os carvões minerais, assim, pertencem à mais complexa cate-

goria dos materiais naturais de estrutura não uniforme e constituídos por substâncias de alto peso molecular [40]. Neles o elemento básico é o carbono, com a sua extraordinária habilidade para estabelecer diferentes tipos de ligações químicas; são constituídos, na sua parte orgânica por, além do carbono, oxigênio e hidrogênio com quantidades menores de nitrogênio e enxofre, e na parte inorgânica por uma variedade muito grande de elementos, principalmente Al, Si, Fe, Ca, K, tanto segregada em forma de grânulos ou inclusões, quanto misturada com a parte orgânica.

Neste contexto, tem sido elaborado o conceito de "rank" como uma medida qualitativa do conteúdo relativo de carbono, e por isso mesmo do grau de amadurecimento na série metamórfica, nos dife-

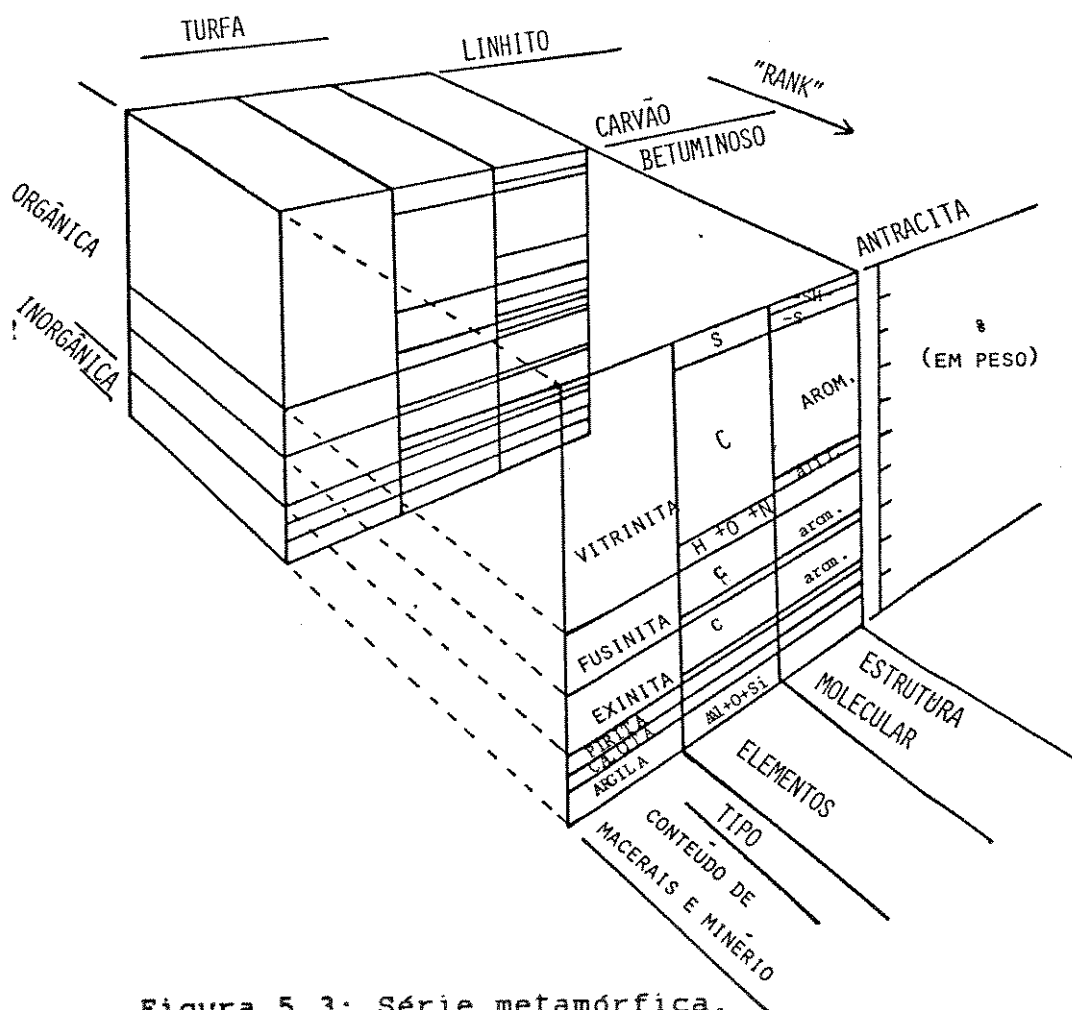


Figura 5.3: Série metamórfica.

rentes carvões. Assim, "baixo rank" é indicativo dos linhetos (carvões mais "jovens") enquanto que "alto rank" indica antracita (os mais "velhos"). Como um resumo das características nos diferentes níveis (macroscópico, microscópico e molecular), a Figura 5.2 [47] ilustra o conceito de "rank" e as inter-relações na série metamórfica.

O carbono e o hidrogênio são predominantemente aromáticos, com unidades formadas por 3 a 5 anéis condensados [40, 48] - os que incluem naftaleno, indeno, bifenilo e outros [49] - e que estão ligadas por pontes alifáticas (ou de heteroátomos) formando longas e complexas cadeias interligadas [50], originando pequenas regiões cristalinas (de 5 a 20 amstrongs) dentro de uma matriz amorfa, formando uma estrutura denominada "turbostrática" por Warren em 1941 [51], tendo sido propostos outros modelos macroscópicos (Franklin, 1951; Hirsch, 1954), e mais recentemente uma estrutura granular [52] composta por microcristalites, ligações-cruzadas e microporos (diâmetro < 20 amstrongs) além dos mesoporos (20-200 amstrongs) e macroporos (> 200 amstrongs).

O oxigênio pode ser encontrado nos grupos funcionais carboxila, carbonila, hidroxila fenólica e éter, enquanto que o nitrogênio como aminas primárias, piridinas, quinolinas, pirrol ou carbazol, e o enxofre orgânico nas formas de tiofeno, sulfeto, disulfeto e mercaptano [53]. A Figura 5.3 ilustra estas estruturas.

Assim, não existe "a estrutura química do carvão" no mesmo sentido em que se fala, por exemplo, do cloreto de sódio (existe acaso "a estrutura química do petróleo" ?), e a descrição é feita em termos estatísticos [40], como as relações atômicas H/C e O/C,

a aromaticidade ("a fração do C de tipo aromático no total"), o grau de polimerização e a distribuição do peso molecular das unidades poliméricas.

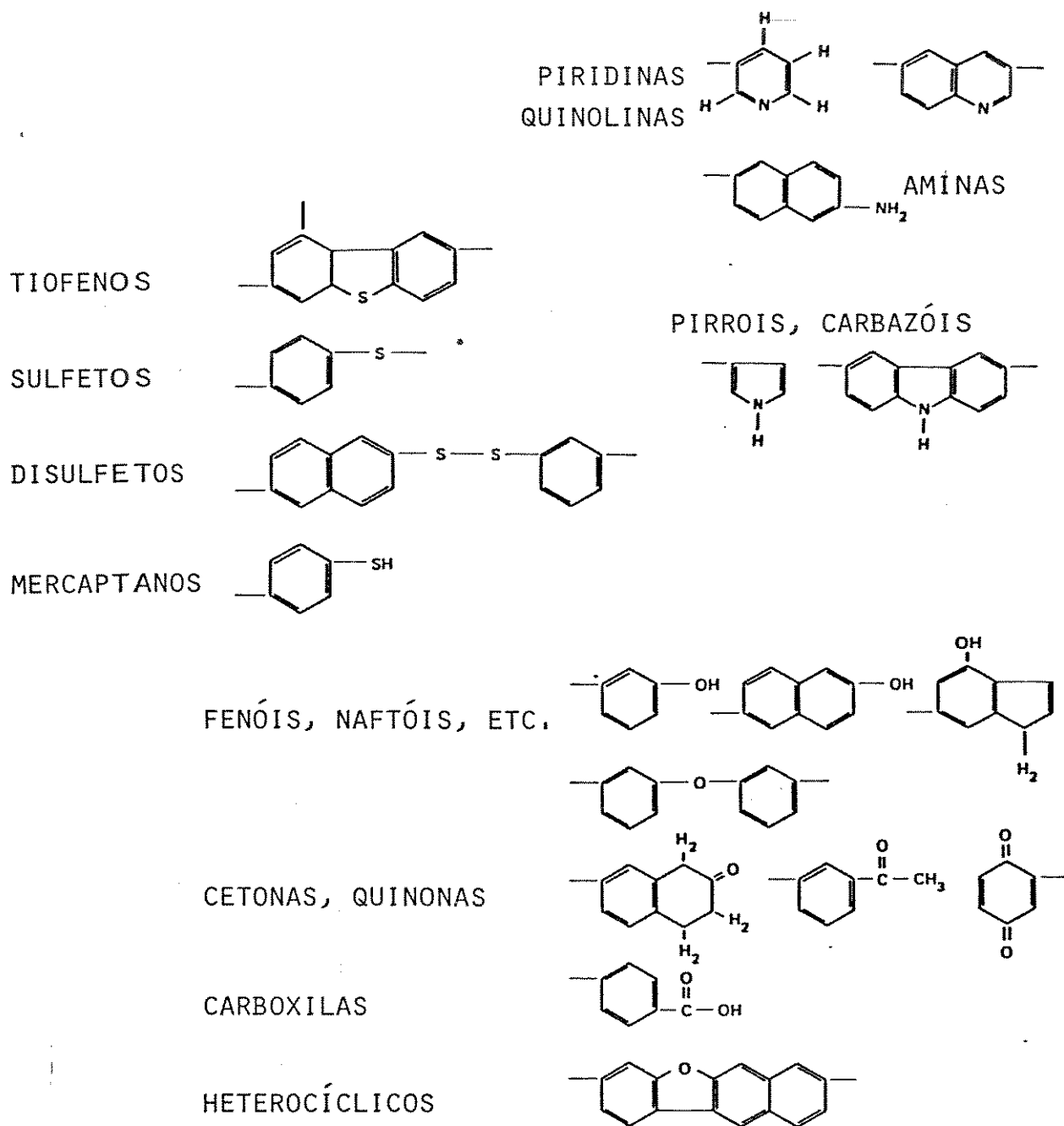


Figura 5.3: Estruturas contendo O, N, S.

Levando em conta essas informações, assim como os produtos obtidos em diversas reações, foram propostos vários "modelos

estruturais" importantes para o desenvolvimento conceitual, fundamentalmente os de Given [54], Wisser [53], Heredy-Wender [46] para carvões betuminosos, além dos propostos por Van Krevelen, Gibson, Cartz-Hirsch, Hill-Lyon, Chakrabartty-Berkowitz, Solomon, Spiro-Kosky, Shinn, Juntgen, onde cada um deles considera um diferente sistema aromático-hidroaromático polinuclear ligado por pontes metilênicas, etilênicas ou heteroatômicas como a "unidade representativa" da estrutura. É interessante observar que "as informações sobre a constituição de carvões sub-betuminosos e linhitos é escassa" [46].

* Reações na pirólise

A informação fundamental encontra-se nas referências [7, 18, 40, 46, 49, 55-61], cuja síntese é apresentada a seguir.

Em forma fenomenológica, quando um carvão mineral é aquecido em ausência de oxigênio, à medida que a temperatura aumenta são encontradas três etapas bem definidas: até 473 K há saída de quantidades variáveis de água, CO_2 (e algo de CO) e sulfeto de hidrogênio (ocluídos nos poros ou fracamente ligados), mais traços de alquilbenzenos um pouco acima dessa T; a segunda etapa vai de ~623 até 823 K, quando o carvão se decompõe rapidamente perdendo de 70 a 80 % dos voláteis totais ("decomposição ativa"), incluindo a quase totalidade dos produtos condensáveis (líquidos); acima dessa temperatura, há devolatilização ("degaseificação secundária") caracterizada por uma eliminação gradativa de H e O, na forma de CO (e CO_2), H_2 (e água), metano e hidrocarbonetos leves, assim como por uma "aromatização" do resíduo sólido. As características do carvão e as condições do tratamento térmico

influenciam fortemente a composição e as características físico-químicas dos produtos resultantes. Nos processos comerciais de carbonização (que serão descritos na Seção 6.2), os líquidos obtidos são constituídos por uma enorme variedade de compostos, e a "situação de ignorância" sobre os mesmos pode ser auferida da percentagem de componentes identificados nas diferentes frações: 90 % para os de ponto de ebulição < 523 K, 70 % para os compreendidos entre 523 e 633 K, 35 % para os que estão entre 633 e 723 K, e 5 % dos que têm > 723 K.

Assim, na primeira etapa há saída de gases ocluídos ou chemi-sorbidos; a segunda é propriamente de devolatilização (inclusive pode ser definida uma "temperatura de decomposição" (Td) característica para cada carvão), com a fragmentação das moléculas maiores e a estabilização dos radicais com H ou entre eles, e é aqui que o resíduo adquire diferenças estruturais com o carvão original (fica altamente "aromatizado"); na terceira etapa, só se formam gases e saem os heteroátomos que até aqui permaneciam nas estruturas moleculares originais, sendo acima de 873 K que há alterações significativas nas propriedades físicas do sólido provocadas pelo crescimento de estruturas grafíticas.

Com relação ao tipo de carvão, a medida que o conteúdo de C (o "rank") aumenta, a T de decomposição tende a aumentar também, assim como a composição petrográfica influi na medida em que a decomposição (ou "reatividade") dos macerais segue a ordem exinita > vitrinita > inertinita.

Com relação às variáveis de operação, o efeito da velocidade de aquecimento é indicado a seguir. Para velocidades baixas (até 10 K/min), aumentos na velocidade de aquecimento produzem aumen-

to na velocidade e na temperatura de decomposição, mas sem modificar a quantidade de voláteis formados (indicada pela análise imediata). Entretanto, se o aquecimento é realizado bem mais rápido (acima de 1.000 K/s), pode ser obtida uma quantidade de voláteis maior que a da análise imediata, e que aumenta quase que linearmente (para um mesmo equipamento) com este parâmetro.

Como explicar este fato? Há duas hipóteses opostas possíveis: a) sob aquecimento rápido aumenta o grau de fragmentação com relação ao lento; b) não aumenta, mas as espécies formadas escapam rapidamente e não há reações secundárias (polimerização, recombinação, etc., responsáveis pela "retenção" de fragmentos no resíduo), como durante o aquecimento lento. Não há evidências conclusivas em favor de um ou do outro mecanismo.

O modelo mais simples para a cinética da pirólise, em forma global, é representado pela equação correspondente a uma reação de primeira ordem:

$$\ln \left(\frac{y^*}{y^* - y} \right) = k(T) t, \quad k = A e^{-E/RT} \quad (5.1)$$

onde y é a quantidade de voláteis que saíram até o tempo t , e y^* é a quantidade de voláteis até $t \rightarrow \infty$; k é a constante de velocidade (expressa na forma de Arrhenius). Este modelo tem implícita a hipótese de que os voláteis "saem tão logo se formam", isto é, o controle da cinética é químico e não há influência da difusão (o que faria com que ocorressem reações secundárias de diversos tipos).

A simplificação deste modelo pode ser observada dos seguintes fatos: a quantidade "total" de voláteis (y^*) não é necessariamente igual à do teste padronizado, assim como é também depen-

dente da temperatura, e os valores calculados por diferentes pesquisadores para os parâmetros cinéticos (E e A) apresentam variações muito grandes (E entre 2 e 50 kcal/mol, e A diferindo em vários ordens de magnitude).

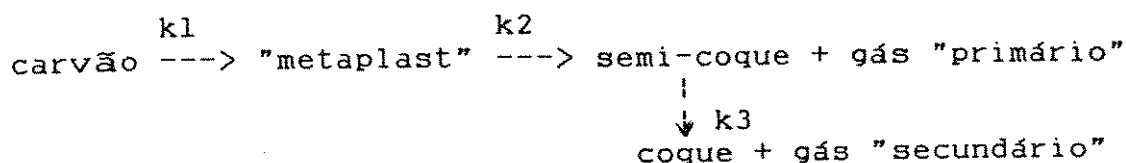
Os modelos de Pitt [58], Anthony-Howard [56] e Suuberg [59] visam superar essas limitações, e consideram a ocorrência de reações independentes e paralelas de primeira ordem. Os dois primeiros são modelos estatísticos que consideram um número infinito de reações, onde todas as constantes de velocidade teriam o mesmo fator pré-exponencial ($A = 1,67 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$, valor característico na teoria do estado de transição), e as energias de ativação obedeceriam a uma distribuição probabilística $f(E)$ a ser determinada experimentalmente junto com A. Enquanto Pitt determina $f(E)$ como a que melhor se ajusta aos dados, Anthony e Howard supõem uma distribuição gaussiana para $f(E)$, sendo os parâmetros da mesma e o conteúdo máximo de voláteis determinados experimentalmente ($\gamma^* = 0,406$, $E = 48,7 \text{ kcal/mol}$, $\sigma = 9,38 \text{ kcal/mol}$), além do fator A ($= 1,07 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$).

Anthony-Howard, ao considerar o efeito de reações secundárias (craqueo, repolimerização, etc.), introduzem a hipótese de espécies voláteis "reativas" e "não reativas", onde as primeiras reagiriam nas superfícies internas dos poros, as segundas escapariam diretamente, com o qual incluem nas equações um coeficiente global de transferência de massa como parâmetro.

O terceiro modelo já considera um número finito de reações e a existência de etapas diferenciadas para a formação das distintas espécies, com base no raciocínio que uma dada espécie pode se formar a partir da quebra de duas ou três ligações diferentes.

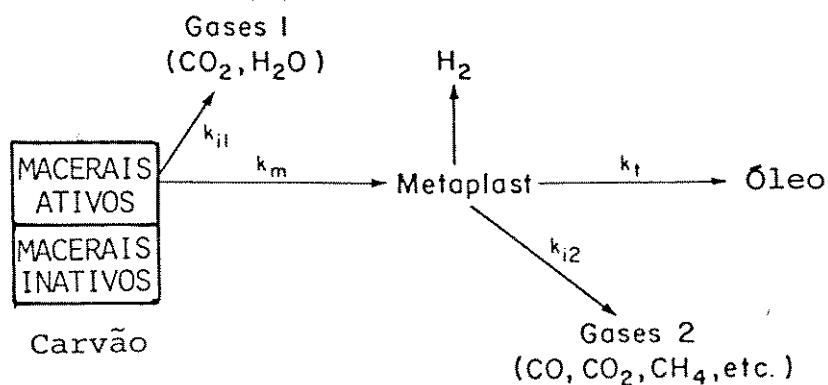
Estes modelos têm sido os mais aplicados, a sua limitação é estarem baseados na hipótese de controle químico do processo, sendo passíveis dos mesmos comentários feitos acima com relação à existência de reações secundárias.

O modelo de Chermin-van Krevelen [55] se baseia no esquema seguinte (sequencial):



Uma outra aproximação ao problema são os modelos "acoplados", através de reações químicas inter-relacionadas ou incluindo transferências de massa.

Assim, o modelo de Unger-Suuberg [49] se baseia no esquema seguinte:



onde os macerais ativos dão gases "primários" e "metaplast", o qual primeiro decompoe (polimeriza) liberando H₂, depois dá os gases "secundários" (que incluem hidrocarbonetos líquidos leves), e por último, os líquidos.

Solomon [60] considera, por outro lado, que o carvão aquecido pode ser imaginado como uma "sopa" na qual alguns ingredientes se evaporam (os voláteis) enquanto parte dela é projetada fora, e

onde as composições da sopa salpicada (o "tar") e a remanescente na sopeira ("char") mudam à medida que evapora, completando o modelo com equações de primeiro ordem para a cinética de "evaporação" de cada componente.

Mais recentemente, Cypres tem proposto [61] o modelo seguinte para a formação de hidrocarbonetos aromáticos a alta T:

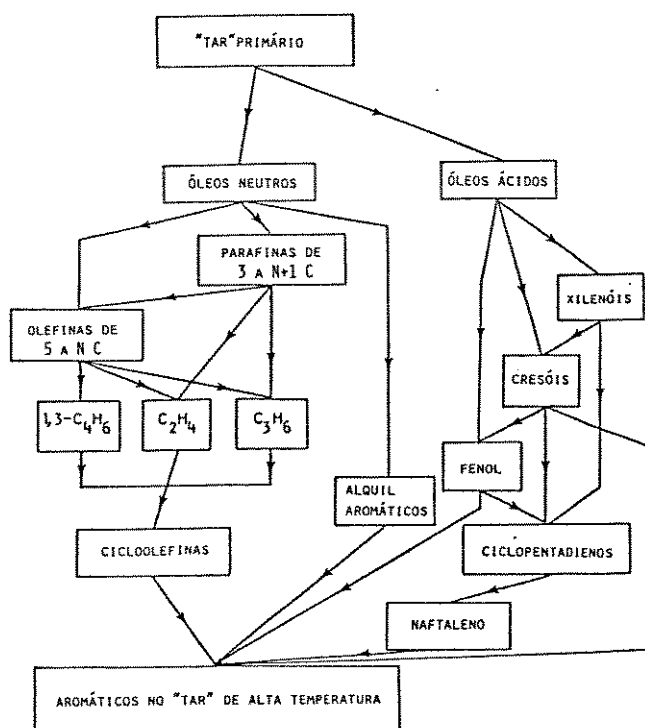


Figura 5.5: Mecanismo de formação de hidrocarbonetos aromáticos a partir do craqueamento de "tars" primários.

* Reações na hidropirólise

A informação fundamental encontra-se nas referências [7, 18-20, 22, 48, 49, 56, 57, 62-67], cuja síntese é apresentada.

As diferenças fundamentais da hidropirólise com relação a pirólise em atmosfera inerte podem ser sintetizadas assim:

- 1) na etapa inicial de devolatilização, o H_2 penetra na partícula reagindo com radicais livres e aumentando a formação de voláteis (pois impede a sua recombinação e condensação);

2) os vapores primários reagem na atmosfera de H_2 formando compostos aromáticos de menor peso molecular (processos de dealkilação e dehidroxilação);

3) o H_2 reage nos sítios ativos do resíduo formando metano. isto é, além da decomposição térmica, acontecem reações de hidrogenação, hidrocraqueamento e gaseificação de componentes reativos.

Um esclarecimento sobre a questão da terminologia: fala-se em "hidropirólise" para processos acima de ~ 873 K e curtos tempos de residência, e de "hidrocarbonização" quando a T é menor que 873 K e os tempos de residência são maiores, sendo predominantes em ambos processos os dois primeiros mecanismos, enquanto que o terceiro mecanismo seria mais importante na "hidrogaseificação".

Os resultados são também afetados, só que mais marcadamente que na pirólise, pelas diferenças entre os equipamentos, os carvões e as técnicas empregadas (a Tabela 4.8 é um exemplo). Além do mais, há efeitos combinados; por exemplo, mudar o tamanho de partícula traz acoplada a mudança na velocidade de aquecimento; ou, quando se trabalha a outras T e P e muda-se a vazão de hidrogênio para manter constante o tempo de residência, há mudança também da relação H/C na alimentação.

Assim, são indicadas tendências gerais cujas manifestações concretas (inclusive a sua não ocorrência) dependem dos fatores indicados:

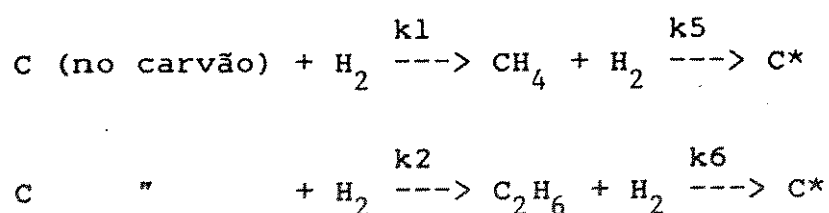
- a) quando T e/ou P aumentam, aumenta a conversão global;
- b) a altas T, há forte conversão em metano;
- c) quando o tempo de residência do sólido aumenta, diminui a quantidade de resíduo;

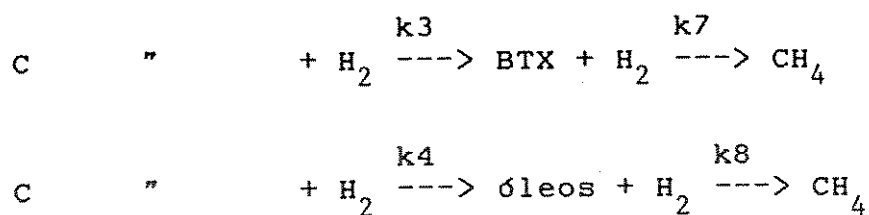
- d) a produção de BTX aumenta com a pressão de hidrogênio, e/ou a velocidade de aquecimento;
- e) a produção de líquidos tem um comportamento que passa por um máximo, dependendo da T, dos tempos de residência e da pressão de hidrogênio;
- f) os líquidos aumentam quando o tempo de residência do sólido diminui, e/ou quando a relação H/C aumenta;
- g) quando a T diminui, aumenta a proporção dos hidrocarbonetos mais pesados;
- h) o craqueamento de hidrocarbonetos mais pesados ("tars") em BTX aumenta com o tempo de residência.

Ainda que não em forma rigorosa, a ordem de saída das espécies voláteis foi indicada: água quimicamente ligada, CO, CO₂, hidrocarbonetos ("tars"), C₂H₆, CH₄, H₂, diferenciando diversas etapas: entre 450-550 oC há formação dos óxidos de carbono e de água; até 900 oC é a formação de gases e do "tar"; acima de 900 oC, a degaseificação do resíduo e a formação de metano e H₂.

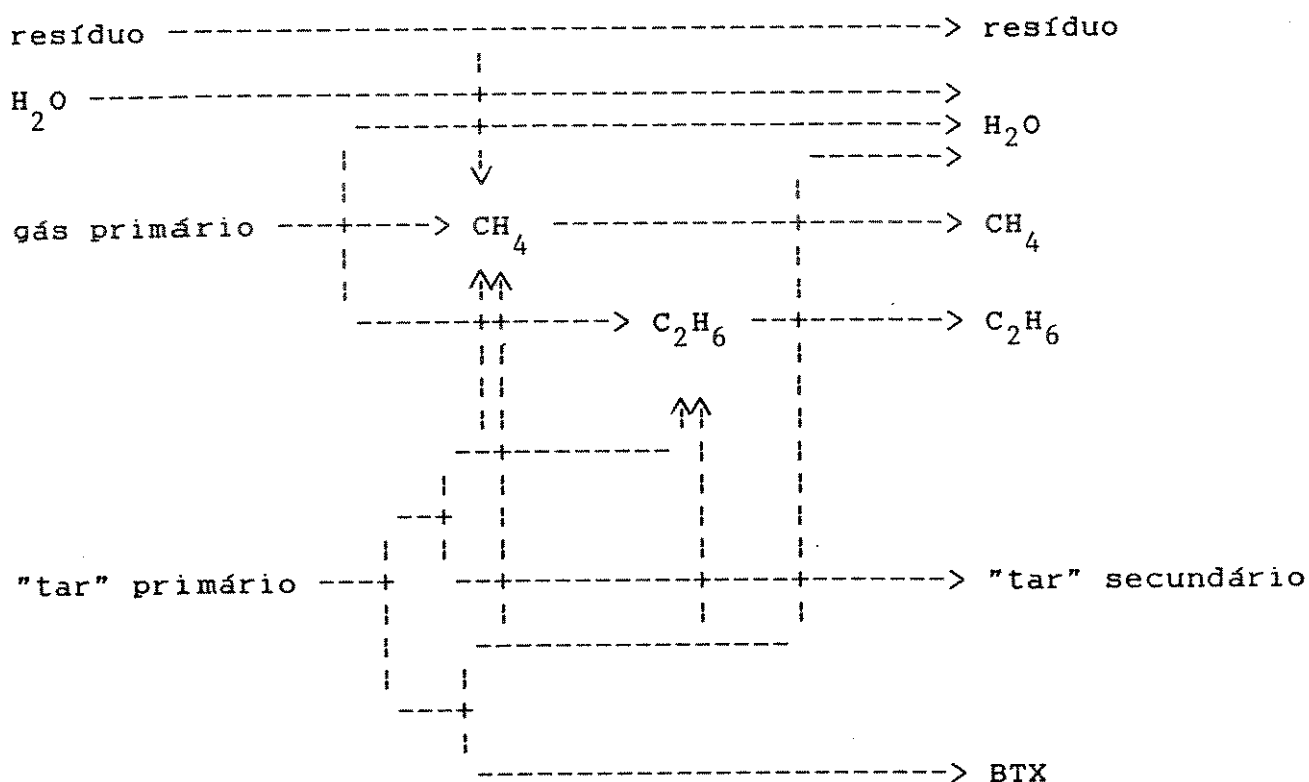
Em consequência, os modelos cinéticos são elaborados para determinadas condições experimentais, limitando as expressões obtidas à velocidade global de devolatilização, ou à formação de metano (e alguns também de etano).

Dois são particularmente interessantes. O de Steinberg e colaboradores [20] que considera oito reações (C*: carbono não reativo):





e o de Fynes e colaboradores [22] cujo esquema geral é o seguinte:



Em forma geral é indicado:

- o hidrogênio reage com o carvão mais rápido que com o resíduo,
- as reações acontecem em segundos,
- não está claro que espécies reagem com o hidrogênio,
- a competição entre os processos de transferência de massa, reações secundárias e hidrogenação não é bem compreendida.

Capítulo 6

ASPECTOS TECNOLÓGICOS

"Pois bem, a observação da estreita associação entre a ciência e as mudanças na técnica não é suficiente para explicar a origem e desenvolvimento da ciência; é necessário também conhecer os fatores sociais determinantes dessas transformações. A relação inversa entre os fatores técnicos e a sociedade é inteiramente óbvia. O nível técnico da produção numa época impõe um limite às formas possíveis de organização social. (...) Porém, as transformações na técnica não são determinados em forma simplista pela organização social. Seria um grande exagero supor que a humanidade tem agido, no passado, como uma unidade intelectual, tratando de utilizar sempre os meios existentes para fornecer o melhor para todos os homens e procurando os melhores meios de ampliar o domínio humano sobre a natureza. De fato, durante a maior parte da história os avanços na técnica têm surgido, principalmente, pelo estímulo da vantagem imediata que ofereciam à indivíduos ou a determinadas classes sociais, muito frequentemente em detrimento de outras e, às vezes para sua destruição (como na guerra, uma fonte perene de invenções). A forma da sociedade depende, em último grau, das relações estabelecidas entre os homens na produção e distribuição dos bens produzidos (...). Estas relações de produção, dependentes dos meios de produção, são as que colocam a necessidade de transformar esses meios, e é assim que a ciência é impulsionada".

JOHN D. BERNAL, "La ciencia en la historia", Universidad Nacional Autónoma de Méjico, 1959.

A UNICAMP, FINEP, CNPq, CAPES, MCT, pela sua compreensão da grande importância social das atividades científico-tecnológicas, concretizada no suporte financeiro e político-institucional às mesmas.

CAPÍTULO 6

ASPECTOS TECNOLÓGICOS

6.1- MATERIAIS & ENERGIA

No Capítulo 5 foi visto que o constituinte básico dos carvões minerais é o carbono. Entretanto, o elemento químico carbono (do latim: carbone, "carvão") pode ser considerado, em termos quantitativos, pouco mais que um "traço" no planeta Terra: aproximadamente 0,04 % da massa total. Ele é relativamente mais abundante na zona da crosta terrestre (~1 %, profundidade até 16 km), encontrando-se na natureza como diamante, grafite, carvões minerais, hidrocarbonetos (petróleo e gás natural), substâncias orgânicas, carbonatos, anidrido carbônico [38].

Mais ainda, só uma pequena fração dos átomos se encontra em formas químicas suscetíveis de serem oxidadas, liberando energia, tendo sido denominado "carbono dinâmico" em virtude dessa característica [40]. Entretanto, sem carbono a vida não teria sido possível, o que ilustra a importância qualitativa deste elemento e a fascinante amplitude dos estudos sobre as suas formas de combinação química; é bom fazer um exercício de imaginação e ver que sem C não haveria nem folhas nem árvores, nem animais, nem carvão ou petróleo...!

As fontes de carbono que o homem encontra não são muitas: matérias animais (graxas, óleos) e vegetais (carboidratos, óleos), carbonatos, carvão, petróleo, gás natural, e a Figura 6.1 ilustra (em forma simplificada) o ciclo do carbono na natureza, isto é, as diferentes formas de combinação química a que dá lugar; em particular, a atividade produtiva da espécie humana

interfere ativamente (entre outras) na etapa de combustão, diminuindo a quantidade de combustíveis fósseis e aumentando a quantidade de CO_2 na atmosfera (o chamado "efeito estufa").

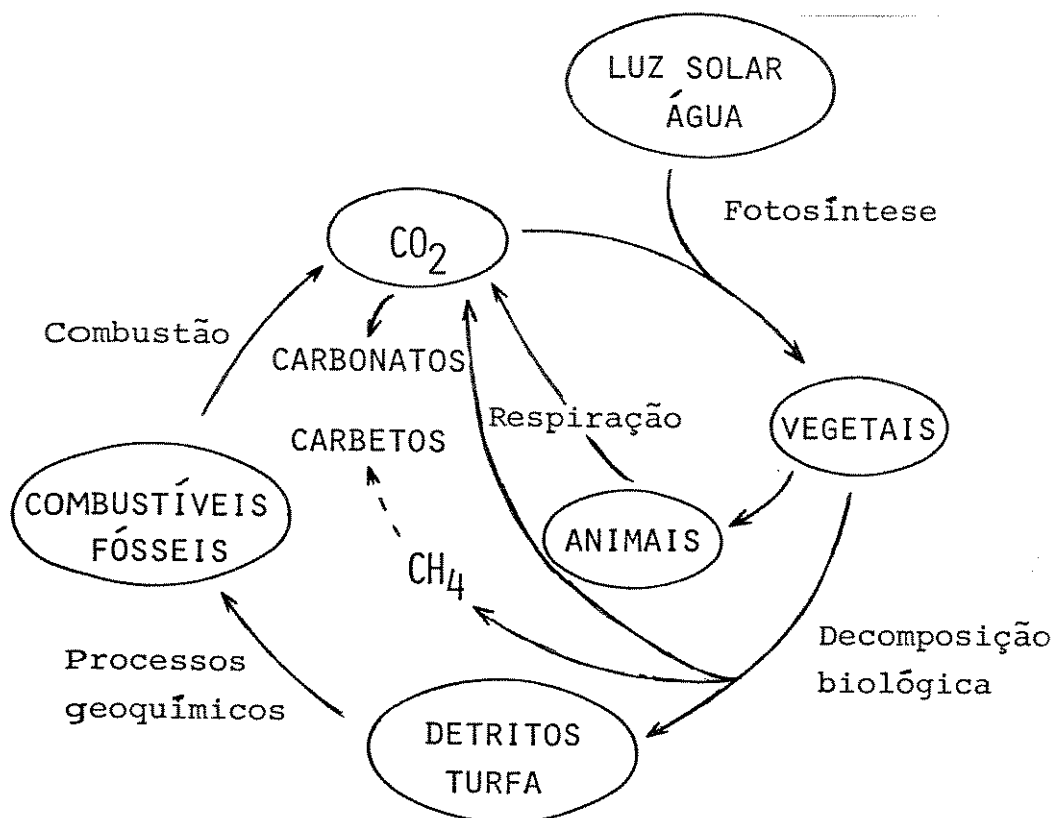


Figura 6.1: Ciclo do carbono.

O fluxo de energia (do grego: "enérgeia", propriedade de um sistema que lhe permite realizar trabalho) que "alimenta" a Terra vem fundamentalmente da radiação solar, com quantidades muito menores originadas do interior do planeta nas formas nuclear, gravitacional e térmica. A Figura 6.2 ilustra estes fluxos [78], onde está indicada a importância relativa de cada um deles, em particular, quão pequena ($\sim 0,2\%$) é a fração captada pelos organismos vivos [79] e transformada, através do fenômeno da fotossíntese, em energia química armazenada nos compostos sinte-

tizados (celulose, ácidos graxos, proteínas, vitaminas, etc.) já que uma planta transforma [80] da ordem de 3 % da energia solar que incide sobre ela; o homem realiza a transformação dessa energia química em outras formas de energia aproveitáveis (térmica, mecânica) através da oxidação desses materiais, os quais recebem por isso o nome de combustíveis fósseis.

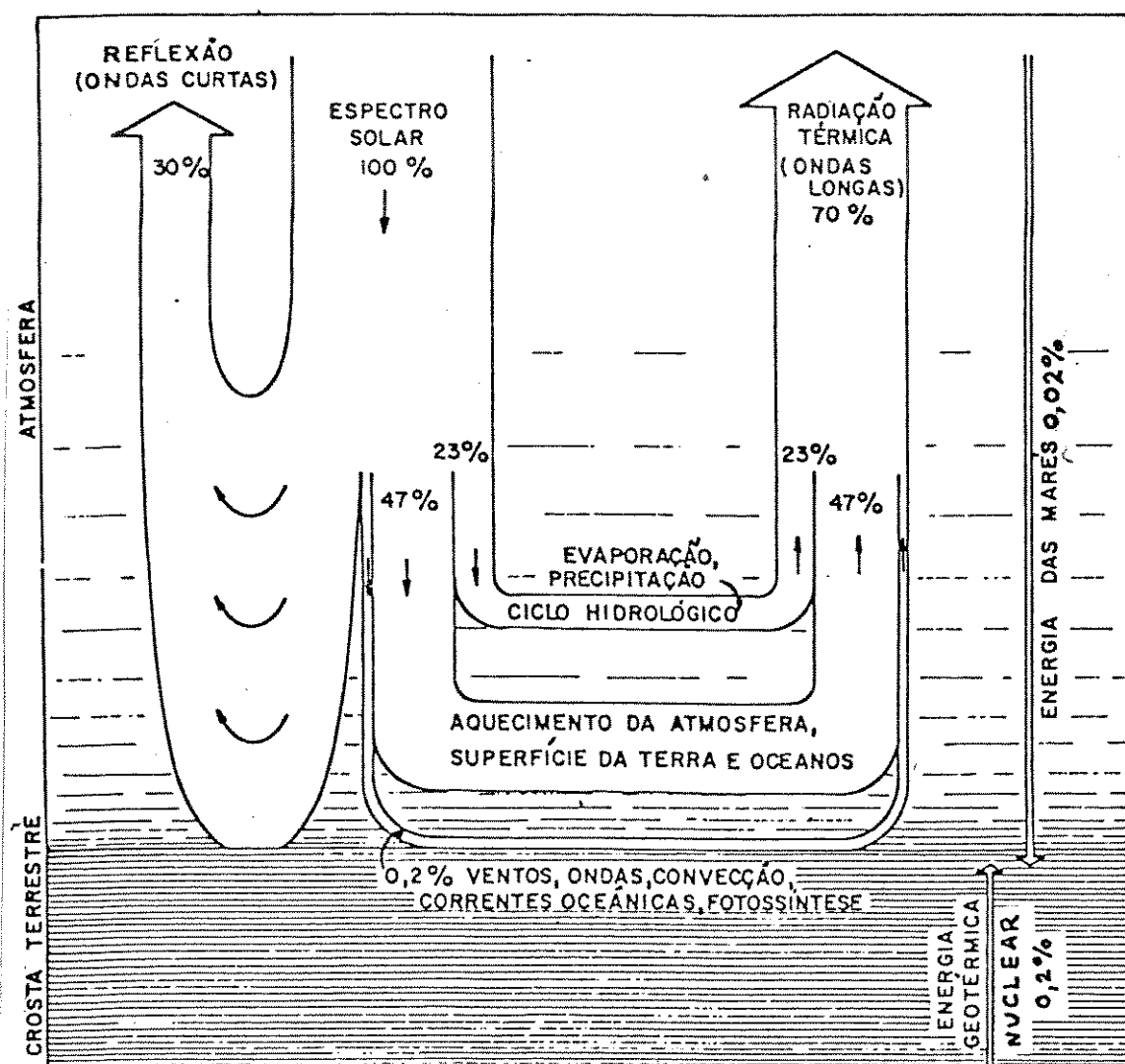
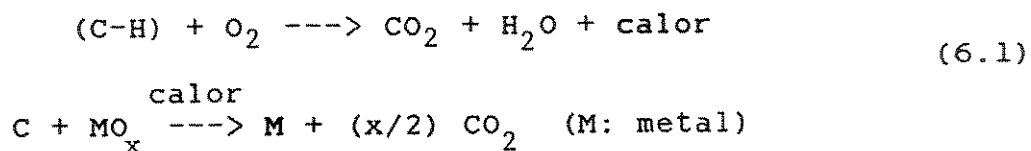


Figura 6.2: Fluxos de energia.

A importância do papel dos combustíveis fósseis no desenvolvimento histórico do homem deve-se, então, às duas reações químicas fundamentais:



isto é, na primeira reação (combustão) o importante é a obtenção de calor, enquanto que na segunda (metalurgia) o importante é a liberação do metal do óxido pela utilização desse calor.

Assim, pode-se dizer que "no início era o fogo", isto é, a partir de um determinado momento a espécie humana dominou a técnica do fogo, usando-a para afugentar as feras, para se aquecer e para cozinhar alimentos, sendo a madeira o primeiro combustível empregado. A partir daí, as inovações foram se sucedendo e a Figura 6.3 faz uma síntese do caminho tecnológico percorrido com as diversas fontes de energia até agora utilizadas.

É interessante observar que a estrutura da indústria em fins do século passado estava composta, basicamente, pela fabricação de: sabão, vidro, tecidos de algodão, papel, explosivos e as tarefas agrícolas, o que exigia um determinado "cardápio" de insumos energéticos e matérias primas; assim, a Figura 6.4 ilustra o perfil da indústria química em um país tão avançado como o era a Inglaterra em 1875 [82].

Nota-se o papel importante do carvão mineral, não só como energético mas também como fonte de insumos químicos, ao ponto de ter deslocado a lenha no bojo da Revolução Industrial, supremacia que perdeu neste século.

			aquecimento
	Lenha --> Fogo		cocção
			proteção
	Tração animal		
	Força humana (escravos)		
	Navegação a vela		Grécia
	Moinhos d'água		
Século XI	Rodas d'água (Inglaterra)		
"	XII	Moinhos de vento (Holanda)	
"	XIV	Alto forno a carvão vegetal (Fe fundido)	
XVI - XVII	Carvão mineral (Inglaterra)		
1769	Máquina de vapor (Watt)		
	Alto forno a coque		Revolução
	Aço (em lugar de Fe fundido)		Industrial
até meados	Iluminação com óleo de animais (baleia)		
século XIX			
após "	"	"	gás de carvão
1831	Primeiro gerador elétrico (Faraday)		
1832	Turbina hidráulica		
1876	Turbina a vapor		
fins XIX	Motor de combustão interna (Diesel)		
Século XX	Eletricidade		
	Petróleo (substitui o carvão mineral)		
	Motores (elétrico, explosão, turbinas) que substituem a máquina de vapor		
após a	Polímeros		
II Guerra	Energia nuclear		
Mundial	"Novas" fontes (solar, geotérmica, ..)		

Figura 6.3: Caminho tecnológico da energia.

O Século XX apresenta uma nova estrutura energética e de materiais, baseada no petróleo (e mais tarde no gás natural também) e na eletricidade, apresentando novas máquinas energéticas (motores), com o desenvolvimento de novos processos de fabricação e organização da produção, e gerando novos materiais (polí-

meros, li gas).

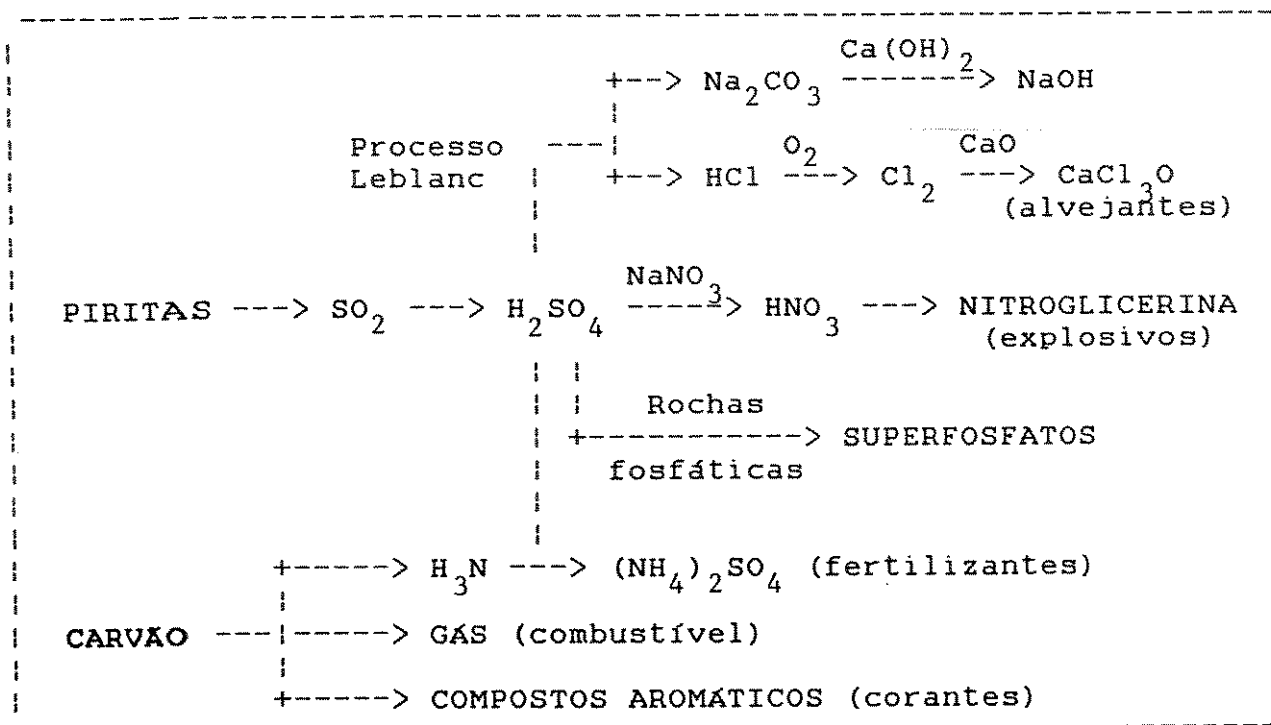


Figura 6.4: Inglaterra em 1875.

A indústria química atual é bastante diversificada [83], tanto nas suas fontes de insumos primários quanto nos produtos finais oferecidos (da ordem de 8.500 hoje), e em decorrência de mudanças na sua base material nesta segunda metade do século, transformou-se no setor da indústria de crescimento mais rápido; assim, o carvão mineral, as matérias alimentícias e vegetais cederam o lugar para o petróleo e o gás natural como fontes dos compostos químicos básicos [84], a maioria dos quais é usada como insumo na fabricação dos produtos "vendáveis" (poucos são os compostos químicos vendidos diretamente ao consumidor final).

No caso particular dos compostos orgânicos (a indústria química orgânica), as rotas tradicionais de obtenção eram, antes da II Guerra Mundial, as que estão indicadas na Figura 6.5, na

qual foi colocado em destaque o carvão mineral, e depois da II GM, "o petróleo toma conta de tudo", fato exemplificado nos valores seguintes: a contribuição do carvão mineral, dos carboidratos e do petróleo à produção de "organic chemicals" na Grã Bretanha [85] passou, respectivamente, de 59,4 - 31,7 - 8,9 % em 1949, para 46,9 - 6,2 - 46,9 % em 1959, e para 18,1 - 0,6 - 81,3 % em 1968; é interessante observar que, hoje, entre as 50 principais empresas mundiais nos países capitalistas, 16 são da indústria petrolífera, 11 são da indústria automobilística e 5 da indústria química, onde só as do petróleo concentraram quase 50 % das vendas em 1986 [86].

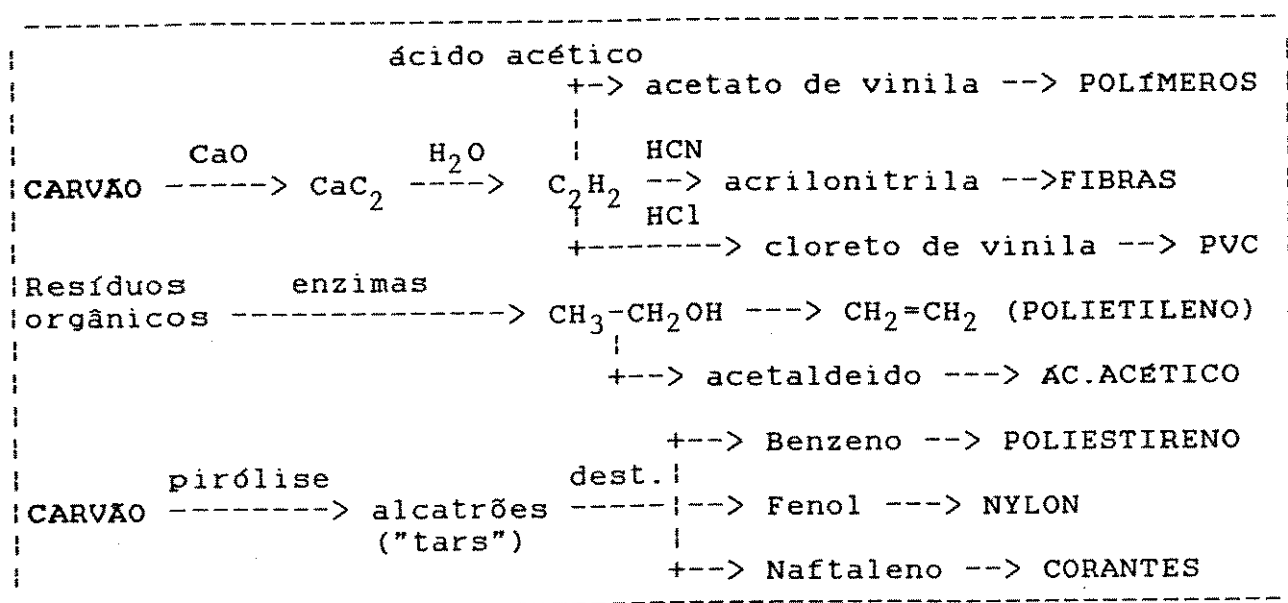


Figura 6.5: Rotas aos orgânicos antes da II Guerra Mundial.

Os insumos orgânicos mais importantes (do ponto de vista do consumo) são, pela ordem: etileno, propileno, benzeno, tolueno, xilenos, butadieno e metano, que no final da década passada ocuparam, respectivamente, os lugares 5, 13, 14, 17, 22 e 31 entre os 50 mais vendidos no mundo. É interessante notar a ques-

tão dos "indicadores econômicos": nos países industrializados o indicador mais significativo do estado geral da indústria é a produção de etileno e não mais (como no passado) a de ácido sulfúrico, ainda que este continue sendo o "chemical" de maior produção no mundo, enquanto que nos países "em desenvolvimento" o indicador é a produção de ácido sulfúrico, pois a sua indústria petroquímica (o setor mais "moderno") é incipiente; nos países mais pobres, nem há produção significativa de ácido sulfúrico.

Historicamente, então, houve uma forte inter-relação entre energia e materiais químicos, hoje mais estreita na medida em que o petróleo é, ao mesmo tempo, a principal fonte dos dois, sendo que também é um recurso natural não renovável, motivos pelos quais as controvérsias sobre a data do seu esgotamento continuam acesas. A Figura 6.6 ilustra os traços predominantes da situação atual no mundo. É importante lembrar que, embora não apareça na figura, a água tem outros usos além do energético, como bebida, irrigação, navegação, etc., assim como também as biomassas são fornecedoras de alimentos e matérias estruturais, além da energia e dos insumos químicos.

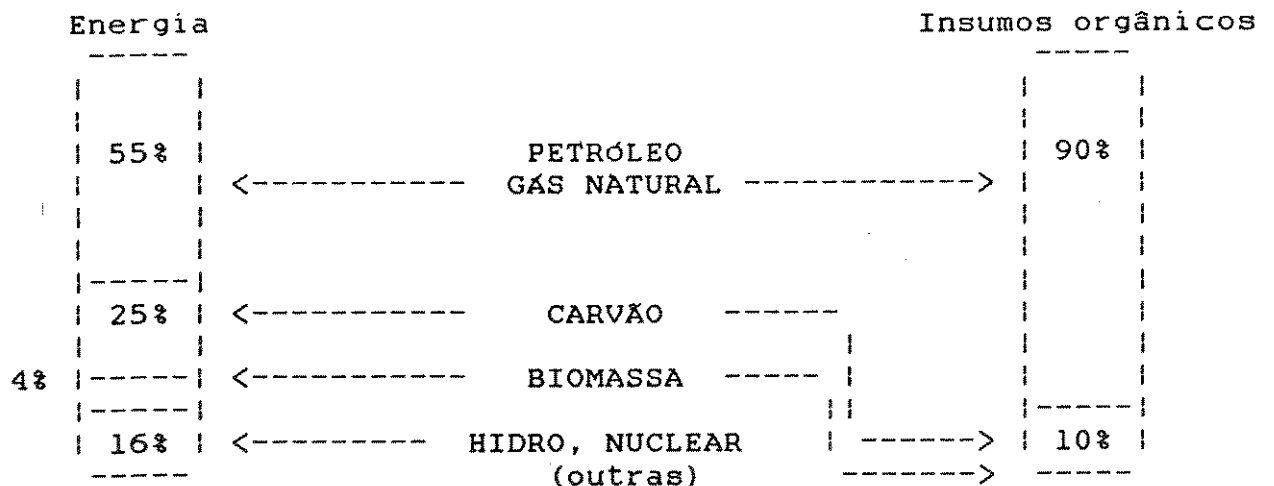


Figura 6.6: Inter-relação energia-materiais.

Como resumo da situação energética mundial, são apresentadas a Tabela 6.2 e a Figura 6.7, indicando o papel das diferentes fontes energéticas no consumo mundial (que em 1980 alcançou a 10 TW [87]), e qual é o quadro das reservas energéticas conhecidas hoje.

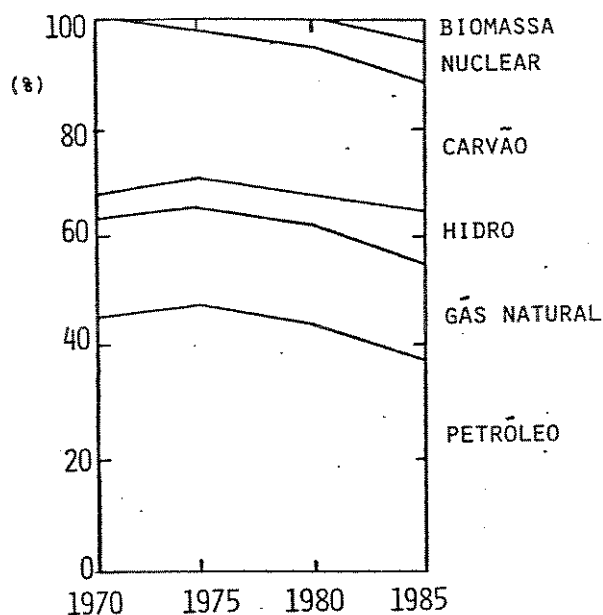


Figura 6.7: Estrutura do consumo mundial.

No caso particular do carvão, a distribuição geográfica das reservas (1985) está indicada na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Reservas de carvão economicamente recuperáveis.
(em mil milhões t)

	BETUMINOSO E ANTRACITO	SUB-BETUMINOSO E LINHITO	
Canadá	2	4	
EUA	125	132	
América Latina	3	2	
CEE	43	56	
Europa Oriental	30	49	
URSS	109	132	
China	99	-	
África	59	-	
Ásia	15	3	
Austrália	15	3	
	500	381	Total: 881

Tabela 6.2: Reservas energéticas mundiais.

NÃO RENOVÁVEIS		ANO DA ESTIMATIVA
Petróleo	110.084 milhões m ³	1985 World Oil
Gás natural	96.627 . 10 ⁹ m ³	1985 "
óleo de xisto	3.340.170 milhões barris	1978 U.S.G.Survey [68]
	2.235.000 "	" Nações Unidas [68]
Nuclear (1)	2.441 (2)	1984 U.S.-DOE [68]
	1.443 (3)	
	3.884 mil t U ₃ O ₈	
	"geológicas" "mineráveis"	
Carvão mineral	6.936.020	487.699
linhito	6.539.809	394.039
(x 10 ⁶ t)	13.475.829	881.738
		1982 Oil&Gas J. [68]
betuminoso + antracito		420
sub- " + linhito		459
		879.10 ⁹ t
		1985 [68]
Turfa (4)	89.821	energética
	126.991	agrícola
	216.812 t/ano	
		1981 UNESCO [68]
	0,3.10 ¹² t	1984? [88]
RENOVÁVEIS		
Solar	1,05.10 ⁹ TWh/ano (5)	1984 [89]
	1,59 " (6)	1971 [90]
Biomassa	6,9.10 ¹⁷ kcal/ano	1986 [91]
Ventos (7)	2.10 ⁴ TWh/ano	1984 [89]
Marés	2,6.10 ⁴ "	1971 [90]

- (1) custo de produção até 50 US\$/libra U₃O₈
(2) razoavelmente asseguradas
(3) estimadas adicionais
(4) com 40 % de umidade e camadas acima de 30 cm de espessura
(5) considerando EUA, URSS, China, Brasil, Austrália, Índia, Canadá
(6) considerando o total da superfície terrestre
(7) considerando a camada de 100 m acima da superfície

6.2- COMBUSTÍVEIS E/OU "CHEMICALS" A PARTIR DE CARVÕES MINERAIS

Ao longo do tempo, então, diversas tecnologias têm surgido para a utilização dos carvões minerais, assim como diferentes objetivos têm sido colocados como metas desses desenvolvimentos (coque, energia, gás de carvão, corantes, etc.) [1-8].

A tendência tem sido a de substituir o uso direto do carvão pela conversão do mesmo em combustíveis líquidos e/ou gasosos, ou em compostos químicos de maior valor agregado, dentro das limitações impostas pela preservação do meio ambiente (uma questão mais recente embora crescente) e pela realização eficiente e econômica desses objetivos.

Já foi indicado no Capítulo 1 que os diferentes processos de conversão de carvões minerais, assim como de outras biomassas sólidas, se baseiam na destruição das complexas estruturas macromoleculares desses materiais a fim de obter moléculas orgânicas mais simples; em forma rigorosa, a combustão não poderia ser considerada um processo de "conversão" desde que a destruição da matéria orgânica (produzindo água e anidrido carbônico) tem por objetivo o aproveitamento direto da energia térmica resultante da reação de oxidação e não a formação de novos materiais energéticos ou produtos químicos.

A característica mais importante, e que é comum a todos os processos (exceto a combustão), é a necessidade de aumentar a relação atômica H/C nos compostos líquidos e/ou gasosos procurados, com referência à relação atômica H/C no material original, tal como pode ser apreciado do gráfico ilustrativo da Figura 6.8.

A reação química básica é a quebra termicamente ativada de ligações C-C, e em menor medida de ligações C-H, C-O, C-S e C-N,

formando radicais que são estabilizados por reação entre eles, com o meio circundante ou com as próprias moléculas do carvão.

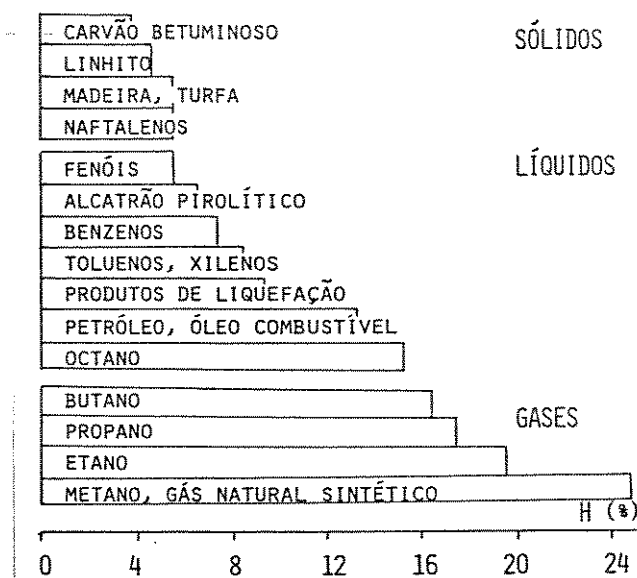


Figura 6.8: Conteúdo de H para diferentes combustíveis.

As tecnologias para a obtenção de combustíveis e/ou "organic chemicals" a partir dos carvões minerais podem ser agrupadas em três grandes categorias, segundo a forma em que essas reações acontecem: a) em uma atmosfera gasosa inerte (pirólise) ou de hidrogênio (hidropirólise); b) hidrogenando o carvão "molhado" em um óleo contendo um catalisador (hidrogenação catalítica); extraíndo o carvão com um solvente hidrogenado ou não hidrogenado, em atmosfera de hidrogênio, ou com um solvente em estado supercrítico; c) oxidação parcial em uma atmosfera gasosa de água e oxigênio (gaseificação), e posterior síntese catalítica. As duas primeiras procuram chegar ao objetivo degradando com intensidade variada as macromoléculas do carvão em unidades menores, enquanto que a última as destrói completamente para depois, a partir daí, "montar" as moléculas desejadas; daí a terminologia relativa que

se encontra, de "direta" e "indireta" (a gaseificação), aplicadas ao objetivo comum de "liquefazer" o carvão; alguns consideram a extração com solventes como uma quarta categoria separada.

Pirólise	direta (carbonização)	
	hidropirólise	
	Hidrogenação direta catalítica	
Liquefação	Extração	não hidrogenados
	por solventes	hidrogenados
		em estado supercrítico
Gaseificação		

PIRÓLISE

Trata-se, então, de uma degradação termicamente ativada com o objetivo de obter um sólido "mais limpo" que o carvão, onde este é aquecido até uma temperatura suficiente para formar gás, água e um líquido orgânico (o "tar"), e sobrando o resíduo carbonáceo, que é o produto principal do processo.

Por sua vez, a carbonização pode ser feita a "baixa temperatura" (LT: "low temperature carbonization", $T < 1073$ K) ou a "alta temperatura" (HT: "high temperature carbonization", $T > 1073$ K).

No início dos anos 60 foram apontados 41 processos de carbonização em retorta, e 15 processos em leito fluidizado ou de fluxo. Nas três últimas décadas, não houve avanços significativos na tecnologia das retortas, enquanto foram feitos desenvolvimentos nas outras duas e apareceu uma área nova, a hidropirólise; a razão fundamental tem sido os menores preços dos derivados do petróleo, além da característica dos processos de retorta que são tecnologicamente difíceis de levar até a escala de produção

necessária para ser competitiva nos níveis de hoje.

Baixa temperatura

A carbonização a baixa temperatura é "uma arte antiga" [92], orientada inicialmente para produzir um combustível sólido "limpo" para uso doméstico e/ou um gás para iluminação nas cidades, tendo adquirido depois importância os líquidos produzidos.

As características gerais dos processos de retorta são indicados a seguir:

Carvão: linhito, sub-betuminoso, betuminoso de alto volátil

Reator (retorta): vertical e horizontal, em batch e contínuo, aquecimento direto e indireto, rotatório e estacionário

Temperatura: 773 - 973 K

Duração ciclo: 2 a 20 horas

Produto principal: combustíveis sólidos ("chars") domésticos e industriais, briquetes ovais ou esféricos para metalurgia

Subprodutos: óleos combustíveis, combustíveis para motores

Rendimento: ~ 75 % sólido
23 - 15 % gás combustível (6 - 28 MJ/m³)
7 - 10 % líquidos

Escala de processamento: 8 até 800 t de carvão/dia

Pertencem a esta categoria: as retortas Brennstoff Technik, Krupp-Lurgi, Lurgi-Spulgas e Koppers na R.F. de Alemanha, a retorta Parker e os processos Phurnacite e Rexco na Grã-Bretanha, as retortas Shimomura, Wanishi e Mimura no Japão, os processos Disco, Hayes e Parry nos EUA.

Nestes processos, o determinante é a obtenção de um sólido de boa qualidade, sendo os líquidos e o gás pouco mais do que um "subproduto" do processo. Os reatores de leito fluidizado e de fluxo têm sido desenvolvidos com o objetivo de aumentar o rendimento de líquidos, através do aumento da velocidade de aquecimento e da diminuição do tempo de residência. Os processos mais desenvolvidos destas categorias são [94]: FMC (Food Machinery Corporation), COED (Char Oil Energy Development), Clean Coke, Occidental, Lurgi-Ruhrigas, Consolidation Coal, CSIRO (Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization), e os rendimentos encontrados estão na faixa de 40 - 60 % de coque metalúrgico e 10 - 30 % de óleos.

Alta temperatura

Basicamente desenvolvida para fabricar coque para a siderurgia (outros usos, como na fabricação de eletrodos ou de carbeto de cálcio, são importantes ainda que minoritários), por carbonização a 1173-1373 K, é usada em larga escala sendo um dos suportes da produção mundial de aço [93].

As primeiras patentes são de 1589, sendo no século XVIII que teve grande impulso na Grã-Bretanha (para substituir o carvão vegetal); inicialmente os fornos eram semelhantes aos usados hoje na área rural para fabricar carvão vegetal, onde o calor provinha da queima de uma parte do próprio carvão, sendo introduzidas no início deste século as câmaras horizontais estreitas com aquecimento externo ("slot ovens") onde o carvão é carregado por cima e descarregado lateralmente após um ciclo de aproximadamente 15 horas, tecnologia que se mantém até hoje. O controle do processo é feito não pelas variáveis operacionais e sim pelo manejo da

matéria prima, em particular, a preparação de misturas ("blends") de diferentes carvões antes da carbonização. Os rendimentos estão na faixa de 70 - 80 % de coque e 2,5 - 5 % de alcatrão, sendo separados e comercializados uns 60 produtos diferentes a partir do alcatrão (no qual foram identificados até há pouco uns 450 compostos), assim como é recuperado o hidrogênio contido (como componente majoritário) no gás de saída.

As tecnologias dos fornos de coqueificação usados em larga escala pertencem às companhias Didier Engineering GmbH, Koppers Company, Inc. (U.S.), Krupp-Koppers GmbH, Dr. C. Otto, Carl Still, Nippon Kokan, Nippon Steel, Giprokoks, Koksprojekt. Na questão da destilação do alcatrão, a tendência histórica tem sido a de se concentrar esta atividade em umas poucas grandes destilarias, e os rendimentos típicos são indicados a seguir:

	% sobre o alcatrão seco

óleo leve (p.eb. < 453 K)	0,5 - 1,0
óleo carbólico (453 - 478 K)	3 - 4
óleo naftênico (473 - 503 K)	10 - 12 (90 % do naftaleno)
óleo de lavado (513 - 603 K)	6 - 8
óleo antracênico (523 - 623 K)	20 - 25
piche (resíduo da destilação)	53 - 58

Hidropirólise

Neste caso o hidrogênio gasoso participa na estabilização dos radicais formados, provocando um aumento das quantidades de hidrocarbonetos gasosos e de aromáticos leves (BTX). Os processos mais significativos são: Coalcon (Union Carbide), CS-RST (Cities Service), COGAS, Garrett, Schroeder, Riser Cracking (IGT), e Flash Hydrolyrolysis (FHP) a nível de planta piloto no INIEX (Institut National des Industries Extractives) na Bélgica e no Bergabau-Forschung na Alemanha, além de alguns desenvolvimentos a

escala de laboratório (a UNICAMP entre eles). A temperatura está entre 973 e 1273 K, a pressão de hidrogênio vai de 3 a 15 MPa e o tempo de residência é da ordem de segundos; a conversão global vai de 50 a 65 % com uma fração de BTX na ordem de 5 a 10 %, e as escalas vão de 1 kg/h até 24 t/dia de carvão [94, 95]. A tecnologia está em desenvolvimento e não foi otimizada ainda, portanto não sendo utilizada comercialmente.

LIQUEFAÇÃO [94, 96-98]

O objetivo desta categoria de tecnologias é a obtenção de líquidos (semelhantes ao petróleo e/ou algumas das frações dele), onde por "líquidos" entendia-se até os anos 60 "tudo aquilo que é solúvel em benzeno", conceito que foi depois mudando sucessivamente para solúveis em cresol, tetrahydrofurano, quinolina e piridina, com diferente capacidade de extração. Isto é, a conversão na liquefação é definida como:

$$\% \text{ conversão} = 100 \frac{\text{carvão(luc)} - \text{resíduo insolúvel(luc)}}{\text{carvão(luc)}} \quad (6.2)$$

Hidrogenação catalítica

Desenvolvida pela primeira vez na Alemanha (Bergius, 1910) e amplamente usada durante a II Guerra Mundial para fabricar gasolinas, consiste na hidrogenação de carvão misturado com óleo e impregnado com um catalisador, sendo depois separados e hidrogenados cataliticamente os líquidos produzidos.

São condições típicas: temperatura de 673-773 K, pressão de 14-30 MPa de hidrogênio (inicialmente, até de 70 MPa), rendimentos em óleos leves da ordem de 50 % e de óleos pesados de 40 %; são usados como catalisadores Fe (como sulfeto ou óxido), Mb

(como molibdato de amônia), W, Zn, Co, Ni, também suportados sobre alumina, e as escalas vão desde as de laboratório e as unidades de desenvolvimento de processo (UDP) de 4 - 500 kg/dia, até as plantas piloto de 0,25 - 200 t/dia. Há diversos processos já testados a escala de planta piloto, e comercial até, só que desativados atualmente, sendo o H-Coal o mais importante, com duas plantas piloto de 200 e 550 t/dia recentemente operadas e um projeto (suspense) para uma planta comercial de 20.000 t/dia.

Nele, uma lama ("slurry") de carvão com óleo reage com hidrogênio enquanto passa através de um leito catalítico "em ebulição" de molibdato de cobalto suportado sobre alumina, a 728 K e 17,5 MPa, experimentando uma conversão em óleos leves e pesados e hidrocarbonetos gasosos maior que 90 %; o hidrogênio consumido é gerado gaseificando o resíduo da destilação a vácuo. Pertencem a esta categoria: Synthoil, CCL (Catalytic Coal Liquefaction), Kohleol, CFFC (Clean Fuels From Coals) e mais outros 20 processos.

Extração por solventes hidrogenados

Teve início em 1938 com o processo Pott-Broche, operando até 1944 uma planta de 125 t/dia. O processo mais representativo desta categoria é o EDS (Exxon Donor Solvent).

O carvão é misturado com um óleo de destilação hidrogenado em um reator de dissolução, a uma temperatura de 693-738 K e sob uma pressão de hidrogênio de 10-14 MPa, havendo transferência de H do solvente ao carvão e re-hidrogenação parcial do solvente. Após a separação do sólido residual, os líquidos são destilados e a fração que contém o solvente é hidrogenada cataliticamente e volta ao reator; o hidrogênio é gerado gaseificando o resíduo da

destilação. Os rendimentos encontrados: 13 % para a fração C_1-C_4 , 22 % de naftas, e 26 % de destilados médios e pesados. Outros processos: CSF (Consolidation Synthetic Fuels), CRE-Liquid Solvent Extraction, Sumitomo STC.

Extração por solvente não hidrogenado

O processo SRC (Solvent Refined Coal) é típico. O carvão pulverizado é "enlameado" com um solvente, pressurizado a 12 MPa de hidrogênio e aquecido a 723 K, sendo mantido durante 40 minutos em um reator de digestão; depois de separar os gases, o solvente é separado do produto por destilação e reciclado, e o produto obtido solidifica ao ser resfriado a temperatura ambiente. A operação de duas plantas piloto, de 5,4 e 45 t/dia respectivamente, mostrou uma conversão total de 93 %, sendo 63 % do carvão refinado (o produto SRC), 6 % os gases C_1-C_4 , 16 % os líquidos destilados e o restante água, óxidos de carbono e sulfeto de hidrogênio. Outros processos: Clean Coke, COSTEAM.

Extração por solvente em estado supercrítico

Colocando o carvão em contato com um gás pressurizado, a pressão de vapor do sólido aumenta com a densidade do gás sendo possível transferir para a fase vapor compostos que de outra forma não seriam voláteis, aproveitando o fato de que a densidade é máxima à temperatura crítica.

O National Coal Board da Inglaterra começou a desenvolver este processo em 1965; o estágio atingido foi o de uma unidade de desenvolvimento de processo (UDP) de 90 kg/dia, na qual é usado como solvente tolueno a 623-723 K e 20 MPa de pressão para extrair o carvão, recuperando os extratos ("que precipitam") na hora de despressurizar a mistura gasosa em um outro recipiente,

obtendo rendimentos de até 35 % sobre carvão betuminoso; esses extratos passam a um segundo estágio em que são hidrogenados e destilados.

GASEIFICAÇÃO [7, 99-101]

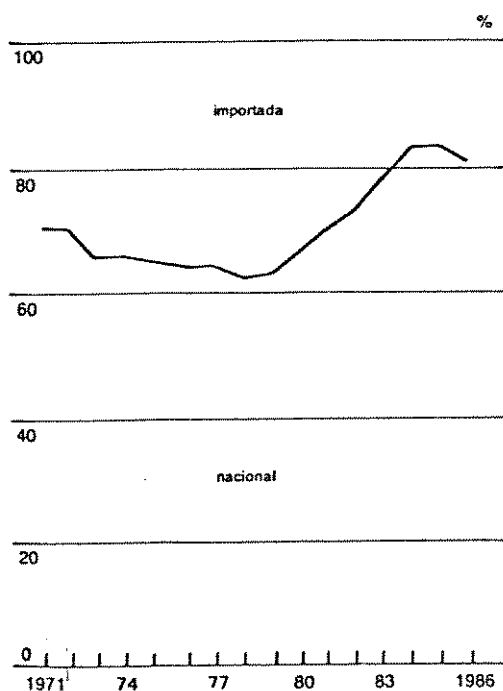
A matéria orgânica do carvão é completamente destruída por oxidação parcial a 1173-1373 K, produzindo uma mistura gasosa de hidrogênio e monóxido de carbono com quantidades menores de anidrido carbônico e metano, que pode ser usada como gás combustível ou como gás de síntese para obter hidrocarbonetos mais pesados através da síntese de Fischer-Tropsch.

O primeiro processo foi devido a Siemens em 1870, onde o carvão era gaseificado com misturas ar/vapor d'água para gerar um gás combustível, e em 1936 foi introduzido o processo Lurgi onde a gaseificação é feita com misturas oxigênio/vapor d'água, obtendo-se um gás com 50 % de hidrogênio, 35 % de CO e 15 % de metano. Outros gaseificadores: Winkler, Koppers-Totzek, Wellman, HYGAS, Bi-Gas, CO₂ Acceptor, Synthane. África do Sul utiliza esta técnica (produzindo, segundo estimativas, a um valor aproximado de US\$ 50/barril de óleo equivalente).

6.3- RADIOGRAFIA DO BRASIL: O MODELO ENERGÉTICO E A PRODUÇÃO DE INSUMOS QUÍMICOS

O Brasil é um país com uma estrutura produtiva industrial-agrária, sendo a oitava economia do mundo capitalista em termos de PIB (Produto Interno Bruto), que em 1985 foi de US\$ 188,25 bilhões (e de 352 bi em 1988), dos quais 33 % corresponderam à indústria, 13 % à agricultura e 54 % aos serviços [102]. Possui grandes recursos naturais, minerais e energéticos, e a sua es-

estrutura industrial tem semelhanças, na sua parte mais dinâmica, com a dos países capitalistas desenvolvidos - sendo o seu ramo principal o da indústria de transformação: químicas e do petróleo (46%), bens alimentares (12%), meios de transporte (10%) e metalurgia (8%) as mais importantes - produzindo automóveis, máquinas ferramentas, eletrodomésticos, aviões, armamentos, etc., embora a política de "substituição de importações" adotada tenha gerado grandes desequilíbrios regionais e uma maior dependência de tecnologias e insumos importados. Aliás, acaba de ser anunciada (maio de 1988) uma "Nova Política Industrial" que pretende modificar essa política de substituição e implementar o modelo das "zonas de processamento de exportação" (ZPEs).



Na questão energética, o Brasil é dependente das importações de vários dos energéticos, o item "combustíveis" constituiu 53 % das importações em 1985; a Figura 6.9 [103] demonstra essa questão para o total das fontes primárias, sendo os responsáveis por essa dependência o petróleo e o carvão metálico.

Figura 6.9: Dependência externa.

A situação é bastante complexa porque, no balanço global das fontes secundárias, a produção supera o consumo e apesar disso há importações, configurando situações diferenciadas para cada um

deles: enquanto há exportação de óleo combustível, de gasolina, de querosene e de álcool, há importação de GLP, de diesel, de eletricidade e (em pequena quantidade) de coque, com duas situações curiosas devidas a situações específicas e acordos internacionais: a importação de eletricidade apesar da produção superar o consumo, e a do diesel que hoje se apresenta como o gargalo entre os combustíveis líquidos, sendo que a produção supera ligeiramente o consumo e que há uma exportação ligeiramente superior à importação do mesmo (?), sendo considerado como responsável pelo atual esquema de refino das destilarias que produzem excedentes de gasolina, óleo combustível e querosene no anseio de "suprir as necessidades de óleo diesel do sistema produtivo".

Quanto ao setor da indústria química no Brasil, em 1984 teve um faturamento de 12 - 13 bilhões de US\$ (o mercado mundial foi nesse ano da ordem de 450 - 500 bilhões de US\$), e em 1985 eram 513 empresas [104] no setor "indústria química e farmacêutica"): laminados, pneus, detergentes, resinas, embalagens, tintas, remédios, fibras sintéticas, etc.

Os insumos orgânicos básicos para a indústria química são obtidos do petróleo ("petroquímica"), do carvão ("carboquímica") e do álcool ("alcoólquímica"); a produção de ácido sulfúrico, e as indústrias de cloro-álcalis e de compostos nitrogenados completam o "cardápio" de insumos químicos básicos.

A petroquímica tem o peso decisivo, em forma semelhante à situação mundial; o petróleo é fonte das olefinas e de hidrocarbonetos aromáticos (BTX), enquanto que o gás natural fornece olefinas, metanol e amônia (via metano). Os produtos petroquimi-

cos básicos estão indicados na Tabela 6.3 [105].

Tabela 6.3: Produtos básicos petroquímicos (1985).
(em toneladas)

Etileno	1.215.304
Amônia	1.149.486
Propileno	738.969
Benzeno	500.604
Resíduos arom.	277.999
Xilenos mixtos	210.442
Butadieno	203.871
Tolueno	177.318
Metanol	144.360
p-Xileno	94.095
o-Xileno	78.698
Solvente C ₉	62.535

	4.864.633

A carboquímica é um "derivado" da indústria do aço, já que o objetivo principal da carbonização é a produção de coque siderúrgico, sendo secundária a recuperação de produtos a partir do "gás de coqueria" formado no processo; embora pouco expressiva em termos quantitativos, ela é importante em vários setores: piche para a produção de eletrodos, naftaleno, antraceno para produção de antraquinona, etc. Em particular, a carboquímica está fortemente inter-relacionada com a "química fina" (fármacos, defensivos agrícolas, corantes e aditivos), setor que em 1984 teve um faturamento de 3 - 4 bilhões de US\$ e que a nível mundial movimentou 140 - 170 bilhões de US\$ (aproximadamente 1/3 da indústria química como um todo).

A alcoolquímica fornece também - via aldeído, anidrido e ácido acéticos - uma ampla variedade de insumos intermediários e de produtos finais para a indústria química e em geral. É interessante notar o seguinte papel do álcool no Brasil: enquanto nos EUA e na Europa o etileno (o principal insumo petroquímico) e

seus derivados são obtidos pelo craqueamento catalítico da nafta ou do gás natural (sendo daí obtido o etanol), no Brasil o etileno pode ser obtido do etanol produzido a partir de biomassa renovável (cana-de-açúcar). Em 1987 as 11 empresas em operação consumiram 415.758 litros de álcool para produzir 11 compostos diferentes (os principais: etileno, acetato de etila, aldeído acético e éter dietílico).

Com relação aos recursos e reservas energéticas inventariadas indicados no Balanço Energético Nacional (BEN), os dados têm sido calculados, a partir das reservas de cada energético, para fazer a comparação em termos de kJ, e a Tabela 6.4 indica esses resultados, separando as fontes nas duas categorias de "não renováveis" (ou fósseis) e "renováveis", acrescentando os valores hipotéticos da capacidade de geração elétrica e da potência firme instalada possíveis em função do estado atual das tecnologias de conversão (supondo que fossem convertidas em eletricidade).

Qual o significado desta tabela?. Os valores expressos em kJ seriam o limite da energia térmica liberada para cada fonte (assumindo que as reservas de hoje fossem queimadas completamente!), sendo porisso um máximo teórico; o rendimento final (isto é, a energia útil "na ponta do consumo") deve levar em consideração os correspondentes rendimentos, assim como também questões tecnológicas ou econômicas como o preço do barril de petróleo, a eficiência das centrais termoelétricas a carvão ou nuclear, a distância existente entre os pontos de geração hidroelétrica e os de consumo, o estágio atual de desenvolvimento e os custos da tecnologia de conversão fotovoltaica, etc. Assim, os valores das

Tabela 6.4: Potencial energético teórico máximo.
(recursos e reservas inventariadas)

FONTES	ENERGIA TÉRMICA		OFERTA DE ELETRICIDADE (TWh/ano)	POTENCIA INSTALADA (MWe)
	10^{14} kJ	%		
Petróleo (1)	147,0	1,9	61,22	9.960
Gás natural (2)	39,4	0,5	25,5	3.234
Xisto (3)	104,7	1,3	38,76	6.321
Carvão (4)	6058,7	76,8	126,2	16.949
Turfa (5)	69,5	0,9	11,58	1.888
Nuclear (6)	1467,5	18,6	17,6	2.511
Geotérmica	?	?		
	7886,8	100,0		
Hidráulica (7)			932,9	213.000
Lenha (8)	$63,4 \cdot 10^{14}$ kJ/ano		528	86.100
Solar (9)	$837,4 \cdot 10^{14}$ kJ/ano		2327	265.601
Biomassas (10)	?		(100 ?)	
Outras (11)	?			

- (1) considerando que todo o petróleo fosse queimado em centrais termoelétricas com 30 % de rendimento e um fator de carga 0,7 durante 20 anos,
- (2) considerando que fosse queimado em centrais termoelétricas com 70 % de rendimento e fator de carga 0,9 durante 30 anos,
- (3) considerando que fosse queimado em centrais termoelétricas com 40 % de rendimento e fator de carga 0,7 durante 30 anos,
- (4) considerando 4.400 kcal/kg e uma recuperação de 25 % de carvão "vapor", e centrais termoelétricas operando com 30 % de eficiência durante 100 anos, e um fator de carga de 0,85;
- (5) considerando 3.400 kcal/kg, idem 30 % com um fator 0,7 durante 50 anos,
- (6) considerando reatores de fissão LWR de 1000 MWe consumindo 4.000 t $U_{3,8}$ durante os 30 anos de operação, operando com 30 % de eficiência e um fator de carga de 0,8; há disponíveis ainda 1,27 milhões de toneladas de óxido de tório;
- (7) considerando um fator de carga de 0,5;
- (8) considerando 20 milhões de Ha (~ 2,4 % da superfície do país) de terras impróprias para agricultura, com rendimentos de 30 t/Ha.ano; um poder calorífico de 2.525 kcal/kg e centrais termoelétricas com eficiências de 30 % e um fator de carga de 0,7;
- (9) considerando 0,5 % da superfície do país (42.500 km²) e uma insolação "útil" determinada experimentalmente [106], da energia solar incidente nas capitais brasileiras, de 1,5 kWh/m².dia, com uma eficiência de 10 % na conversão fotovoltaica;
- (10) bagaço, resíduos orgânicos, etc.;
- (11) ventos, marés, etc.

duas últimas colunas foram calculados usando um "modelo" para cada fonte: 100 anos de uso das reservas de carvão (220 milhões de t/ano de carvão vapor); 10 % de eficiência na conversão fotovoltaica; centrais nucleoeletricas LWR de 1.000 MWe cada uma, etc., e supondo que esse valor da potência já estivesse instalado hoje.

Entretanto, qual é a situação no aspecto do consumo?. A Figura 6.10 ilustra a evolução da estrutura do consumo de energia do Brasil nesses últimos 15 anos, calculados em base tEP (se os valores fossem expressos em base kJ aumentariam o papel do petróleo (para 42,8 %) e da biomassa (36,6 %), diminuindo o papel da hidroeletricidade (11 %)).

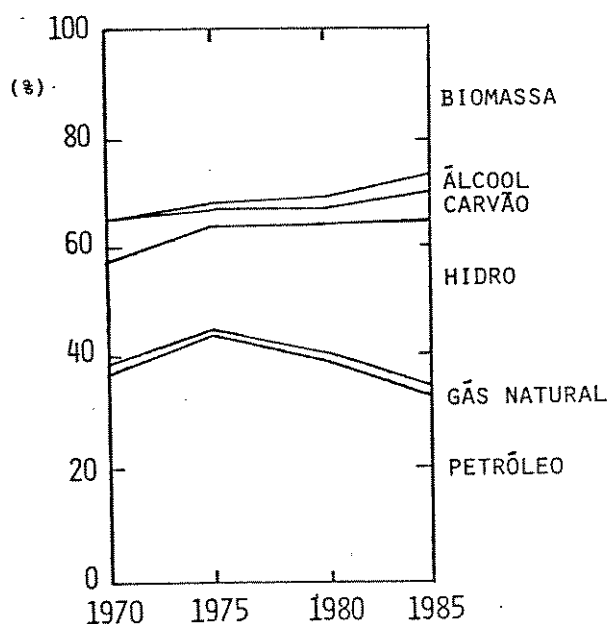


Figura 6.10: Estrutura do consumo (em base tEP).

Vários comentários podem ser feitos a partir da comparação dessa figura com a Figura 6.7:

- a) ressalta o predomínio, a nível mundial, do petróleo e do gás natural (quase 60 %), e o papel do carvão como segunda fonte

energética,

- b) as contribuições pequenas, a nível mundial, da hidroeletricidade e, menor ainda, da biomassa, enquanto que a energia nuclear tem um papel quase comparável com a hidroeletricidade,
- c) a situação bastante diferente do Brasil, onde a única semelhança com o perfil mundial estaria na contribuição percentual do petróleo. A hidroeletricidade e a biomassa parecem ser tão importantes como o petróleo, enquanto que o carvão tem uma importância muito menor e o papel do gás natural é quase que desprezível; não há contribuição da energia nuclear e aparece, entre as biomassas, o álcool como energético (com quase 5 %), inexistente a nível mundial.

Do balanço oficial, então, a estrutura de consumo no ano de 1986 revelou os seguintes traços essenciais (em base TEP):

- a) petróleo: 31,9% destina-se para óleo diesel (usado fundamentalmente para o transporte rodoviário e ferroviário); 15,4% para óleo combustível (usado fundamentalmente - 10,4% - na indústria); 11,5% para a gasolina (transporte rodoviário); 7,4% GLP (uso residencial); 7,9% para nafta (uso petroquímico); 4,3% para querosene (transporte aéreo),
- b) o gás natural é consumido como matéria prima química (21,6%), no setor energético (35,4%), e no setor industrial (43%, fundamentalmente "química"),
- c) o consumo de eletricidade (mais de 90% de origem hídrica) se divide assim: industrial (56,6%), residencial, comercial e público (37,5%),
- d) o carvão vapor tem um consumo industrial (55,5%) e para ge-

- ração de eletricidade (41,6%),
- e) a lenha tem um consumo residencial (58,9%), agropecuário (17,3%) e industrial (23%),
- f) o carvão vegetal é consumido no setor industrial (91,5%) fundamentalmente na fabricação de ferro gusa e aço,
- g) o álcool é usado no transporte automotor (93,6%),
- h) o bagaço de cana tem usos: energético (38,7%), industrial (32,6% no setor de alimentos e bebidas), e não energético (28,6%) como material estrutural, etc.

O consumo de energia do país em 1986 foi, então, correspondente a cerca de 0,20 TW (lembrar que em 1980 o consumo mundial foi de 10 TW), o que dá um valor "per capita" de 124.342 kJ/hab.dia (29.700 kcal/hab.dia), ou um consumo médio de 1,44 kW/hab, quando em 1976 era [78, 107] de 1 kW/hab.

6.4- A SITUAÇÃO DO CARVÃO NACIONAL

No caso do Brasil, então, o carvão mineral constitui mais de 60 % das reservas energéticas do país e contribui com menos de 6 % na oferta interna de energia.

* Reservas, produção e distribuição

As jazidas brasileiras já foram indicadas no Capítulo 5. Considerando camadas de carvão com espessura entre 0,5 e 1 m, são definidas como reservas "medidas" as compreendidas dentro de um círculo (que tem como centro os furos de sondagem) de raio= 400m, a partir daí e até 1.200 m são consideradas reservas "indicadas", fora desse raio e até 4.800 m as reservas são "inferidas"; com isso o quadro das reservas brasileiras de carvão mineral, em dezembro de 1987, era o seguinte [103]:

	milhões t
reservas medidas e indicadas	10.222
" inferidas e estimadas	22.206
	<u>32.428</u>

das quais 26.555 milhões de t corresponderiam ao carvão vapor e estimando em 5.873 milhões de t as do carvão metalúrgico; é importante salientar que os valores indicados são as reservas geológicas "in situ", enquanto que as "economicamente recuperáveis" são menores devido a perdas na mineração, manuseio, etc.; no ano de 1983, por exemplo, foram mineradas 20,3 milhões de t das quais obtiveram-se 5,5 milhões t de carvão vapor, 1,25 milhões t de carvão metalúrgico e 13,55 milhões t de rejeitos. As maiores reservas (~ 90 % do total) estão no Rio Grande do Sul que produz carvão energético.

A prospeção é realizada pelo Departamento Nacional da Produção Mineral (DNPM) e pela Companhia de Pesquisa de Recursos Minerais (CPRM), órgãos oficiais [108-110], e a Figura 6.11 ilustra a evolução histórica das reservas brasileiras de carvão mineral em função dos trabalhos de prospeção realizados.

A mineração é feita por 19 empresas particulares (14 em SC, 3 no RS e 2 no PR) em 60 minas, as quais são de diferentes tipos [111]: "a céu aberto", "de encosta", "de subsolo". O maior estado produtor de carvão é Santa Catarina (~ 80 % da produção nacional), produzindo o carvão metalúrgico e o energético (~ 15 % do total) como subproduto, enquanto o Paraná produz o restante (~ 5 %) do carvão energético.

A distribuição do carvão é feita pela companhia estatal CAEEB (Companhia Auxiliar de Empresas Elétricas Brasileiras),

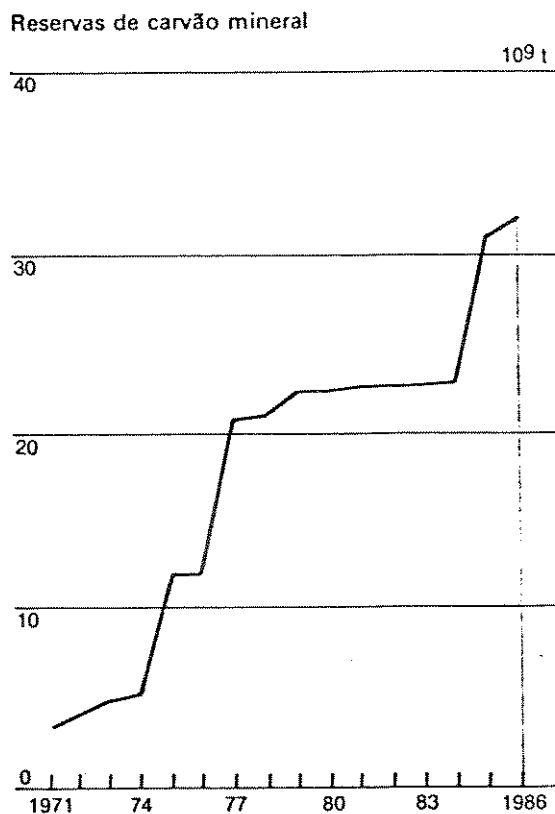


Figura 6.11: Reservas de carvão mineral.

transportando-o por ferrovias ou hidrovias [110] -complementando com caminhões de grande porte "nas pontas" (abaixo de 200 km)- até os diversos entrepostos: Butiá, Charqueadas, Porto Alegre e Rio Grande (no RS), Tubarão (SC), Antonina (PR), Sorocaba e Santos (SP), Rio de Janeiro (RJ), Vitória (ES), Matozinhos (MG), onde é vendido a preços uniformes em todo o país estabelecidos pelo Conselho Nacional do Petróleo (CNP) [112] em função das diferentes qualidades (situação que pode mudar após a nova Constituição).

* Balanco e consumo

A Tabela 6.5 ilustra a situação para o ano de 1986, e a Figura 6.12 as tendências no consumo e produção nos últimos anos.

Tabela 6.5: Balanço do carvão mineral como energia primária (1986).

	C.VAPOR		C.METALÚRGICO		COQUE
	(mil t)	(mil tEP)	(mil t)	(mil tEP)	(mil tEP)
Produção	6.061	2.441	1.330	838	-
Importação	-	-	8.442	6.188	63
Consumo total	7.067	2.931(1)	9.682	6.955(2)	4.847(3)
Eletricidade		1.252(4)	-	-	-
Industrial		1.672(5)	-	-	4.847(6)
Transportes		7(7)	-	-	-

- (1) correspondente a 1,7 % do consumo total de fontes primárias;
 (2) correspondente a 3,9 % do consumo total de fontes primárias, tendo sido consumido nas coquearias;
 (3) correspondente a 4.948 mil tEP produzidas nas coquearias;
 (4) inclui 1 mil tEP consumidas em usinas de gaseificação;
 (5) assim distribuídos: 1.142 cimento (39 % do total), 169 química (5,8 %), 127 papel e celulose (4,3 %), 107 alimentos e bebidas (3,7 %), 32 ferro gusa e aço, 29 mineração/pelotização, 29 cerâmica, 5 têxtil, 32 outros usos industriais.
 (6) assim distribuídos: 4.716 ferro gusa e aço (97,3 %), 30 mineração/pelotização, 12 não ferrosos, 89 outros usos industriais.
 (7) ferroviário.

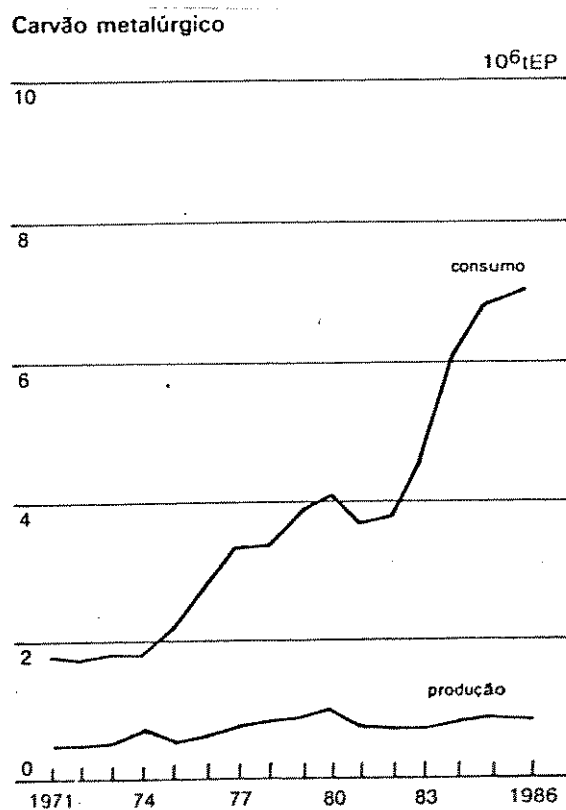
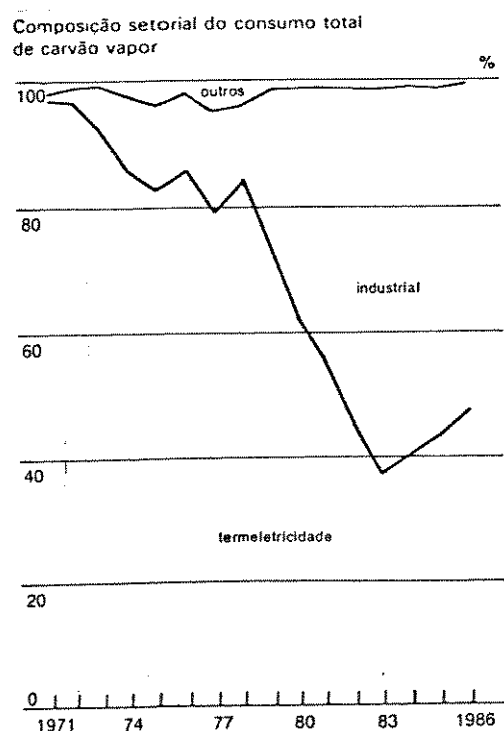


Figura 6.12: Consumo e produção de carvão mineral.

É interessante lembrar que, no início dos anos 80 era prevista uma escala de produção de 27 milhões de toneladas de carvão mineral em 1985, meta que a Versão II do Modelo Energético Brasileiro do ano 1981 (MEB 81/Versão II) abaixou para 16,8 milhões de t de carvão vapor e 2,9 milhões de t de carvão metalúrgico [112].

No caso do carvão metalúrgico, fica clara a dependência da importação (aproximadamente 87 % do consumido em 1986 teve essa origem), e pode-se obter a conversão global em coque (para o ano de 1986) a partir dos valores de produção e consumo indicados na tabela e do coeficiente de conversão adotado de 0,676 tEP/t para o coque, o que dá um rendimento global (em massa) de 74 % para a transformação do carvão metalúrgico em coque.

* Usos finais

Observa-se que na questão da utilização dos carvões, a do carvão vapor se dá através da sua queima (a quantidade gaseificada é desprezível), seja na geração termoelétrica, seja na geração de calor (substituindo o óleo combustível) para a indústria cimenteira ou em geral, enquanto que na fabricação do coque metalúrgico há recuperação de produtos químicos (alcatrão, ben-zol, etc.) a partir dos voláteis formados no processo de carboni-zação. Quinze anos atrás, eram listados [113] por ordem de impor-tância os seguintes usos dos carvões nacionais: altos fornos, fundições, forjarias, moinha de coque (como revestimento na in-dústria de Al), termoelétricas, redução direta (por gaseifi-cação), produção de gás, produtos carboquímicos, rejeito piritoso (para fabricar ácido sulfúrico), cinza (na construção civil), combustível de locomotivas, na fabricação de borrachas, combustí-veis líquidos (possibilidade considerada em teoria).

O Conselho Nacional do Petróleo (CNP) regulamentou pela Portaria 440/82 o tipo de carvões energéticos comercializáveis no país, e a Tabela 6.6 indica as suas características e os principais setores onde são utilizados.

Tabela 6.6: Carvões energéticos brasileiros.

TIPO	CE- 6.000	5.900	5.200	4.700	4.500	4.200	3.700	3.300	3.100
Poder calorífico mínimo (kcal/kg)	5.700	5.900	5.200	4.700	4.500	4.200	3.700	3.150	2.930
Granulometria (mm)	35	50	25	50	25	75	25	500	75
Umidade (%)	18	20	10	19	12	17	19	14	17
Cinza máximo (%)	25	22	35	35	42	40	47	54	57
Enxofre máximo (%)	5	2,5	2,5	2,5	4	2	2	1,2	2
Estado produtor	PR	RS	SC	RS	SC/PR	RS	RS	RS	RS
SETORES									
Termoelétricas	x				x	x		x	x
Cimento	x	x	x	x				x	
Siderurgia			x	x	x	x			
Têxtil	x		x		x				
Cerâmica	x		x	x	x				x
Alimentos	x		x	x	x	x		x	x
Fumo			x	x	x	x			
Petroquímica							x		

Em particular, é interessante analisar o setor carboquímico, já que ele é próximo do objetivo desta Tese. O Brasil conta com uma produção de aço bruto e ferro-gusa da ordem de 24 milhões de toneladas anuais (sexto produtor mundial), das quais 2/3 são obtidas em processos que usam coque mineral (são 5 empresas), e 1/3 são obtidas na base do carvão vegetal produzido de eucalipto (são 3 empresas: Acesita, Companhia Belgo-Mineira e Manesmann).

As cinco empresas estatais, que formam o sistema SIDERBRÁS são, por ordem de implantação: Companhia Siderúrgica Nacional (CSN) desde 1946 no Rio de Janeiro (Volta Redonda), USIMINAS desde 1963 em Minas Gerais (Ipatinga), Companhia Siderúrgica Paulista (COSIPA) desde 1965 em São Paulo (Cubatão), Companhia Siderúrgica de Tubarão (CST) desde 1983 no Espírito Santo (Vitó-

ria) e AÇOMINAS desde 1985 em Minas Gerais (Conselheiro Lafaiete).

Na fabricação do coque são recuperados diversos produtos condensáveis do gás que sai da coqueria, operação que dá lugar ao "licor amoniacal", ao "gás de coqueria" e ao "alcatrão de hulha bruto" - são comercializados da ordem de 20 produtos diferentes [114]- tendo sido produzidas 317.885 toneladas de alcatrão nas 5 siderúrgicas em 1987 (o que dá um rendimento de ~ 3 % com relação ao carvão processado); há um excedente de alcatrão, previsto em 114.473 toneladas em 1988, e o principal problema é que o preço interno (150 - 170 US\$/t) é mais alto que o do mercado internacional (90 - 100 US\$/t).

Do licor é retirada a amônia, do gás é condensado o "benzol bruto" que pode ser destilado para obter benzeno, tolueno e xilenos de diferentes graus, e o alcatrão é destilado para obter diversas frações e produtos comerciais: "alcatrão", "piche", "óleo desinfetante", "óleo creosoto", "óleo antracênico", "naftaleno", "antraceno". A CST não tem destilaria e há duas destilarias de alcatrão privadas (Asfaltos Vitória, em Valinhos-SP, e Carboderivados em Vitória-ES) que processam esse alcatrão. A COSIPA parou (em meados de 1988) a sua destilaria e está queimando alcatrão em lugar de comprar óleo combustível.

O principal produto da destilação é o piche - em 1987 foram produzidas 97.000 toneladas - onde 80 % é destinado à produção de eletrodos para a indústria de alumínio; também há importação de piche (37.000 toneladas em 1987). O principal problema é o preço interno (300 - 330 US\$/t) maior que o preço internacional (200 - 220 US\$/t).

O óleo creosoto é utilizado (90 %) para impermeabilizar madeiras, estando prevista uma oferta de 32.360 toneladas para 1988.

Em resumo, a situação da carboquímica é "marginal" no sentido que o fundamental é a produção do coque e que as quantidades de líquidos são pequenas, e por isso ela trabalha "na folga" da petroquímica: quando os preços internacionais dos derivados de petróleo estão baixos, as refinarias de petróleo injetam os seus produtos no polo petroquímico à sua volta e não sobra "espaço" para os produtos carboquímicos, e quando os preços estão altos então as refinarias exportam e aí entram os carboquímicos com os seus produtos; além disso, há o problema (político mais do que técnico) da competitividade dos preços. É interessante observar que na URSS a carboquímica é quantitativamente mais importante que a petroquímica, devido aos grandes volumes de coque produzidos para a siderurgia [115].

O futuro da carboquímica, segundo foi colocado no I Encontro de Carboquímica realizado em agosto de 1988 em Vitória (ES), seria partir para novos desenvolvimentos tecnológicos que "afinassem" a faixa dos produtos obtidos (chegando até compostos puros), visando o setor da química fina (onde os produtos têm um alto valor agregado, atingindo preços acima dos 4 - 20 US\$/kg) e retomando, em certo sentido, o papel que o carvão já teve como fornecedor de insumos químicos.

* **Tecnologias**
- - - - -

As razões deste quadro de situação na utilização dos carvões nacionais são de diversas ordens: econômica, tecnológica, financeira, política, sócio-cultural, sendo variável a importância que

cada uma tem no conjunto da política energética no país.

No aspecto tecnológico e científico é claro que o fato do alto conteúdo de minerais aliado ao baixo poder coqueificante da maioria dos carvões nacionais colocou um condicionante muito forte à sua utilização, desde que as tecnologias de uso foram importadas na sua maioria, o que quer dizer que foram desenvolvidas e otimizadas para materiais diferentes e para operar em outros contextos tecno-culturais.

O estágio das várias tecnologias -já descritas na Seção 6.2- no Brasil têm sido periodicamente analisado [31, 116-122], e a situação atual é a seguinte:

- combustão: "em grelha" (fixa ou móvel), contando com fabricantes nacionais com tecnologia própria; "em forma pulverizada", também comercial mas com caldeiras importadas; e "em leito fluidizado", encontrando-se esta última em estágio de desenvolvimento tecnológico, em várias universidades (incluindo a UNICAMP [123, 124]), institutos de pesquisa e indústrias, além de alguns equipamentos comerciais importados;
- carbonização: em leito fixo e em forma semi-contínua, com recuperação de voláteis, já operando em grande escala nas indústrias siderúrgicas; há também pesquisas em laboratório [76-77, 125, 126];
- gaseificação: em leito fixo (comercial, com tecnologia nacional); ou em leito fluidizado, havendo equipamentos importados, e importantes desenvolvimentos nacionais na CIENTEC em passagem para o estágio de planta piloto [127, 128];
- liquefação: pesquisas e desenvolvimentos em escala de bancada, nas áreas de extração com solventes (no LCHB/IQ da UNICAMP

- [129]), e de hidrogenação catalítica (na COPPE/UFRJ) e hidrogenação direta não catalítica (no LCA/IF da UNICAMP);
- hidropirólise: em um reator de fluxo em escala de bancada (esta Tese).

6.5- SUGESTÕES PARA O APROVEITAMENTO DOS CARVÕES "NON-COKING"

A PARTIR DA HPR

Adotando critérios abrangentes, envolvendo os aspectos econômicos, tecnológicos, sócio-culturais e ecológicos, a idéia básica de um processo integrado é a de obter uma(s) configuração(ões) tecnológica(s) que permita(m) o aproveitamento de todos os produtos e "subprodutos" do processo ("tecnologia sem rejeitos"), eliminando assim os resíduos e a agressão ao meio ambiente, tornando economicamente viável a utilização de uma dada matéria prima e/ou a satisfação de uma determinada necessidade social.

A partir do fato que o resíduo da HPR é um material carbonáceo, com um poder calorífico razoável e um alto conteúdo de cinza, que pode ser queimado em forma semelhante ao carvão original, foi proposto [130] acrescentar uma etapa nos processos correntes de utilização dos carvões energéticos no país a fim de retirar deles uma série de produtos interessantes para a indústria química (uma espécie de "retirada do crème") antes da sua queima, o que está ilustrado na Figura 6.13 para uma condição de operação do reator de 1023 K e 8 MPa de hidrogênio.

Tomando como referência uma escala de processo de 10 t/h de carvão, o perfil de produtos obtido com a HPR, nessas condições de temperatura e pressão, seria a indicada pelo balanço de massa

da Tabela 6.7.

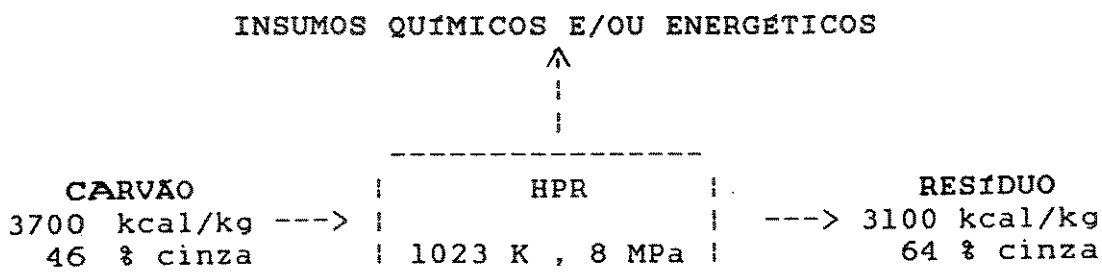


Figura 6.13: Idéia básica de utilização da HPR.

Tabela 6.7: Balanço de massa.
(escala: 10 t/h)

INSUMOS	MASSA (kg/h)
Carvão	10.000
Hidrogênio	280

	10.280
PRODUTOS	MASSA (kg/h)
Resíduo	7.159
Metano	972
Etano	313
BTX	292
óleos	32
Monóxido de C	756
An.carbônico	432
Água	324

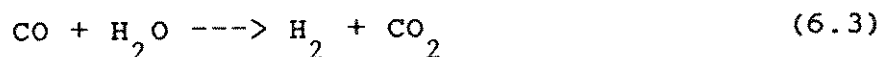
	10.280

Vários caminhos alternativos poderiam ser adotados a partir desse perfil de produtos: a) os hidrocarbonetos gasosos poderiam ser aproveitados como "gás natural sintético" (GNS), e fabricar o hidrogênio necessário a partir da reação de deslocamento do CO com vapor de água; ou b) poder-se-ia fabricar o hidrogênio a partir da reforma catalítica do metano com vapor de água; ou c) com o excesso de H₂ (produzido por qualquer um dos dois métodos

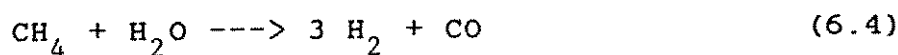
indicados) poder-se-ia fazer uma síntese catalítica com o CO para produzir metanol ou hidrocarbonetos mais complexos (gasolina, etc.) através da síntese de Fischer-Tropsch; ou d) esse excesso de H₂ poderia ser usado para produzir amônia; ou e) a amônia poderia ser usada junto com o CO₂ para fabricar uréia, que é um importante fertilizante; ou f) poderia ser realizado um craqueamento catalítico do etano para dar etileno (+ hidrogênio), que é um insumo importante na indústria de polímeros, etc.

As diversas reações indicadas são as seguintes:

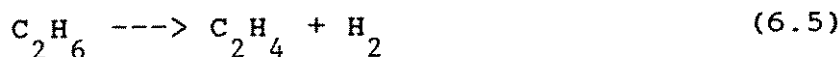
a) reação de deslocamento com água ("water shift reaction"):



b) reforma catalítica do metano:



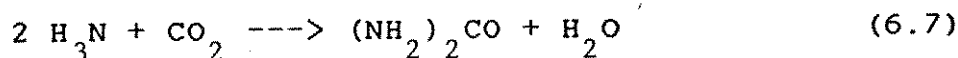
c) craqueamento catalítico do etano:



d) síntese de amônia:



e) síntese de uréia:



f) síntese de metanol:



A título de exemplo serão apresentados dois casos diferentes de aplicação, usando o balanço de massa da Tabela 6.7.

CASO A [130]

Neste caso, junto com o resíduo carbonoso (desvolatilizado e "limpo"), são obtidos: a fração BTX (benzeno, tolueno, xilenos),

assim como o C_2H_4 obtido por craqueamento catalítico do etano; o H_2 é produzido pela reforma catalítica do metano com vapor de água, sendo uma parte consumida para repor o que foi gasto na hidropirólise e o restante vai para uma planta de síntese de amônia, que a seguir reage com parte do CO_2 para fabricar uréia, e com o restante do anidrido carbônico tendo usos industriais diversos (fabricação de soda, fluído refrigerante ou gelo seco, etc.); o oxigênio proveniente da separação do ar (realizada para obter o nitrogênio necessário à fabricação de amônia) tem amplos usos na indústria (metalurgia, gaseificação, soldagem, etc.); o óleo combustível serve como energético e os finos de carvão podem ser queimados em forma pulverizada ou misturados com o óleo combustível, tecnologias já disponíveis.

Para calcular os valores correspondentes a este caso, foram feitas as seguintes considerações:

- a) todo o metano foi reformado, obtendo assim 364,75 kg de hidrogênio/h na reação (b), e mais 121,25 kg/h na reação (a) do CO formado em (c);
- b) o craqueamento do etano produz 20,9 kg de H_2 /h;
- c) o CO formado na HPR experimenta a reação (a) produzindo 54 kg de H_2 /h;
- d) dessa forma, como na HPR são consumidos 280 kg de H_2 /h para o processamento das 10 t de carvão/h, o hidrogênio em excesso é: $(364,75 + 121,25 + 20,9 + 54) - 280 = 280,9$ kg/h que é utilizado na síntese de amônia;
- e) o CO_2 utilizado na síntese de amônia é o produzido na HPR, por isso fica o excedente de: $(432 - 411,9) = 20,1$ kg/h indicado na figura; não foram considerados os 1188 kg/h provenientes da

reação (a) com o CO formado na HPR nem os 2673 kg/h provenientes das reações (b)+(a) de reforma do metano;

f) foi considerado um rendimento de 20 % na síntese de amônia segundo dados da literatura [115]. A Figura 6.14 ilustra o diagrama de fluxo correspondente.

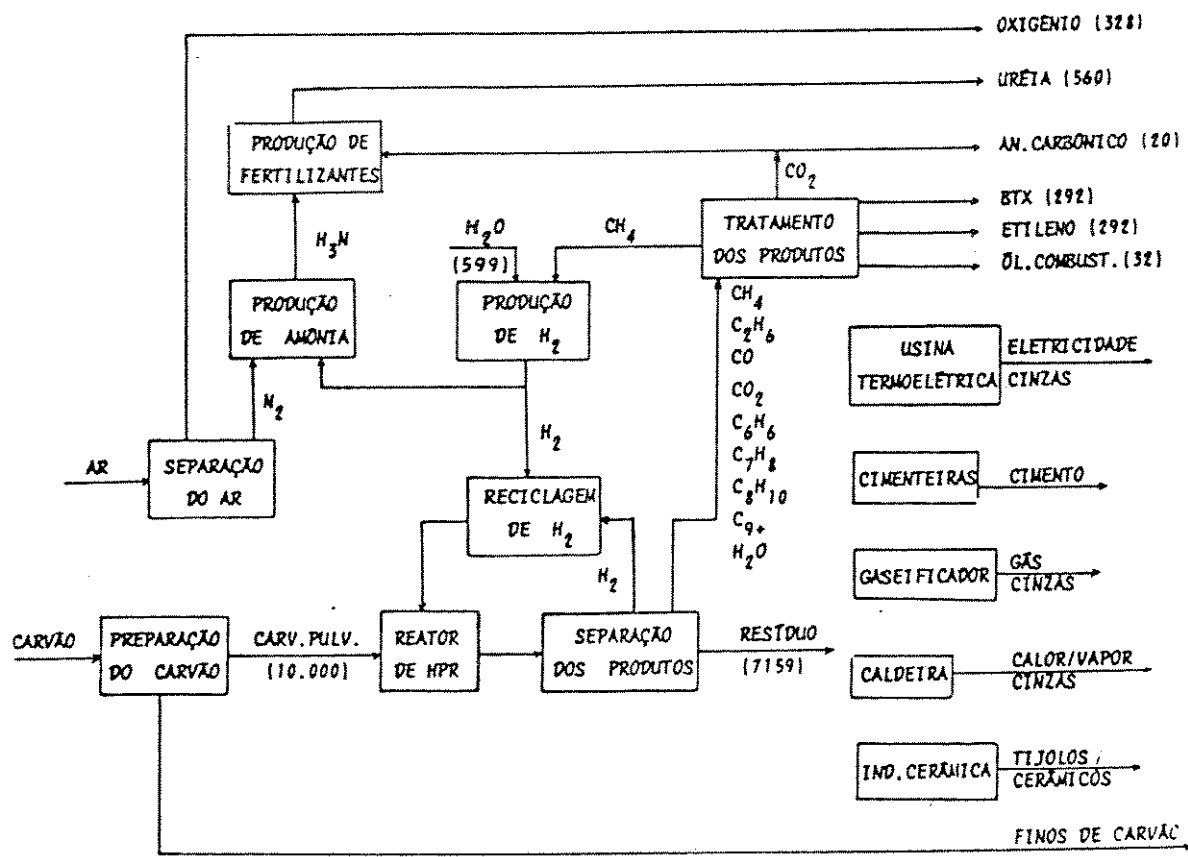


Figura 6.14: Processo integrado (caso A).

CASO B

O processo é mais simples, sendo produzido metanol através da reação (f). Assim, junto com o resíduo carbonoso são obtidos: a fração BTX, etileno, metanol, óleo combustível e gelo seco, cujas quantidades podem ser calculadas em forma semelhante ao feito no caso A. A Figura 6.15 ilustra o diagrama de fluxo

correspondente.

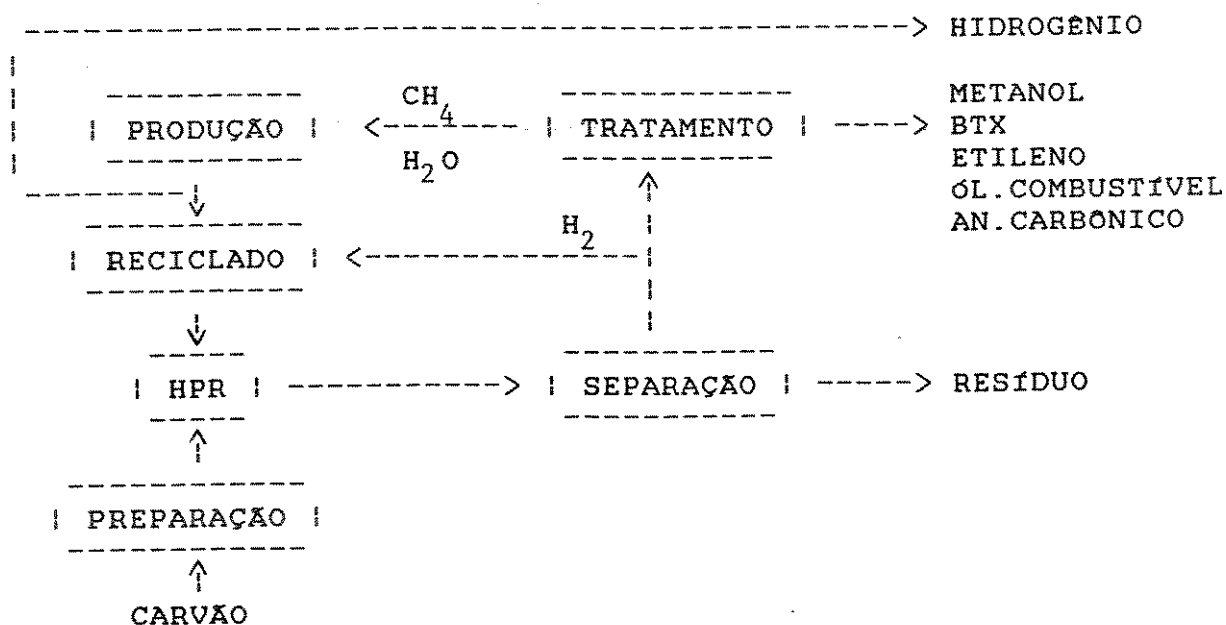


Figura 6.15: Processo integrado (caso B).

A Tabela 6.8 apresenta o perfil de produtos para ambos casos.

Tabela 6.8: Perfil de produtos.
(escala: 10 t/h)

PRODUTOS	MASSA (kg/h)	
	Caso A	Caso B
Etileno	292,1	292,1
BTX	292	292
Óleo combustível	32	32
Uréia	561,7	-
Oxigênio	327,7	-
Metanol	-	864
Hidrogênio	-	118,9
Gelo seco	20,1	432
Resíduo	7.159	7.159

Em relação à produção de hidrogênio há atualmente, a nível mundial, vários métodos: a) por recuperação do mesmo a partir dos gases gerados nas coquerias (assim como pela recuperação dos excedentes em outras indústrias), é a denominada "limpeza do gás sujo" e o método mais antigo, usado no Brasil em grande escala;

b) por gaseificação de carvão mineral, também é um método tradicional nos EUA e na Europa; c) por eletrólise da água, em que é consumida eletricidade no processo [131], é um método usado em escalas pequenas e a UNICAMP tem desenvolvido esta tecnologia [132, 133]; d) por reforma catalítica do metano ou de gasolina com vapor de água, é o método mais moderno e que está se difundindo rapidamente no mundo devido ao baixo preço do gás natural.

6.6- ESTIMATIVA ECONÔMICA

É necessário tecer, inicialmente, algumas considerações sobre o que seja "economicidade dos processos tecnológicos".

No Brasil, qualquer programa de pesquisa e desenvolvimento tecnológico (P&D) e industrial que objetive o aproveitamento de qualquer nova tecnologia deveria levar em conta os seguintes quatro aspectos: a) incrementar o acervo de conhecimentos e de recursos humanos; b) a utilização plena dos insumos e recursos locais disponíveis, priorizando os usos não predatórios; c) verificar quais são os produtos necessários para o país (e aqui entra a questão do mercado interno e do balanço importações/exportações); e, finalmente, d) quais as tecnologias utilizadas (e aqui entram os aspectos técnicos, os de transferência efetiva de tecnologia, e os econômico-financeiros que são os que viabilizam, em última instância, a sua implantação).

Assim, as considerações feitas tomando em conta o conjunto desses fatores podem indicar caminhos que não necessariamente sejam aqueles adotados em outros contextos econômico-político-sócio-culturais [134-136].

No Brasil, as diversas tecnologias mencionadas para o processamento do carvão mineral e da madeira encontram-se em diferentes estágios de P&D e industriais, os que incluem cinco etapas: as pesquisas em laboratório, o desenvolvimento tecnológico em escala de bancada ou protótipo, o projeto conceitual, a planta piloto ou de demonstração, e a operação comercial, dependendo de uma série de fatores científico-tecnológicos, econômico-financeiros, políticos, sócio-culturais, que tem caráter dinâmico e são às vezes conflitantes.

O processo de HPR aplicado a carvões minerais e biomassas, cujo desenvolvimento tem sido o objetivo deste trabalho de Tese financiado pela FINEP, encontra-se hoje, do ponto de vista do "hardware", no estágio de bancada com o reator de processo, no qual as pesquisas realizadas com o reator de processo têm demonstrado a viabilidade técnica da HPR, isto é, que há conhecimentos e há tecnologia que podem ser aplicados às matérias primas nacionais, e do ponto de vista do "software", já foi apresentado um projeto conceitual que avança mais uma etapa na escala indicada precedentemente.

Para que esta tecnologia seja aplicável no país é necessário, porém, que ela seja economicamente viável além da viabilidade tecnológica, o que coloca a questão de uma análise sócio-econômica da mesma. Para tal fim, o procedimento mais adequado é o de realizar uma estimativa preliminar para logo operar o processo em uma escala piloto (ou de demonstração) e, assim, com base em dados reais tirados da experiência, poder fazer um balanço econômico realístico que permita uma análise correta da provável viabilidade em escala comercial.

O que é necessário indicar aqui, em forma geral, é que a margem de erro de qualquer prognóstico ou estimativa humana é maior quanto mais longe da realidade concreta acha-se o prognosticador, assim como o fato que os preços são manipulados, isto é subsidiados em graus diferentes segundo orientações de política geral (por exemplo, os combustíveis líquidos derivados do petróleo, ou as tarifas elétricas); é com estas ressalvas que devem ser entendidas as estimativas econômicas preliminares apresentadas a seguir, o que não quer dizer que tenha faltado rigor nesta etapa, apenas sim que elas não foram confirmadas ainda pela realidade.

O método utilizado foi o de calcular, a partir do balanço de massa expresso em kg/h resultante das experiências, a receita e a despesa (em US\$/h) correspondentes à venda dos produtos (P) e à compra dos insumos (IN) a preços de mercado, acrescentando o custo operacional (C.O.) e a depreciação (D) do investimento (I) na coluna das despesas, obtendo assim o custo de produção (= insumos + custo operacional + depreciação), e o lucro bruto como a diferença entre a receita e o custo de produção, estimando o lucro líquido (após impostos, taxas, etc.) em 50 % do bruto, valor com o qual é calculada finalmente a taxa de retorno anual do investimento (TR) [83, 137]. Isto é:

$$TR = 100 \frac{\text{lucro líquido}}{\text{investimento}}$$

$$TR = \frac{100 (P - IN - C.O. - D)}{2 I} \quad (6.9)$$

Como TR varia com a escala de produção? Se para uma deter-

minada escala (C_0) o investimento é I_0 , então para uma outra escala (C) ter-se-á que o efeito na receita e na despesa é proporcional

$$P - IN - C.O. = \frac{C}{C_0} (P_0 - IN_0 - C.O_0) = \frac{C}{C_0} X_0 \quad (6.10)$$

enquanto que no investimento obedece à equação não linear [16],

$$I = I_0 \left(\frac{C}{C_0}\right)^n, \quad n = 0,6 \quad (6.11)$$

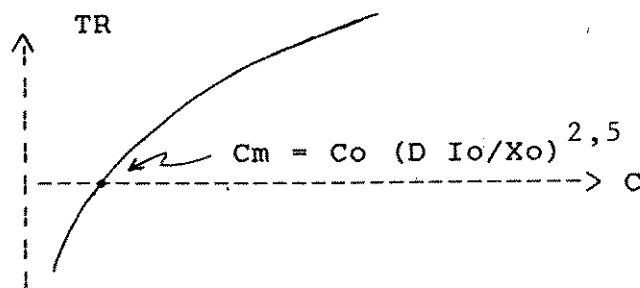
que indica que o investimento cresce mais lentamente que a escala de produção (o chamado "efeito de escala"), com o que obtem-se:

$$TR = 50 \frac{C/C_0 X_0 - D I_0 (C/C_0)^{0,6}}{I_0 (C/C_0)^{0,6}}$$

$$TR = 50 \left(\frac{X_0}{I_0} (C/C_0)^{0,4} - D \right) \quad (6.12)$$

onde D é a depreciação do investimento, isto é, está relacionado com a vida útil dos equipamentos.

Pode-se ver, em forma qualitativa, o efeito da escala sobre a taxa de retorno:



onde C_m é a escala mínima de operação abaixo da qual o retorno é negativo; ele é menor a medida que a diferença entre receita e despesa (X_0) aumenta, e é maior quando o investimento para a escala unitária (I_0) é mais alto e/ou a depreciação (D) é mais rápida.

Os diferentes componentes, para ambos os processos integrados A e B, são listados a seguir, indicando aqueles que são específicos a um deles.

1. Sistema de preparação do carvão e de alimentação:
Britador, pulverizador, secador, peneirador, alimentador
2. Reator de HPR
3. Sistema de separação dos produtos:
Separador e ciclone para sólidos, condensadores, unidade de extração do BTX, absorvedor de anidrido carbônico, separador criogênico de hidrocarbonetos, resfriadores e decantadores
4. Processamento e manejo dos produtos:
Unidade de produção de etileno, unidade de "water shift", destilação fracionada para BTX, liquefação fracionada do ar (caso A), unidade de síntese de amônia (caso A), unidade de produção de uréia (caso A), unidade de síntese de metanol (caso B)
5. Sistema de produção e reciclagem de hidrogênio:
Unidade de reforma catalítica do metano, gasômetro, compressor
6. Serviços, infraestrutura, controle ambiental, etc.

Dos componentes listados, o reator de HPR e o separador criogênico não são unidades comerciais. O custo de instalação foi estimado com base em dados da literatura [20, 94, 128, 138, 139], e os valores calculados encontram-se na Tabela 6.9.

Tomando como aplicação a utilização do resíduo em uma central termoeleétrica, com os investimentos calculados seria possível instalar o processo (A ou B) e obter, além da venda de

Tabela 6.9: Investimentos calculados.
(escala: 10 t/h)

UNIDADE	Caso A (milhões US\$)	Caso B (milhões US\$)
1. Preparação e alimentação	0,2	0,2
2. Reator	2,8	2,8
3. Separação dos produtos	7,0	7,0
4. Processamento dos produtos	18,0	8,0
5. Produção de hidrogênio	3,9	3,9
6. Serviços, etc.	3,0	3,0
	34,9	24,9

eletricidade, uma receita proveniente dos outros produtos detalhados e, nessas condições, a Tabela 6.10 indica os valores (em US\$/h) para os insumos e produtos, assim como os custos operacional e de produção, fazendo uma estimativa da taxa de retorno do investimento.

Nas duas últimas linhas da tabela, estão indicados os valores calculados de escala (C, em t/h) e de investimento (I, em milhões de US\$) necessários para obter uma taxa de retorno de 20 % aa, para cada uma das alternativas estudadas (A e B). É interessante notar que para uma escala de processamento de 3 milhões de t de carvão/ano (aproximadamente a metade da produção de carvão vapor no ano de 1986), as taxas de retorno seriam, respectivamente, de 28,6 e 59,0 % aa.

Tabela 6.10: Estimativa econômica preliminar.
(escala: 10 t/h de carvão mineral)

PRODUTOS	US\$/h	
	Caso A	Caso B
Eletricidade (1)	225,3	225,3
Uréia (2)	108,0	-
BTX (3)	83,8	83,8
Etileno (4)	157,1	157,1
Gelo seco (5)	4,6	99,8
Óleo combustível	5,1	5,1
Metanol (6)	-	331,1
Oxigênio (7)	394,6	-
Hidrogênio (8)	-	269,2
	978,5	1.170,5
INSUMOS		
Carvão (CIF) (9)	106,0	106,0
Custo operacional	250,0	200,0
	356,0	306,0
Depreciação (7 % aa)	278,9	200,0
	634,9	506,0
Custo de produção	634,9	506,0
Lucro bruto (LB)	343,6	664,5
Lucro líquido (LL)	171,8	332,2
Taxa de Retorno (% aa)	4,3	11,7
Taxa de retorno = 20 % aa:		
Escala (t/h)	156,9	29,7
Investimento (milhões US\$)	182,1	47,8

- (1) considerando 35 % de eficiência [139] na conversão a eletricidade e 0,025 US\$/kWh
- (2) considerando 20 % de eficiência na síntese de amônia [115] e um preço de 9.613 Cz\$/t em 11-8-87
- (3) considerando 3.981 Cz\$/t em maio de 1986, segundo [140]
- (4) como polietileno
- (5) considerando somente o CO₂ produzido na HPR, e 50 % do preço comercial (12,35 Cz\$/kg em 29-4-87)
- (6) considerando um preço de 5.320 Cz\$/t em maio de 1986, segundo [140]
- (7) considerando 50 % do preço comercial, para incluir gastos com a distribuição, etc.
- (8) considerando o preço do hidrogênio eletrolítico (10 Cz\$/Nm³ em abril de 1987) que é o mais barato
- (9) considerando o preço do Candiota de 572,15 Cz\$/t em 29-4-87.

Capítulo 7

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

"O objetivo de toda atividade científica e da pesquisa em geral é o de estabelecer métodos que permitam prever o futuro, no sentido mais amplo da palavra. O homem constantemente esforça-se por encontrar os meios de compreender a realidade que o rodeia sem ter que recorrer à observação direta. Toda atividade racional é, em certa medida, baseada na predição e a exatidão da mesma é que condiciona o sucesso na busca do objetivo procurado. (...) O processo de percepção e de construção de conceitos e de modelos referentes às realidades objetivas se desenvolve em três fases distintas e sucessivas: a observação e acumulação de fatos; o raciocínio sobre o modelo e a determinação de características não observadas; a comparação das predições com a realidade. Esta sequência corresponde à tese clássica da filosofia materialista, de acordo com a qual o homem vai da contemplação ativa ao pensamento abstrato e daí à sua aplicação prática".

B.SENDOV, "Quelques principes de la modélisation mathématique",
Impact: science et société, 31(1981)391.

Ao Dr. Meyer Steinberg (Brookhaven National Laboratory, EUA) e ao Prof. René Cyprès (Université Libre de Bruxelles, Bélgica), pelas estimulantes discussões e sugestões durante suas visitas ao laboratório.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Ao longo dos seis capítulos anteriores foi descrito o trabalho realizado durante esta Tese, que incluem: a definição do problema, o desenvolvimento de equipamentos, a realização de experiências, a obtenção e análise de resultados, o estudo de questões teóricas relativas ao material e os processos, o diagnóstico de situação, e uma proposta de ação.

É necessário realizar, agora, um "balanço final" resumindo os avanços no conhecimento do material estudado, as vantagens e as limitações do processo (e/ou equipamentos) desenvolvido, assim como apontar as questões novas e as tarefas colocadas ("as portas para o obscuro que foram abertas") por este trabalho, e, se possível, quais são as perspectivas de aplicação prática desta tecnologia.

* O carvão de Candiota

O conceito corrente nos meios técnicos é de que trata-se do "pior carvão nacional" atualmente em uso. Isto porque ele tem um alto conteúdo de cinza, não é beneficiável (a custos razoáveis), não é coqueificável e "só serve para queimar", sendo por tanto o mais barato do mercado.

Foi mostrado neste trabalho que este carvão tem uma boa reatividade (também mostrado de outra forma nos resultados da hidrogenação direta [21] já comentados), e que poderia ser matéria prima para a produção de materiais energéticos ou químicos de interesse, desde que se aplicasse uma técnica de processamento adequada.

Tanto o insumo como o sólido resultante são "interessantes", na medida em que é possível processar carvões não coqueificáveis, - isto é, que são diretamente queimados - recuperando assim parte da "delicada obra da natureza" e, ao mesmo tempo, é obtido um combustível sólido (o resíduo) mais limpo do ponto de vista do enxofre. Este último ponto é muito interessante, na medida em que possibilita uma diminuição da emissão de SO_2 nas centrais term-elétricas (e o conseqüente efeito "chuva ácida").

* Possibilidades da HPR [141, 142]

Em primeiro lugar as suas vantagens. Tem boas flexibilidade e seletividade, já que há vários parâmetros (P, T, relação hidrogênio/carvão, t, etc.) que podem ser ajustados, mudando com isso a composição dos produtos para possibilitar a otimização de diferentes compostos de acordo com as condições de operação; por exemplo, otimizar a produção de líquidos, ou a de líquidos + gás, ou só de gás (metano). Uma característica interessante é que o rendimento em aromáticos leves é maior que o obtido na carbonização, e que, inclusive, na petroquímica nas suas atuais condições de refino.

Operacionalmente, ela é mais simples. A liquefação opera com misturas líquidas que têm sólido em suspensão, as quais devem ser bombeadas e depois fracionadas para separar os produtos desejados; a gaseificação procede em duas etapas decompondo primeiro as moléculas do carvão nas unidades CO e H_2 , para depois recompor cataliticamente outras moléculas a partir destes "tijolos básicos"; a carbonização produz misturas bem mais complexas que devem ser fracionadas em uma segunda etapa, e inclusive hidroge-

nadas se são desejados produtos mais refinados e definidos em sua composição. Essa simplicidade deve-se ao fato de ser energeticamente favorável, já que trata-se de uma reação exotérmica. Podem ser apontadas, também, as seguintes vantagens operacionais: este tipo de reator apresenta efeitos de massa benéficos devidos à difusão favorável, o que não acontece em leitos fixos; até carvões não coqueificáveis aglomeram em leitos fluidizados; o anidrido carbônico, pelo fato de estar sob pressão, é mais fácil de ser recuperado; os líquidos já sofrem um processo de hidrogenação, que diminui o tratamento catalítico posterior; nos processos conhecidos de liquefação, de extração e de hidrogenação dos "tars" produzidos na carbonização, o hidrogênio necessário é produzido por gaseificação do resíduo, etapa que é mais complexa que a reforma catalítica do metano aqui escolhida (além de que acaba com o resíduo carbonáceo); e, nos processos conhecidos de gaseificação é necessário acrescentar uma planta de produção de oxigênio. Esta situação se reflete em menores investimentos para a HPR considerando a mesma escala de produção.

Resumindo - sobre HPR, liquefação e gaseificação - em forma comparativa poder-se-ia dizer que a HPR tem as vantagens de simplicidade, seletividade, energética e produto sólido limpo, e o defeito de um menor rendimento global assim como pressões relativamente altas, enquanto que a liquefação tem a vantagem de um rendimento global maior e o inconveniente de ter que movimentar líquidos abrasivos e trabalhar a pressões ainda maiores, assim como a gaseificação tem a vantagem de operar a pressões menores e o inconveniente de necessitar de uma segunda etapa de síntese além de ter uma energética mais desfavorável. Na questão

da engenharia de projeto, a HPR precisa resolver alguns problemas já equacionados nas tecnologias de gaseificação e liquefação.

* Linhas possíveis de P & D

Diversas linhas de P & D são possíveis como continuação deste desenvolvimento, detalhadas a seguir:

- completar o processo em escala de bancada ou protótipo ("completar a maquete"), implementando a reciclagem e a geração de H_2 , assim como o tratamento de produtos; implica em instalar as unidades de separação de produtos e o sistema de pressurização e circulação de hidrogênio e de fracionamento e tratamento de produtos; ampliar a faixa dos parâmetros de operação;
- estudar modificações na geometria do reator a fim de possibilitar a recirculação do sólido através da zona de reação, visando aumentar a conversão e/ou processar outros carvões (por exemplo: aglomerantes);
- detalhamento da engenharia de processo para a escala de planta piloto;
- estudo da cinética e mecanismos da hidropirólise;
- estudo das propriedades do sólido resultante, em particular da sua reatividade em processos de combustão ou gaseificação;
- caracterizar melhor os líquidos, tanto ao nível de detalhe de compostos individuais, quanto que de frações comerciais (gasolinas, óleo combustível, óleo diesel, etc.) pelas suas propriedades (pontos de ebulição, viscosidade, poder calorífico, acidez, etc.);
- estudar a possibilidade do tratamento dos vapores, introduzindo no processo uma etapa catalítica antes da condensação e sepa-

ração dos produtos líquidos, com o objetivo de aumentar a seletividade dos compostos produzidos;

- experimentar a HPR com outros carvões minerais, assim como diversos materiais de biomassa, e também usando outras atmosferas gasosas de tratamento. Em particular, foi estabelecido um convênio de cooperação científica com o Programa Integrado de Materiales y Energia (PINMATE) da Universidad Nacional de Buenos Aires (UNBA), que deu início ao estudo da hidropirólise do carvão argentino de Rio Turbio [143]; pode-se mencionar, também, o convênio em negociação com a FINEP para o estudo da hidropirólise de eucalipto visando a obtenção de óleo diesel.

* Perspectivas [144-150, 45, 87]

Como já foi indicado no Capítulo 6, há várias fases até chegar à aplicação prática de um conhecimento novo, devido a um conjunto de fatores de natureza diversa.

Um deles, tal vez o mais importante, é a questão dos investimentos necessários para percorrer as diferentes etapas. Com as devidas correções de escala, é interessante analisar a figura seguinte [151] que mostra os investimentos correspondentes às diferentes fases percorridas nos EUA para diferentes processos com carvões minerais.

Duas características são relevantes. Em primeiro lugar, os intervalos relativamente demorados para passar de uma a outra fase; veja-se, por exemplo, o caso da energia nuclear que tendo começado há mais de 30 anos contribui com menos do que 10 % na oferta mundial de energia. Em segundo lugar, a natureza logarítmica dos investimentos que exigem a sua decuplicação para passar

à etapa seguinte.

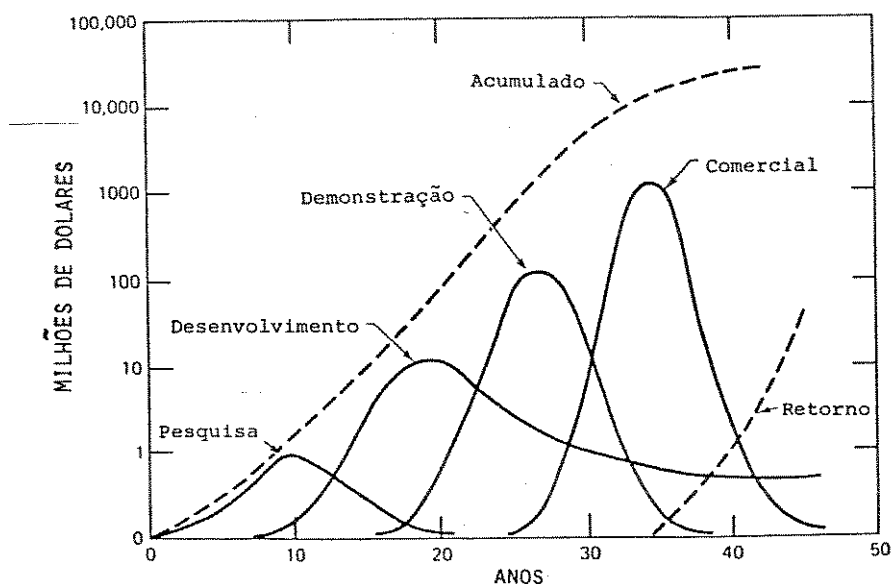


Figura 7.1: Etapas de P & D.

No caso da HPR no Brasil, o tempo transcorrido é pouco maior do que uma década e os investimentos realizados estão na casa de 0,6 milhão de dólares, encontrando-se na passagem da primeira para a segunda etapa (foram demonstrados o conceito e a viabilidade tecnológica, e o próximo passo é completar a unidade de desenvolvimento do processo (UDP ou protótipo) em todas suas partes.

Do lado das tecnologias "concorrentes", no Brasil, a de gaseificação está em um estágio mais avançado de desenvolvimento que a HPR e conta com maiores investimentos, tanto realizados como programados; a liquefação, pelo contrário, tem encontrado serios problemas com o alto conteúdo de minerais dos carvões nacionais e está "em compasso de espera"; a carbonização, que produz atualmente um volume razoável de alcatrão e dispõe de uma estrutura industrial e financeira estabelecidas, está procurando

soluções tecnológicas e mercadológicas para o processamento desse alcatrão, além do fato que sua produção está limitada pela demanda de coque. Também há diferenças nos objetivos: a gaseificação se orienta inicialmente para a produção de gás combustível; a liquefação procura maximizar o rendimento global em líquidos, tendo o sólido como "rejeito"; a carbonização se preocupa com a obtenção do coque sólido e os líquidos são quase que "marginais"; a HPR tem objetivos mais equilibrados na medida em que faz um tratamento "intermediário", retirando moléculas valiosas e depois dando o uso corrente (queima) ao resíduo sólido resultante. Isto é, produz menos líquidos que a liquefação, mas em maior quantidade e mais refinados que a carbonização, aproveitando o sólido e sem ter que passar por uma segunda etapa de síntese como na gaseificação.

Por outro lado, pode-se estimar que o petróleo (hoje a ~18 US\$ o barril) ainda continuará dominando (pelo menos até o final do século) o panorama nacional energético e de insumos químicos. No aspecto energético, a oferta de hidroeletricidade já está determinada até o ano 2.010 pelos órgãos de planejamento (ELETROBRÁS), de maneira que a eventual substituição do petróleo poderia ser processada na base das biomassas e do carvão mineral, abrindo aí um espaço para a aplicação da HPR nos carvões energéticos. No aspecto dos insumos químicos, seria necessário buscar mercados para os produtos possíveis da HPR e/ou orientar o processo para fornecer os produtos que o mercado precisa, já que o mercado da carboquímica é restrito e a HPR teria que competir nele com a carbonização.

A HPR tem como vantagem o relativamente modesto volume dos investimentos e a concepção integrada do processo. Assim, ela poderia ser implementada pelos usuários do carvão energético (cimenteiras, termoelétricas, etc.) como uma ampliação nas suas instalações atuais, diversificando a sua produção e a fonte de receitas, com plantas de pequeno e médio porte e sem pretender que isso represente-se "a solução energética" para o país.

Capítulo 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

"If I have seen further than other man, it is because I stood on the shoulders of giants".

ISAAC NEWTON, em uma carta a Hooke em 1676.

Ao meu pai Enzo, pelo gosto pela leitura.

CAPÍTULO 8

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. L.L.ANDERSON - D.A.TILLMAN, Synthetic fuels from coal. Overview and assessment, J. Wiley & Sons, NY, 1979.
2. "Coal Processing Technology", a Chemical Engineering Progress Technical Manual editado pelo American Institute of Chemical Engineers, 3 volumes, New York, 1975.
3. E.GORIN, "Status of coal utilization technology", em "Scientific Problems of Coal Utilization", B.R.COOPER (ed.), Published by Technical Information Center / U.S.Department of Energy, 1978, pp. 202-218.
4. I.HOWARD SMITH - G.J.WERNER, Coal conversion technology, Noyes Data Corporation, 1976.
5. F.W.RICHARDSON, Oil from coal, Noyes Data Corporation, 1975.
6. P.STERBENZ, Coal conversion today, Hydrocarbon Processing, 59(1980)68-72.
7. N.BERKOWITZ, An introduction to coal technology, Academic Press, New York, 1979.
8. M.O.CENCIG - E.G.SCHUSTERMAN - U.F.SCHUCHARDT - C.A.LUENGO, Insumos químicos a partir da hidropirólise rápida de carvões, Energia, 24(1983)24-42.
9. M.O.CENCIG - J.R.GOMES - C.A.LUENGO, Insumos aromáticos a partir do carvão de Candiota: resultados da hidropirólise rápida, Anais do III Congresso Brasileiro de Energia, 1, Rio de Janeiro, outubro 1984, pp. 273-280.
10. J.S.VERGARA DIAZ - R.B.PEEL - C.A.LUENGO, Direct hydrogenation of high-ash Brazilian coals, Fuel, 58(1979)298-300.
11. J.S.VERGARA DIAZ - R.B.PEEL - C.A.LUENGO, Alimentador pneumático para finos de carvão, Anais do V Congresso Brasileiro de Engenharia Mecânica, Campinas, 12-15 dezembro 1979, pp. 256-262.
12. W.J.MONTGOMERY, "Standard laboratory test methods for coal and coke", em "Analytical methods for coal and coal products", C.KARR Jr. (ed.), Academic Press, New York, 1978, volume I, pp. 191-246.
13. H.J.GLUSKOTER - N.F.SHIMP - R.R.RUCH, "Coal analysis, trace elements, and mineral matter", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A.ELLIOTT (ed.), Wiley, New York, 1981, pp. 369-424.

14. S.WASLO - B.GAL-OR, Boundary layer theory for mass heat transfer in clouds of moving drops, bubbles or solid particles, *Chem. Engng Sci.*, 26(1971)829-838.
15. A.G.SHARKEY, Jr - J.T.Mc CARTNEY, "Physical properties of coal and its products", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A.ELLIOTT (ed.), Wiley, New York, 1981, pp. 159-283.
16. R.H.PERRY - C.H.CHILTON, Manual de Engenharia Química, Editora Guanabara Dois, Rio de Janeiro, 1980 (5a edição).
17. I.HERNANDEZ CALDERÓN, Propriedades óticas de carvões minerais e grafites, Tese de Doutorado, IFGW / UNICAMP, 1981.
18. J.B.HOWARD, "Fundamentals of coal pyrolysis and hydrolysis", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A.ELLIOTT (ed.), Wiley, New York, 1981, pp. 665-784.
19. M.O.CENCIG - G.J.S.CIAMPI - C.A.LUENGO, Flash hydrolysis of a high ash Brazilian coal, em "Coal characterisation for conversion processes 1986", J.A.MOULIJN e F.KAPTEIJN (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, pp. 83-89.
20. M.S.SUNDARAM - M.STEINBERG - P.T.FALLON, Flash hydrolysis of coal for conversion to liquid and gaseous fuels. Summary Report BNL-51537, Brookhaven National Laboratory, New York, May 1982.
21. J.S.VERGARA DIAZ, Hidrogenação de carvões brasileiros a altas temperaturas e pressões, Tese de Mestrado, FEC / UNICAMP, 1980.
22. G.FYNES - W.R.LADNER - J.O.H.NEWMAN, The hydrolysis of coal to BTX, *Prog.Energy Combust.Sci.*, 6(1980)223-232.
23. J.L.PIAZZA, Análise dos produtos da hidrogenação direta de carvões minerais brasileiros, Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1982.
24. D.ARANTES - W.MAY - C.A.LUENGO, In situ analysis and elemental distribution of three Brazilian high ash coals, *Proceedings Third Intern. Carbon Conf.*, Baden-Baden, FRGermany, 1980, pp. 461-466.
25. D.ARANTES, Metodologia para caracterização químico-morfológica dos carvões brasileiros de alto teor de minérios, Tese de Mestrado, IFGW / UNICAMP, 1981.
26. D.A.ARANTES - C.A.LUENGO - W.MAY, Metodologia para caracterização químico-morfológica dos carvões brasileiros de alto teor de minérios, *Química Nova*, 9, 1(1986)3-12.

27. D.GRAY, Inherent mineral matter in coal and its effect upon hydrogenation, *Fuel*, 57(1978)213-216.
28. D.K.MUKHERJEE - P.B.CHOWDHURY, Catalytic effect of mineral matter constituents in a North Assam coal on hydrogenation, *Fuel*, 55(1976)4-8.
29. S.FURFARI - R.CYPRES, Hydropyrolysis of a high-sulfur-high-calcite Italian Sulcis coal. 2. Importance of the mineral matter on the sulphur behaviour, *Fuel*, 61(1982)453-459.
30. W.D.SCHNEIDER - C.A.LUENGO, Characterization of coal ash with X-ray photoelectron spectroscopy (ESCA), *Int.J.for Energy Research*, 2(1978)123-131.
31. M.P.FERNANDEZ ROSA - D.T.CHAZAN, Avaliação do setor carvão fóssil, *Relatório CNPq 216*, fevereiro 1985.
32. L.GOLDSTEIN Jr. - A. DE FARO ORLANDO - S.C.TRINDADE, Comparação de alternativas de conversão de energia, *Anais do I Congresso Brasileiro de Energia*, volume 1, Rio de Janeiro, 11-15 dezembro 1978, pp. 666-683.
33. K.F.KNOCHE, "Exergetic analysis of energy conversion processes", em "Seminário sobre Tecnologia do Carvão", Imprensa Universitária da Universidade Federal de Santa Catarina, 1981, volume B, pp. 102-112.
34. I.G.BESSA - K.RAJAGOPAL, Métodos termodinâmicos de análise energética, *Anais do III Congresso Brasileiro de Energia*, volume 3, Rio de Janeiro, outubro 1984, pp. 1142-1151.
35. Handbook of chemistry and physics, The Chemical and Rubber Co., Cleveland, 59th edition, 1978-79.
36. H.D.COCHRAN Jr., Heats of coal hydrogenation by differential scanning calorimetry, *Fuel*, 57(1978)124-125.
37. T.TAKEKAWA - K.MAKINO - K.OUCHI, A cause of exothermic heat evolution in hydrogenolysis of coal, *Fuel*, 57(1978)797-798.
38. A.E.FERSMAN, *Geoquímica recreativa*, Editorial MIR, Moscú, 1973.
39. I.S.GOLDSTEIN, "Composition of biomass", em "Organic chemicals from biomass", I.S.GOLDSTEIN (ed.), CRC Press, Florida, 1979, pp. 9-18.
40. D.W.VAN KREVELEN, *Coal: typology - chemistry - physics - constitution*, Elsevier, Amsterdam, 1981.
41. G.LEONARDI, Rastros de um mundo perdido, *Ciência Hoje*, 2, 15(1984)48-60.

42. J.NAHUYS, Resultado obtido da aplicação dos princípios da petrografia moderna ao estudo dos carvões brasileiros, Boletim 40, ITERS (Instituto Tecnológico do RS), Porto Alegre, 1967.
43. F.T.C.TING, "Petrographic techniques in coal analysis", em "Analytical methods for coal and coal products", C.KARR Jr. (ed.), Academic Press, New York, 1978, volume I, pp. 3-26.
44. C.R.NOLLER, Química de los compuestos orgánicos, Editorial Médico-Cirúrgica, Buenos Aires, 1961.
45. M.A.ELLIOT - G.R.YOHE, "The coal industry and coal research and development in perspective", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A.ELLIOT (ed.), J.Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 1-54.
46. I.WENDER e col., "Chemical reactions and the constitution of coal", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A.ELLIOTT (ed.), Wiley, New York, 1981, pp. 425-521.
47. R.C.NEAVEL, "Origin, petrography, and classification of coal", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A.ELLIOTT (ed.), Wiley, New York, 1981, pp. 91-158.
48. N.BERKOWITZ, The chemistry of coal, Elsevier, Amsterdam, 1985.
49. G.R.GAVALAS, Coal pyrolysis, Elsevier, Amsterdam, 1982.
50. L.M.LUCHT - N.A.PEPPAS, "Crosslinked macromolecular structures in bituminous coals: theoretical and experimental considerations", em "Chemistry and physics of coal utilization - 1980", B.R.COOPER - L.PETRAKIS (eds.), American Institute of Physics, Conference Proceedings Number 70, New York, 1981, pp. 28-48.
51. J.GONZALEZ HERNÁNDEZ, Propriedades estruturais e elétricas de carvões brasileiros, Tese de Doutorado, IFGW / UNICAMP, 1980.
52. F.G.EMMERICH, Modelo granular, percolação-resistividade, RSE e módulo de elasticidade de materiais carbonosos: aplicação ao endocarpo de babaçú tratado termicamente até 2200 °C, Tese de Doutorado, IFGW / UNICAMP, 1987.
53. W.H.WISER, "Chemistry of coal liquefaction: Status and requirements", em "Scientific problems of coal utilization", B.R.COOPER (ed.), Technical Information Center / U.S. Department of Energy, 1978, pp. 219-236.
54. P.GIVEN, "Coal rank and constitution as related to liquefaction", em "The fundamental organic chemistry of coal",

- J.H.LARSEN (ed.), University of Tennessee, 1975, pp. 42-57.
55. H.C.HOWARD, "Pyrolytic reactions of coal", em "Chemistry of coal utilization", Supplementary Volume, H.H.LOWRY (ed.), Wiley, New York, 1963, pp. 340-394.
 56. D.B.ANTHONY - J.B.HOWARD, Coal devolatilization and hydrogenation, *AIChE Journal*, 22, 4(1976)625-656.
 57. H.JUNTGEN, Review of the kinetics of pyrolysis and hydrolysis in relation to the chemical constitution of coal, *Fuel*, 63(1984)731-737.
 58. G.J.PITT, The kinetics of the evolution of volatile products from coal, *Fuel*, 41(1962)267-274.
 59. E.M.SUUBERG - W.A.PETERS - J.B.HOWARD, Product composition and kinetics of lignite pyrolysis, *I&EC Process Des. Dev.*, 17(1978)37-46.
 60. P.R.SOLOMON - M.B.COLKET, Coal devolatilization, *Proceedings Seventeenth Symposium (International) on Combustion*, The Combustion Institute, Pittsburgh, 1978, pp. 131-143.
 61. R.CYPRES, "Aromatic hydrocarbons formation during coal pyrolysis", em "Coal characterisation for conversion processes 1986", J.A.MOULIJN e F.KAPTEIJN (eds.), Elsevier, Amsterdam, 1987, pp. 1-15.
 62. C.Y.WEN - S.DUTTA, "Solid-gas reactions in coal conversion processes", na referênciã [2], pp. 40-51.
 63. G.TAKEYA, Studies of the structure of coal and coal hydrogenation process, *Pure & Appl. Chem.*, 50(1978)1099-1115.
 64. E.M.SUUBERG - W.A.PETERS - J.B.HOWARD, Product compositions in rapid hydrolysis of coal, *Fuel*, 59(1980)405-412.
 65. M.J.FINN - G.FYNES - W.R.LADNER - J.O.H.NEWMAN, Light aromatics from the hydrolysis of coal, *Fuel*, 59(1980)397-404.
 66. S.FURFARI, Hydrogénopyrolyse des charbons, Etude bibliographique, *Ann. Mines Bel.*, 12(1981)1069-1101.
 67. R.CYPRES - S.FURFARI, Direct post-cracking of volatiles from coal hydrolysis, *Fuel*, 64(1985)33-44.
 68. "Principais depósitos minerais do Brasil. Volume I: Recursos minerais energéticos", DNPM / Ministério das Minas e Energia, Brasília, 1985.
 69. J.BUTLER - H.MARSH - F.GOODARZI, World coals: Genesis of the world's major coalfields in relation to plate tectonics, *Fuel*, 67(1988)269-274.

70. J.NAHUYS, Metodologia petrográfica aplicada a carvões. Estudo do carvão de Charqueadas, camada I2B, Boletim 38, ITERS (Instituto Tecnológico do RS), Porto Alegre, 1966.
71. J.NAHUYS - B.ALPERN - J.P.YBERT, Estudo palinológico e petrográfico de alguns carvões do sul do Brasil, Boletim 46, ITERS (Instituto Tecnológico do RS), Porto Alegre, 1968.
72. C.A.BORTOLUZZI - B.C.BITTENCOURT - J.NAHUYS, Estudo químico e petrográfico de amostras dos carvões catarinenses das minas da Forquilha e do Patrimônio, Boletim 58, ITERS (Instituto Tecnológico do RS), Porto Alegre, 1971.
73. J.NAHUYS - M.R.CAMARA, Carvão de Candiota: suas características químicas e petrográficas, Boletim 59, ITERS (Instituto Tecnológico do RS), Porto Alegre, 1972.
74. "Carvões minerais do Brasil. Características de carvões brutos do Rio Grande do Sul", Centro de Informações sobre o Carvão (CIC-CIENTEC), Porto Alegre, setembro de 1980.
75. D.TURIK CHAZAN - T.F.MENDES, Geração de gás combustível de baixo poder calorífico - Projeto CIVOGÁS, Carvão: Informação e Pesquisa, 4, 2(1980)103-112.
76. U.F.SCHUCHARDT - E.G.SCHUSTERMAN DE CENCIG, Rapid pyrolysis of Brazilian coals, on line with gas chromatography, Proceedings 1983 International Conference on Coal Science, Pittsburgh, 1983, pp. 507-509.
77. U.F.SCHUCHARDT - E.G.SCHUSTERMAN DE CENCIG, Rapid pyrolysis of Brazilian coals, on line with gas chromatography: Determination of the activation energies, Proceedings 1985 International Conference on Coal Science, Sydney, 1985, pp. 925-928.
78. J.GOLDEMBERG, "As diferentes fontes de energia", em "Energia no Brasil", J.GOLDEMBERG (coordenador), Publicação ACIESP No. 2, São Paulo, 1976, pp. 1-42, adaptado de M.K.HUBBERT, "The energy resources of the earth", Scientific American, 60(1971)224.
79. I.PETRIANOV-SOKOLOV, Para la naturaleza no existen las fronteras, Editorial Nóvosti, Moscú, 1987.
80. C.A.VILLÉE, Biología, Editorial Universitaria de Buenos Aires, Bs As, 1968.
81. E.COOK, "El flujo de energía en una sociedad industrial", em "Scientific American: La energía", Alianza Editorial, Madrid, 1975, pp. 174-195.
82. H.A.WITTCOFF - B.G.REUBEN, Industrial organic chemicals in perspective, John Wiley & Sons, NY, 1980.

83. B.G.REUBEN - M.L.BURSTALL, The chemical economy, Longman, London, 1973.
84. P.BELOV, Fundamentals of petroleum chemicals technology, Mir Publishers, Moscow, 1970.
85. P.WISEMAN, An introduction to industrial organic chemistry, Applied Science Publishers Ltd., Great Britain, 1972.
86. "Almanaque Abril 88", ano XIV, Editora Abril S/A, São Paulo, 1988.
87. J.GOLDEMBERG, Conservação e uso final da energia, Anais do Seminário "Alternativas para uma Política Energética", R.C.CERQUEIRA LEITE (editor), CPFL, São Paulo, 1985, pp. 23-48.
88. L.M.GUIMARÃES AGUIAR - S.CATÃO AGUIAR, "Perspectivas tecnológicas da turfa no Brasil", em "Fontes Alternativas de Energia" (Primeira coletânea), E.LEBRE LA ROVERE e M.ROBERT (editores), Projeto FINEP/PNUD/UNESCO - BRA/004, 1985, pp. 1-43.
89. M.H.HIRATA, "Energia eólica: conversão e aproveitamento", em "Economia & Tecnologia da Energia", Editora Marco Zero / FINEP, Rio de Janeiro, 1985, pp. 358-401.
90. M.K.HUBBERT, "Los recursos energéticos de la Tierra", em "Scientific American: La energía", Alianza Editorial, Madrid, 1975, pp. 64-91.
91. H.H.SZMANT, Industrial utilization of renewable resources. An introduction, Technoeconomic Publishing Co., Lancaster, 1986.
92. L.S EGLIN - S.A.BRESLER, "Low-temperature pyrolysis technology", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A.ELLIOT (ed.), J.Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 785-846.
93. W.EISNEHUT, "High temperature carbonization", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A.ELLIOT (ed.), J.Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 847-917.
94. "Liquefação do carvão: Estado da arte", Relatório preparado para a FINEP pela SCIENTIA Engenharia de Sistemas, Desenvolvimento de Protótipos e Processos Ltda, Rio de Janeiro, Fevereiro de 1984.
95. C.A.LUENGO - M.O.CENCIG, "Conversão de carvões por hidropirólise", em "Economia & Tecnologia da Energia", Editora Marco Zero/FINEP, Rio de Janeiro, 1987.
96. E.GORIN, "Fundamentals of coal liquefaction", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A.

- ELLIOT (ed.), J.Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 1845-1918.
97. S.B.ALPERT - R.H.WOLK, "Liquefaction processes", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A. ELLIOT (ed.), J.Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 1919-1990.
 98. L.E.LIMA SOBREIRO, "Liquefação de carvão fóssil", em "Fontes Alternativas de Energia" (Primeira coletânea), E.LEBRE LA ROVERE e M.ROBERT (editores), Projeto FINEP/PNUD/UNESCO - BRA/004, 1985, pp. 69-110.
 99. J.L.JOHNSON, "Fundamentals of coal gasification", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A. ELLIOT (ed.), J.Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 1491-1598.
 100. D.HEBDEN - H.J.F.STROUD, "Coal gasification processes", em "Chemistry of coal utilization", Second Supplementary Volume, M.A.ELLIOT (ed.), J.Wiley & Sons, New York, 1981, pp. 1599-1752.
 101. S.S.PENNER (ed.) e col., Coal gasification: Direct applications and synthesis of chemicals and fuels. Special Issue, *Energy*, 12, 8/9(1987)623-903.
 102. "World Development Report 1987", Published for The World Bank, Oxford University Press, New York, 1987.
 103. "Balanço Energético Nacional - BEN 1988, ano base 1987", Ministério das Minas e Energia (MME), Brasília, 1988.
 104. "Quem é quem na economia brasileira. 20 anos", Revista Visão, ano XXXV, No. 35A, 31 de agosto de 1986.
 105. "Anuário estatístico do Brasil - 1986", IBGE (Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística), 1987.
 106. A.DE FARO ORLANDO, "Solar térmico", em "Economia & Tecnologia da Energia", Editora Marco Zero/FINEP, Rio de Janeiro, 1985, pp. 322-340.
 107. A.H.GUERRA VIEIRA e col., Consumo energético no Brasil: Perspectivas para 1990, Coedição CESP-Livraria Cultura Editora, São Paulo, 1978.
 108. A.NUNES GAY, "Programa nacional do carvão", em "Economia & Tecnologia da Energia", Editora Marco Zero/FINEP, Rio de Janeiro, 1985, pp. 181-198.
 109. E.F.SUSZCZYNSKI, Ocorrência e prospecção de carvão, *Energia*, 19(1982)8-12.
 110. R.DE ALMEIDA RAMOS, Carvão nacional e sua contribuição na solução do problema energético, *Energia*, 19(1982)13-24.

111. A.RODRIGUES DE CAMPOS, "Mineração e beneficiamento do carvão mineral", em "Economia & Tecnologia da Energia", Editora Marco Zero/FINEP, Rio de Janeiro, 1985, pp. 227-260.
112. N.W.ARAUJO, O carvão no Brasil, *Energia*, 19(1982)26-43.
113. C.DIAS BROSCH - O.NUCCI, "Uso de carvão mineral no Brasil", em "Energia no Brasil", J.GOLDEMBERG (coord.), Publicação ACIESP No. 2, São Paulo, 1976, pp. 45-52.
114. Catálogo de produtos carboquímicos, AÇOMINAS, Belo Horizonte, 1988.
115. I.FURMER -V.ZAITSEV, General chemical engineering, MIR Publishers, Moscow, 1985.
116. M.AVRUCH - O.H.CABRAL - F.PONTE Fo., Utilização dos carvões brasileiros, notadamente os de Rio Grande do Sul, para a produção de combustíveis líquidos, gasosos e produtos químicos substitutos dos derivados do petróleo, CIENTEC, Porto Alegre (RS), 1974.
117. M.LEE COTRIM, Liquefação do carvão. Relatório de situação do conhecimento, Petrobrás CENPES-135, Rio de Janeiro, 1976.
118. "Estudo sobre o carvão brasileiro. Relatório final", Volume I, preparado para FINEP pelas consultoras Paulo Abib Andery S.A. e EIM S.A., sob contrato 063-01, São Paulo, 1977.
119. R.HUKAI, Programas do IPEN para o uso do carvão nacional, *Energia*, 6(1980)23-30.
120. R.C.VILLAS BOAS, Beneficiamento do carvão, *Energia*, 19(1982)44-48.
121. "Tecnologias de fontes alternativas de energia - Levantamento do estado da arte", Secretaria de Tecnologia / Ministério das Minas e Energia, Brasília, 1984.
122. D.T.CHAZAN, "Combustão e gaseificação de carvão fóssil", em "Economia & Tecnologia da Energia", Editora Marco Zero/FINEP, Rio de Janeiro, 1985, pp. 199-226.
123. F.J.DOS SANTOS, Combustão fluidizada de carvão mineral e combustíveis vegetais, Tese de Mestrado, FEC / UNICAMP, 1981.
124. F.J.DOS SANTOS - R.B.PEEL - C.A.LUENGO, Fatores que influenciam a diferença de temperatura entre a partícula de combustível e os inertes em um queimador FBC, *Rev.Bras.Eng.Química*, 4, 1(1987)25-35.
125. T.F.MENDES, Estudo da desvolatilização de carvão da mina do Leão I - em leito fluidizado, *Anais do VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química*, UNICAMP, 15 a 18 de julho

de 1984, pp. 262-273.

126. E.DA CUNHA MAIA - K.WADA - A.BRISTOTI, Estudo da pirólise de carvões sulbrasileiros, *Anais do III Congresso Brasileiro de Energia*, Rio de Janeiro, outubro 1984, pp. 312-321.
127. H.TOSCANI e col., Projeto CIGAS - Gaseificação de carvão em leito fluidizado sob pressão, *Anais do III Congresso Brasileiro de Energia*, Rio de Janeiro, outubro 1984, pp. 254-262.
128. E.M.CANEPA e col., UNITEC-Unidade integrada de tecnologia de carvão, *Anais do III Congresso Brasileiro de Energia*, Rio de Janeiro, outubro 1984, pp. 371-379.
129. U.F.SCHUCHARDT, Considerações sobre o potencial de liquefação de carvões brasileiros, *Química Nova*, Jan.1984, pp.3-4.
130. M.O.CENCIG - G.J.S.CIAMPI - C.A.LUENGO, Aplicações da hidropirólise rápida à conversão de carvões e biomassas, *Anais do IV Congresso Brasileiro de Energia*, Rio de Janeiro, agosto 1987, pp. 29-40.
131. E.A.TICIANELLI, "Sistemas eletroquímicos de geração e aproveitamento de hidrogênio: Eletrolizadores e células a combustível", em "Fontes Alternativas de Energia" (Primeira coletânea), E.LEBRE LA ROVERE e M.ROBERT (editores), Projeto FINEP/PNUD/UNESCO - BRA/004, 1985, pp. 285-322.
132. E.PERES DA SILVA, "Hidrogênio: geração, armazenamento e conservação", em "Economia & Tecnologia da Energia", Editora Marco Zero / FINEP, Rio de Janeiro, 1985, pp. 402-420.
133. O Programa Hidrogênio Eletrolítico da CESP, *Energia*, 35 (1984)14-18.
134. E.LEBRE LA ROVERE, A necessidade de um enfoque alternativo para o planejamento energético: em busca de estratégias de desenvolvimento a baixo perfil de demanda de energia, *Anais do III Congresso Brasileiro de Energia*, Rio de Janeiro, outubro 1984, pp. 991-1002.
135. S.DE SALVO BRITO, "Energia em países em desenvolvimento", em "Economia & Tecnologia da Energia", Editora Marco Zero / FINEP, Rio de Janeiro, 1985, pp. 562-572.
136. A.C.BÕA NOVA, *Energia e classes sociais*, Editora Vozes, São Paulo, 1986.
137. D.E.BALL, Some aspects of technological economics, The Chemical Society, Monograph No. 25, London, 1974.
138. G.BRUNNER - J.CAMARGO - R.HOFFMANN, Liquid fuels from oil shale by high-pressure hydrogen-retorting, *Anais do III Congresso Brasileiro de Energia*, Rio de Janeiro, outubro 1984, pp. 302-311.

139. H.BRUECKNER - W.WHER - J.V.JARDIM DE CAMARGO, Combustão de carvão mineral em unidade de leito fluidizado, *Anais do III Congresso Brasileiro de Energia*, Rio de Janeiro, outubro 1984, pp. 243-253.
140. F.CARAZZA e col., Carboquímica vegetal: aproveitamento do licor pirolenhoso, *Anais do IV Congresso Brasileiro de Energia*, Rio de Janeiro, agosto 1987, pp. 60-71.
141. R.CYPRES - S.FURFARI -M.GHODSI, Hydropyrolysis - Third way for coal conversion, *Erdol und Kohle*, 36, 10(1983)471-477.
142. M.O.CENCIG - C.A.LUENGO, Possibilidades da hidropirólise para a carboquímica nacional, *Anais do I Encontro de Carboquímica*, Vitória (BA), 15-17 agosto 1988, pp. 147-163.
143. M.O.CENCIG e col., Resultados preliminares de la hidropirólisis rápida del carbón de Rio Turbio (Argentina), *Anais do I Encontro de Carboquímica*, Vitória (BA), 15-17 agosto 1988, pp. 99-105.
144. A.O.HERRERA e col., Catastrophe or new society ? A latin american world model, *International Development Research Center / IDRC-064e*, Ottawa, 1976.
145. M.L.GORBATY e col., Coal science: basic research opportunities, *Science*, 206(1979)1029-1034.
146. I.WENDER, Coal science in a changing world, *Fuel*, 64 (1985)1035-1038.
147. L.BOXER, Perspectives for coal science, *Fuel*, 65(1986)1630-1631.
148. R.C.NEAVEL, Coal science: an idiosyncratic view, *Fuel*, 65 (1986)1632-1637.
149. G.L.DIAS DA SILVA, Energia, necessidades, esperanças. Resumo e conclusões do 13o Congresso Mundial da Energia, *Electricidade*, 233(1987)123-133.
150. T.B.JOHANSSON - R.H.WILLIAMS, Energy conservation in the global context. A. Overview, *Energy*, 12, 10/11(1987)907-919.
151. G.R.HILL, "Critical paths to coal utilization", em "Scientific problems of coal utilization", B.R.COOPER (ed.), *Technical Information Center / U.S. Department of Energy*, 1978, pp. 1-12.

CURRICULUM VITAE

data: outubro 1989

Mario Oscar Cencig

Nascido em 31/7/45, casado, dois filhos

EDUCAÇÃO

1961 Bachiller, Buenos Aires, Argentina
1968 Licenciado em Química, FCEyN, Argentina
1969 Quinto Curso Panamericano de Metalurgia,
Comisión Nacional de Energia Atómica,
Argentina
Doutorando, Instituto de Química-UNICAMP

PUBLICAÇÕES RELATIVAS A TESE

(Hidro)pirólise de carvões. Revisão bibliográfica,
junho de 1981 (não publicada).

1. Insumos químicos a partir da hidropirólise rápida de carvões, M.O.CENCIG - E.G.SCHUSTERMAN - U.F.SCHUCHARDT - C.A.LUENGO, Energia 24 (1983)24-42.

Hidropirólise rápida de carvões, M.O.CENCIG - C.A.LUENGO - R.B.PEEL - U.F.SCHUCHARDT, Anais da 34a. Reunião Anual da SBPC (1982)531.

Hidropirólise rápida (HPR) de carvões, M.O.CENCIG, abril de 1983, trabalho que recebeu o Prêmio mencionado (não publicado).

2. Insumos aromáticos a partir do carvão de Candiota: resultados da hidropirólise rápida, M.O.CENCIG - J.R.GOMES - C.A.LUENGO, Anais do III Congresso Brasileiro de Energia, 1(1984)273-280.
3. Flash hydrolysis of a high ash Brazilian coal, M.O.CENCIG - G.J.S.CIAMPI - C.A.LUENGO, in "Coal Characterisation for Conversion Processes 1986", Proceedings Rolduc Symposia on Coal Science, J.A. MOULIJN - F.KAPTEIJN (eds.), Elsevier, 1987.
4. Flash hydrolysis of a high ash Brazilian coal, M.O.CENCIG - G.J.S.CIAMPI - C.A.LUENGO, Fuel Process.Technology 15(1987)83-87.
5. Aplicações da hidropirólise rápida à conversão de carvões e biomassas, M.O.CENCIG - G.J.S.CIAMPI - C.A.LUENGO, Anais do IV Congresso Brasileiro de Energia (1987)29-40.
6. Conversão de carvões por hidropirólise, C.A.LUENGO -M.O.CENCIG, em Economia & Tecnologia da Energia, Editora Marco Zero/FINEP, RJ, 1987.

7. Possibilidades da hidropirólise para a carboquímica nacional, M.O.CENCIG - C.A.LUENGO, Anais I Encontro de Carboquímica, Vitória (ES), 15-17 Agosto 1988, pp. 147-163.
8. Resultados preliminares de la hidropirólisis rápida del carbón de Rio Turbio (Argentina), M.O.CENCIG - G.J.S.CIAMPI - C.A.LUENGO - J.R.FUSCO - A.L.CUKIERMAN - N.O.LEMCOFF, Anais I Encontro de Carboquímica, Vitória (ES), 15-17 Agosto 1988, pp. 99-105.

PRÊMIO

"UNICAMP - Incentivo à Pesquisa", instituído pelo Convênio Unicamp/CNPq, pelo trabalho realizado no desenvolvimento da técnica de hidropirólise rápida com carvões minerais brasileiros (1983).

RELATÓRIOS TÉCNICOS

1. Projeto "LCA-FINEP-Carvões",
Relatório Final Fase II, 1981, 30 páginas.
coautor
2. Projeto "Hidropirólise Rápida",
Relatório Final Fase III, 1983, 98 páginas.
coautor
3. Projeto "Hidropirólise Rápida do Carvão de Candiota",
Relatório Final Fase IV, 1985, 94 páginas.
coautor

AREAS DE INTERESSE

- * Fontes alternativas de energia e insumos químicos: carvão mineral, vegetal e biomassas.
- * Desenvolvimento de tecnologias de conversão energética.
- * Propriedades termodinâmicas e físico-químicas de materiais e processos.
- * Planejamento de sistemas energéticos.

ATIVIDADES

- 1980 - Pesquisador, LCA/IFGW/UNICAMP
 1983 - Coordenador Técnico do LCA/IFGW
 1986 - Executivo Substituto, Convênio PNUD-ONUDI / UNICAMP -LCA
 Experto em Missão da ONUDI (1986 e 1989)
 1987 - Professor assistente, Curso de Pós-Graduação em "Planejamento de Sistemas Energéticos", FEC / UNICAMP
 jan/maio 1989 Comissões Organizadoras: "Simpósio sobre Cogeração de Energia na Indústria" (Editor dos Anais), e "I Congresso Brasileiro de Planejamento Energético"

OUTRAS PUBLICAÇÕES

1. Comportamiento bajo irradiación de materiales combustibles, M.O.CENCIG - J.MARTICORENA - R. OLEZZA, Report CNEA/CN 2/135 (1974).
2. Conductividad térmica del dióxido de uranio, M.O.CENCIG, Report i.a. 79, CNEA (1975).
Cinética de oxidación del dióxido de uranio, CAB/CNEA (1976), não publicado.
3. Pirólise ultra-rápida de biomassas para obtenção de insumos químicos e energéticos, C.A.LUENGO - M.O.CENCIG, Anais do Seminário "Brasil-Europa" de Energia de Biomassa e Resíduos, Belo Horizonte, 11-15 Abril 1988.
4. Materiais e energéticos alternativos a partir de biomassas, C.A.LUENGO - M.O.CENCIG - A.R.COUTINHO - G.J.S.CIAMPI, Anais I Congresso Brasileiro de Planejamento Energético, UNICAMP, 8-12 Maio 1989.
5. Biomass pyrolysis in Brazil: Status report, C.A.LUENGO - M.O.CENCIG, apresentado no "Pyrolysis Liquids Upgrading and Utilisation Group" (PLUUG) Seminar, Luxembourg, 21-22 May 1989.
6. Fuels and chemicals from biomass in Brazil, C.A.LUENGO - M.O.CENCIG, apresentado na 5th European Conference "Biomass for Energy and Industry", Lisbon (Portugal) 9-13 October 1989.

OUTROS RELATÓRIOS TÉCNICOS

1. Primer Informe Técnico sobre la gasificación de carbones vegetales (DP/PAR 83/010/11-01), M.O.CENCIG, Asunción, marzo de 1986, 9 páginas.
2. Sobre la gasificación de carbones vegetales y leñas, Informe Técnico (PNUD DP/PAR/83/010), M.O.CENCIG, Asunción, julio de 1986, 50 páginas.
3. Projeto "OLDIBIO (Óleo Diesel a partir da Biomassa)", M.O.CENCIG - G.J.S.CIAMPI - C.A.LUENGO, 1987, 61 páginas.
4. Gasificación de leña y carbón vegetal. Informe de Misión (PNUD DP/PAR/88/011), M.O.CENCIG, Asunción, mayo de 1989, 28 páginas.