



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA E
ENGENHARIA DE ALIMENTOS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA
QUÍMICA**

**ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DA PIRITA NO
PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO DIRETA DO CARVÃO**

FELIPE GOMES SANTOS

**FLORIANÓPOLIS
2013**

Felipe Gomes Santos

**ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DA PIRITA NO
PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO DIRETA DO CARVÃO**

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Gracher Riella

Coorientador: Prof. Dr. Ricardo Vieira

Florianópolis
2013

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Universitária da UFSC.

Santos, Felipe Gomes

Estudo da atividade catalítica da pirita no processo de liquefação direta do carvão / Felipe Gomes Santos ; orientador, Humberto Gracher Riella ; coorientador, Ricardo Vieira. - Florianópolis, SC, 2013.

81 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química.

Inclui referências

1. Engenharia Química. 2. Liquefação direta. 3. Carvão mineral. 4. Pirita. 5. Catalisador. I. Riella, Humberto Gracher. II. Vieira, Ricardo. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. IV. Título.

ESTUDO DA ATIVIDADE CATALÍTICA DA PIRITA NO PROCESSO DE LIQUEFAÇÃO DIRETA DO CARVÃO

Por

Felipe Gomes Santos

Dissertação julgada para obtenção do título de **Mestre em Engenharia Química**, área de concentração **Desenvolvimento de Processos Químicos e Biotecnológicos**, e aprovada em sua forma final pelo **Programa de Pós Graduação em Engenharia Química** da Universidade Federal de Santa Catarina.

Prof. Dr. Humberto Gracher Riella
Orientador

Prof. Dr. Ricardo Vieira
Co-orientador

Prof. Dr. Ricardo Antônio Franciscio Machado
Coordenador

Banca Examinadora:

Prof.^a Dr.^a Maria Ana Pignatel Marcon Martins

Prof. Dr. Adriano Michael Bernardin

Prof. Dr. Nivaldo Cabral Kuhnen

Florianópolis, 22 de abril de 2013.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Grande Espírito, que é Deus para mim, por esta oportunidade de crescimento.... que me ajudou a ter mais controle de mim mesmo... que me ajudou a vencer alguns medos ... que me ajudou a lutar pela Alegria de cada dia... e de ser cada vez mais grato pelo ar que respiro. Aho metakuye oyasín!

Aos meus pais por acreditarem em mim e me propiciarem as condições necessárias para realizar este trabalho.

Ao professor Ricardo Vieira por suas orientações, amizade e a cima de tudo... comprometimento.

Ao professor Humberto Gracher Riella por acreditar em meu trabalho e esforço.

A FAPESC, através do convênio 16.777/2008-0, sem o qual este trabalho não teria acontecido.

A Universidade do Sul de Santa Catarina e seus colaboradores pelo apoio, confiança e infraestrutura proporcionados para a realização dos experimentos.

A professora Maria do Carmo Ruaro Peralba em me receber na UFRGS e colaborar no entendimento das separações dos produtos das reações.

A Indústria Carbonífera Rio Deserto por ceder as amostras de carvão e pirita.

A minha irmã Carine Cascaes Tartari pela grande amizade e por me dar as chaves de sua morada. Sem sua ajuda teria sido muito mais difícil! Gratidão!

Ao Juliano Souza dos Passos pela grande ajuda nos experimentos e discussões.

Aos companheiros de muitos estudos... Délcio, Artur, Marcos, Diego, Diane. Pessoal ... satisfação!

A minha companheira Manoela Nascimento por ... tudo.

Ao Edevilson por sempre me ajudar na secretaria da Pós-Graduação em Engenharia Química.

A Ecovila São José que através dela solidifiquei meu caminho.

A CAPES pelo suporte financeiro.

A Ilha de Florianópolis por sempre me receber tão bem.

Enfim, a tudo e a todos que de alguma maneira tenham colaborado para a realização deste trabalho.

Muito obrigado!

“Devemos compreender que a ciência sozinha não é suficiente. Ela não pode nos dar a ‘verdade’ final. Ela não pode nos dizer por que estamos aqui, o que devemos fazer, ou como devemos viver. A ciência e as descobertas que ela fornece não são nem boas nem más, porém as coisas que os homens fazem com elas podem salvar a terra... ou destruí-la totalmente.”

(Rod O’Connor)

RESUMO

Este trabalho descreve o estudo da liquefação direta do carvão catarinense, empregando sulfeto férrico impregnado *in situ* (pirita sintética) ou pirita natural como catalisadores. O objetivo do estudo foi avaliar a atividade catalítica da pirita nesta reação, visando à produção de hidrocarbonetos líquidos leves. Os experimentos de liquefação foram conduzidos em reator de alta pressão, em escala de bancada e em sistema de batelada. O reator foi carregado com cerca de 20g de carvão impregnado com 2% em massa de pirita sintética ou misturado com 5% em massa de pirita natural como catalisadores. Foi ainda utilizada a tetralina como solvente, atmosfera de hidrogênio e temperaturas de reação de até 380°C. As variáveis empregadas foram: a temperatura (300°C, 350°C e 380°C), a pressão (25bar, 50bar e 75bar) e a natureza do catalisador (pirita sintética ou pirita natural). Os produtos das reações foram separados em óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos através de fracionamento por solubilidade. Os resultados mostraram que a Conversão Total aumentou com a elevação da temperatura da reação, mas foi pouco influenciada pela variação da pressão de hidrogênio. A presença dos catalisadores incrementou a Conversão Total em 3% e 4,5%, quando empregada pirita natural e pirita sintética, respectivamente. Todas as reações foram majoritariamente seletivas em pré-asfaltenos. A elevação da temperatura aumentou a seletividade em pré-asfaltenos e a variação da pressão de hidrogênio não apresentou influência significativa na seletividade dos produtos. Em comparação com uma reação sem adição de catalisador, a seletividade em óleos aumentou em 5,5% com o uso de pirita natural como catalisador e em 11,6% com o uso da pirita sintética. O rendimento de todas as frações aumentou com a elevação da temperatura. O maior rendimento obtido em óleos foi de 10%. Conversões Totais e rendimentos em óleos mais expressivos não foram obtidos devido às limitações do reator, ou seja, as baixas temperaturas trabalhadas e a possível deficiência no sistema de agitação.

Palavras-chave: Liquefação direta. Carvão. Pirita. Asfaltenos.

ABSTRACT

This work describes the study of direct liquefaction of a coal from Santa Catarina, employing ferric sulfide impregnated *in situ* (pyrite synthetic) or natural pyrite as catalysts. The aim of the study was to evaluate the catalytic activity of pyrite in this reaction, aiming at the production of lighter liquid hydrocarbons. The liquefaction experiments were conducted at bench scale in high-pressure batch reactor. The reactor was charged with about 20g of coal impregnated with 2 wt% of pyrite synthetic or mixed with 5 wt% of natural pyrite as catalysts. It was also used tetralin as solvent, atmosphere of hydrogen and reaction temperature of up to 380°C. The variables used were: temperature (300°C, 350°C and 380°C), pressure (25bar, 50bar and 75bar) and nature of the catalyst (pyrite synthetic or natural pyrite). The liquefaction products were separated into oils, asphaltenes and preasphaltenes by solvent fractionation. The results showed that Total Conversion increased with the increase of reaction temperature, but it was little influenced by variations in the pressure of hydrogen. Presence of catalysts increased Total Conversion in 3% and 4.5% when employed pyrite natural and synthetic pyrite, respectively. All reactions were mostly selective to preasphaltenes. Rising temperatures increased selectivity to preasphaltenes and the hydrogen pressure variation showed no significant effect on the selectivity of the products. In comparison with a reaction carried out without added catalyst, oil selectivity increased by 5.5% with the use of natural pyrite as catalyst and by 11.6% with the use of synthetic pyrite. Yield of all fractions increased with increasing reaction temperature. The higher oils yield obtained was 10%. Total Conversions and oil yields more expressive were not obtained due to limitations in the reactor, that is, low temperatures worked and possible deficiency in the stirring system.

Keywords: Direct liquefaction. Coal. Pyrite. Asphaltenes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fluxograma genérico do processo de LDC.....	28
Figura 2 – Desidrogenação da tetralina.	32
Figura 3 – Dissociação de H_2 na superfície do catalisador.	35
Figura 4 – Fotografia do sistema empregado para as reações de LDC.	43
Figura 5 - Fluxograma do método utilizado para determinação da Conversão Total (X).....	45
Figura 6 – Fluxograma geral do fracionamento por solubilidade realizado.	46
Figura 7 - Fluxograma detalhado do procedimento de fracionamento por solubilidade.	48
Figura 8 – Produto líquido após reação de LDC.	53
Figura 9 – Resultados de Conversão Total das reações de LDC.....	54
Figura 10 – Gráfico da Conversão Total em função da temperatura. Condições de reação: 50bar (P_{iH_2}), pirita sintética.	55
Figura 11 – Gráfico do efeito da pressão na Conversão Total. Condições de reação: 350°C e pirita sintética.	58
Figura 12 – Gráfico do efeito do catalisador na Conversão Total. Condições de reação: 50bar (P_{iH_2}), 350°C.....	60
Figura 13 – Efeito da temperatura na seletividade em PA, AS e OL. Condições de reação: 50bar (P_{iH_2}), pirita sintética.....	62
Figura 14 – Efeito da pressão na seletividade em OL, AS e PA. Condições de reação: 350°C, pirita sintética.	63
Figura 15 – Efeito do catalisador na seletividade em OL, AS e PA. Condições de reação: 350°C, 50bar (P_{iH_2}).....	64
Figura 16 – Gráfico do rendimento de PA, AS e OL em função da temperatura. Condições de reação: 50bar (P_{iH_2}), pirita sintética.	66
Figura 17 – Efeito da P_{iH_2} no rendimento de OL, AS e PA. Condições de reação: 350°C, pirita sintética.	68
Figura 18 – Gráfico do efeito do catalisador no rendimento de OL, AS e PA. Condições de reação: 350°C, 50bar (P_{iH_2}).	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Tecnologias desenvolvidas de LDC desde 1970.	26
Tabela 2 – Condições reacionais e nomenclatura dos experimentos.....	49
Tabela 3 – Resultados de análise imediata e enxofre total das amostras de carvão CE4500 e pirita natural	51
Tabela 4 – Análise petrográfica do carvão CE4500.....	51
Tabela 5 – Teor de ferro total nas amostras de carvão CE4500, pirita natural e carvão impregnado com pirita sintética.....	52
Tabela 6 - Resultados de Conversão Total (X), Seletividade (S) e Rendimento (Y) de OL, AS e PA de todos os experimentos de LDC. ..	53
Tabela 7 – Condições reacionais e pressões finais alcançadas para todos os experimentos de LDC.	57
Tabela 8 – Resultados de Seletividade em PA, AS, OL e X das reações de LDC.....	60
Tabela 9 – Resultados de rendimento de PA, AS, OL e X obtidos nas reações de LDC.....	65

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AS	asfaltenos
b.s	base seca
Co	cobalto
CO	monóxido de carbono
CTL	do inglês Coal-to-liquid
d.a.cat.f	livre de umidade, cinzas e catalisador
d.a.f	livre de umidade e cinzas, do inglês <i>dry ash free</i>
Fe	ferro
Fe(CO) ₅	pentacarbonilferro
Fe _{1-x} S	pirrotita
Fe ₂ S ₃	sulfeto férrico
FeCl ₃	cloreto férrico
FeS ₂	pirita
GTL	do inglês Gas-To-Liquid
H ₂	gás hidrogênio
H ₂ S	ácido sulfídrico
LDC	liquefação direta de carvão
m _{carvão}	massa de carvão
Mo	molibdênio
m _{PA}	massa de PA
Na ₂ S	sulfeto de sódio
Ni	níquel
OL	óleos
PA	pré-asfaltenos
Pf _{H2}	pressão final de hidrogênio (no reator)
Pi _{H2}	pressão inicial de hidrogênio (no reator)
S _{AS}	seletividade em asfaltenos
S _{OL}	seletividade em óleos
SnCl ₄	cloreto de estanho
S _{PA}	seletividade em pré-asfaltenos
THF	tetrahydrofurano
THF-I	insolúveis em THF
THN	tetralina ou 1,2,3,4-tetrahidronaftaleno
X	conversão total
Y	rendimento
Y _{AS}	rendimento de asfaltenos
Y _{OL}	rendimento de óleos
Y _{PA}	rendimento de pré-asfaltenos
ZnCl ₂	cloreto de zinco

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	21
2 OBJETIVOS	23
2.1. OBJETIVO GERAL	23
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	25
3.1 BREVE HISTÓRICO DA LIQUEFAÇÃO DE CARVÃO	25
3.2 LIQUEFAÇÃO DO CARVÃO	26
3.2.1 Liquefação direta	27
3.2.1.1 Mecanismos reacionais	29
3.2.1.2 Reações de transferência de hidrogênio	30
3.2.1.2.1 <i>O papel do solvente</i>	31
3.3 CATÁLISE NA LIQUEFAÇÃO DIRETA DE CARVÃO	34
3.3.1 Catalisadores a base de ferro	38
3.3.1.1 A pirita como catalisador	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	41
4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARVÃO E PIRITA	41
4.1.1 Caracterização das amostras	41
4.2 IMPREGNAÇÃO <i>IN SITU</i> DE PIRITA SINTÉTICA NO CARVÃO	42
4.3 REAÇÕES DE LIQUEFAÇÃO DIRETA DO CARVÃO.....	42
4.3.1 Equipamento	42
4.3.2 Procedimento reacional	43
4.3.3 Separação dos produtos.....	44
4.3.3.1 Conversão Total (X).....	44
4.3.3.2 Seletividade em óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos.....	46
4.3.4 Cálculo do rendimento de óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos	48
4.3.5 Condições reacionais e nomenclatura	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	51
5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARVÃO E PIRITA	51
5.2 REAÇÕES DE LIQUEFAÇÃO DIRETA DO CARVÃO.....	52

5.2.1 Conversão Total (X)	54
5.2.1.1 Efeito da Temperatura na Conversão Total	55
5.2.1.2 Efeito da pressão na Conversão Total.....	57
5.2.1.3 Efeito do catalisador na Conversão Total	59
5.2.2 Seletividade	60
5.2.2.1 Efeito da temperatura na seletividade	61
5.2.2.2 Efeito da pressão na seletividade	62
5.2.2.3 Efeito do catalisador na seletividade.....	63
5.2.3 Rendimento	64
5.2.3.1 Efeito da temperatura no rendimento.....	65
5.2.3.2 Efeito da pressão no rendimento.....	67
5.2.3.3 Efeito do catalisador no rendimento	69
6 CONCLUSÃO	71
7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	72
REFERÊNCIAS	74

1 INTRODUÇÃO

O aumento da população mundial gera um avanço no consumo dos recursos naturais do planeta. Desta maneira, no sistema atual, o consumo de petróleo e gás natural continua crescendo e o fornecimento destes recursos fósseis vai se tornando instável e inadequado para um futuro não muito distante. Assim, o monopólio do petróleo no mundo tem resultado em muitas crises e oscilações no seu fornecimento.

Neste cenário surge o carvão como uma fonte alternativa de energia ao petróleo. Kabe et al. (2004) afirmam não haver dúvida de que o carvão é um recurso valioso e que pode ser o mais importante combustível do século 21, devido à quantidade de depósitos de carvão no planeta ser dez vezes maior do que qualquer outra fonte carbonácea e por estar melhor distribuído geograficamente no mundo do que o petróleo.

Em muitos países a segurança no fornecimento de combustíveis líquidos será fortemente influenciada pela capacidade em utilizar fontes de hidrocarbonetos que não sejam de petróleo. No ritmo de consumo atual as reservas de petróleo se esgotarão em aproximadamente 50 anos (MITCHELL, 2008). Este fato deve motivar o processo de transformação direta do carvão mineral em energia ou em combustíveis energéticos.

Um dos processos de valorização do carvão é a liquefação do carvão mineral, produzindo uma mistura complexa de hidrocarbonetos, os quais podem ser separados em três principais frações, de acordo com a sua solubilidade em solventes orgânicos. Estas frações são: óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos. Óleos representam a fração mais leve e a mais valorizada economicamente, devido aos produtos de sua composição se encontrarem na faixa da gasolina e do óleo diesel. Esta fração é solúvel em n-hexano e insolúvel em tolueno. Os asfaltenos configuram a fração intermediária, são formados predominantemente por anéis aromáticos policondensados e cadeias alifáticas laterais. Esta fração é solúvel em tolueno. Já os pré-asfaltenos caracterizam a fração mais pesada, solúvel em tetrahydrofurano e insolúvel em benzeno e n-hexano (PINTO et al., 1995).

Na liquefação direta do carvão, a matéria prima é dispersa em um solvente, o sistema é submetido a altas temperaturas e pressões de hidrogênio, produzindo, assim, um petróleo sintético, o qual deve ser posteriormente refinado, para gerar combustíveis líquidos específicos (GRAY; TOMLINSON; ELSAWY, 1994).

O processo de liquefação do carvão foi primordial durante a Segunda Guerra Mundial, em função da alta demanda de combustíveis e insumos químicos. Este processo retornou à evidência, como uma rota de produção de combustíveis, durante as crises do petróleo em 1973 e 1979. No entanto, frente à instabilidade, o preço do petróleo não permaneceu alto suficiente para fornecer aos investidores uma segurança de recuperação dos seus investimentos no processo de liquefação (KANDIYOTI; HEROD; BARTLE, 2006).

Embora o custo dos combustíveis, oriundos da liquefação direta do carvão, tenha reduzido significativamente na última década, sua viabilidade comercial ainda é questionada, e depende intimamente do preço do petróleo (LIU et al., 2009). Contudo, existem ainda muitas razões para a continuidade da pesquisa e desenvolvimento do processo de liquefação do carvão, principalmente, frente ao iminente esgotamento do petróleo como fonte energética. Sendo assim, o cenário energético do futuro prevê o desenvolvimento de combustíveis fósseis para suprir os materiais derivados de petróleo (DERBYSHIRE, 1989). Todavia, a viabilidade econômica e de operação do processo de conversão do carvão em produtos líquidos comercializáveis é dependente do desenvolvimento de catalisadores altamente eficientes nesta reação (DERBYSHIRE, 1989; SUZUKI, 1994).

Dessa maneira, o presente trabalho visa aumentar a compreensão do processo de liquefação direta do carvão através da realização de reações de liquefação direta de carvão catarinense, com consequente avaliação da atividade catalítica da pirita nesta reação.

Foi empregada a Conversão Total como parâmetro básico da eficiência das reações realizadas. Este parâmetro expressa o rendimento, em massa, de quanto do carvão (livre de umidade e cinzas) foi convertido em produtos solúveis em tetrahidrofurano.

O outro parâmetro de avaliação das reações de liquefação direta foi o fracionamento por solubilidade, separando, por precipitação, as frações de pré-asfaltenos e asfaltenos. A fração de óleos, a de principal interesse, foi quantificada por diferença.

2 OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo da reação de liquefação direta do carvão catarinense e a avaliação da atividade catalítica da pirita nesta reação.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- ✓ Definir um processo de impregnação *in situ* de sulfeto férrico (pirita sintética) no carvão;
- ✓ Realizar as reações de liquefação direta do carvão, empregando pirita natural e pirita sintética como catalisador;
- ✓ Avaliar a Conversão Total das reações em função das variáveis do processo: temperatura, pressão e natureza do catalisador;
- ✓ Separar, através do fracionamento por solubilidade, e quantificar as frações de óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos, formadas nas reações de liquefação direta;
- ✓ Estimar a influência das variáveis de processo na seletividade e rendimento em óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos;
- ✓ Avaliar a atividade catalítica da pirita natural na reação de liquefação direta do carvão.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 BREVE HISTÓRICO DA LIQUEFAÇÃO DE CARVÃO

É comumente atribuída à Friedrich Bergius a descoberta do processo de Liquefação Direta do Carvão (LDC), em 1913. Este fato levou Bergius a ser premiado com o Prêmio Nobel da Química em 1931 (GIVENS; GARG, 1983; LIU; SHI; LI, 2010; MITCHELL, 2008). Mais tarde, em 1923, Franz Fischer e Hanz Tropsch desenvolveram o processo de Liquefação Indireta do Carvão (LIC), conhecido atualmente como síntese de Fischer-Tropsch (LIU, 2005; LIU; SHI; LI, 2010). Desde então, estas duas tecnologias passaram por vários estágios de desenvolvimento, determinado principalmente pela disponibilidade de petróleo.

A carência de petróleo durante a Segunda Guerra Mundial, na Alemanha, deu início a grandes esforços para a conversão do carvão em combustíveis líquidos. Assim, iniciou-se o desenvolvimento de uma tecnologia que consistia na hidrogenação do carvão, a altas pressões e temperaturas, com o objetivo de sintetizar produtos líquidos (THAKUR; THOMAS, 1984).

Durante a Segunda Guerra, a liquefação direta do carvão foi empregada, extensivamente, para produzir combustível de aviação com alta octanagem (GRAY; TOMLINSON; ELSAWY, 1994). O ápice da produção de combustíveis na Alemanha alcançou a cifra de 4,23Mt/ano a partir da liquefação direta do carvão e 0,59Mt/ano por liquefação indireta do carvão. No mesmo período, os países do Reino Unido, Japão e França também construíram plantas de liquefação de carvão (GAO; ZHANG, 2004 apud LIU, 2005).

A descoberta de petróleo acessível no Oriente-Médio, no início dos anos 1950, interrompeu, praticamente, todos os desenvolvimentos ligados ao processo de liquefação do carvão no mundo (LONGWELL; RUBIN; WILSON, 1995; WILLIAMS; LARSON, 2003), exceto na África do Sul, devido à indisponibilidade de petróleo e ao embargo econômico imposto àquele país. Este fato conduziu a África do Sul a grandes desenvolvimentos, principalmente, na tecnologia Fischer-Tropsch (LIU, 2005; LIU; SHI; LI, 2010).

O interesse na liquefação direta do carvão por parte de alguns países como Estados Unidos, Alemanha, Japão e Reino Unido, foi renovado nos anos 70, principalmente, devido aos altos preços do petróleo, ocasionados pela crise de 1973 (LONGWELL; RUBIN; WILSON, 1995). Este interesse levou ao desenvolvimento de alguns

processos de liquefação direta do carvão (Tabela 1). Contudo, um novo desinteresse ocorreu na década de 80, devido à queda no preço do petróleo (WILLIAMS; LARSON, 2003). Apesar de tudo, a tecnologia de liquefação do carvão apresentou avanços significativos. A pressão de reação foi reduzida de 70MPa para 20MPa e o rendimento em produtos líquidos aumentou de 44% no processo SRC-II para 58% nos processos IGOR e NEDOL, e mais do que 60% nos processos CTSL e Shenhua. Os custos também diminuíram significativamente. Contudo, estes desenvolvimentos foram descontinuados e nenhum dos processos se tornou comercial, exceto o processo Shenhua na China (LIU; SHI; LI, 2010).

Tabela 1 – Tecnologias desenvolvidas de LDC desde 1970.

País	Processo	Capacidade (t/d)	Ano
E.U.A	SRC-I	6	1974
	SRC-I/II	50/25	1974-1981
	EDS	250	1979-1983
	H-Coal	600	1979-1982
	CTSL	2	1985-1992
	HTI	3	1990s
Alemanha	IGOR	200	1981-1987
	PYROSOL	6	1977-1988
Japão	BCL	50	1986-1990
	NEDOL	150	1996-1998
UK	LSE	2,5	1983-1995
Antiga USSR	CT-5	7	1986-1990
China	Shenhua	6	2002-
	Shenhua	3000	2004

Fonte: (DADYBURJOR; LIU, 2004; LI, 2006 apud LIU; SHI; LI, 2010).

3.2 LIQUEFAÇÃO DO CARVÃO

Liquefação do carvão significa a conversão do carvão sólido em produtos líquidos (WHITEHURST et al., 1980 apud KABE et al., 2004). Estes produtos podem ser refinados, gerando combustíveis para motores e produtos químicos (WORLD COAL INSTITUTE, 2005).

A liquefação do carvão também é conhecida como *coal-to-liquid* ou processo CTL. O seu principal objetivo é quebrar as estruturas moleculares do carvão e adicionar hidrogênio nelas. Hoje em dia têm sido utilizados, principalmente, dois métodos para liquefação do carvão:

a liquefação direta e a liquefação indireta do carvão. (DADYBURJOR; LIU, 2004 apud LIU; SHI; LI, 2010).

A liquefação do carvão produz uma mistura complexa de hidrocarbonetos, os quais são geralmente separados em três frações, de acordo com a sua solubilidade em solventes orgânicos. Estas frações são: óleos (OL), asfaltenos (AS) e pré-asfaltenos (PA). Os óleos representam a fração mais leve e valorizada economicamente, devido aos produtos de sua composição estarem na faixa da gasolina e do óleo diesel. Esta fração é solúvel em n-hexano e insolúvel em tolueno. Os asfaltenos configuram a fração intermediária. Esta fração é solúvel em tolueno. Já os pré-asfaltenos caracterizam a fração mais pesada, solúvel em tetrahydrofurano e insolúvel em tolueno e n-hexano (PINTO et al., 1995). Separação deste gênero é geralmente realizada em trabalhos de pesquisa, visto que, no âmbito industrial emprega-se a destilação.

Na liquefação indireta do carvão, o carvão é gaseificado para, primeiramente, produzir uma mistura gasosa denominada gás de síntese ou *syngas*. Esta mistura é constituída, majoritariamente, de monóxido de carbono e hidrogênio. O gás de síntese, depois de retiradas as impurezas e ajustada a relação H_2/CO (se necessário), é então convertido em produtos líquidos na presença de catalisadores. Esta técnica também é conhecida por *gas-to-liquid*, ou processo GTL. A conversão do gás de síntese em combustíveis para motores é bem conhecida como síntese de Fischer-Tropsch. Já a liquefação direta do carvão envolve a conversão do carvão diretamente para produtos líquidos, sem a produção do gás de síntese como um passo intermediário (KABE et al., 2004).

A tecnologia de liquefação indireta do carvão é largamente comercializada na África do Sul e produz cerca de um terço da gasolina e diesel do país. O gás natural também pode produzir combustíveis líquidos, através da tecnologia GTL, a partir da reforma do gás natural seguida da síntese de Fischer-Tropsch, dando origem a derivados similares aos do petróleo (GRAY; TOMLINSON; ELSAWY, 1994).

Em contraste com a liquefação indireta do carvão, a tecnologia de liquefação direta do carvão ainda não é comercialmente provada, e informações disponíveis em domínio público são limitadas, com diferentes descobertas vindas de poucas avaliações realizadas (WILLIAMS; LARSON, 2003).

3.2.1 Liquefação direta

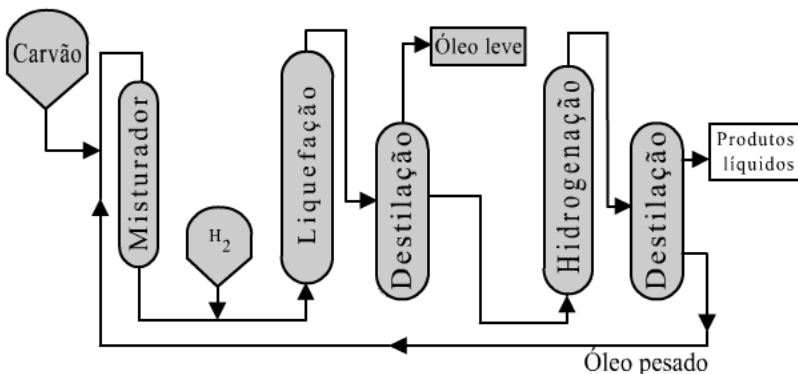
Hidrogênio é a chave para converter o carvão em combustíveis líquidos. Combustíveis líquidos contêm em torno de 14% de hidrogênio,

enquanto o carvão apresenta cerca de 5%. Este déficit de hidrogênio pode ser suprido pela exposição do carvão a altas pressões de hidrogênio (liquefação direta) ou pelo tratamento catalítico do gás de síntese, produzido na gaseificação, para formar hidrocarbonetos (liquefação indireta) (GRAY; TOMLINSON; ELSAWY, 1994).

Na liquefação direta do carvão, o carvão é disperso em um solvente e o sistema é aquecido a altas pressões de hidrogênio, produzindo assim uma espécie de petróleo sintético, o qual deve ser refinado, gerando assim combustíveis líquidos específicos. Na liquefação indireta do carvão, o gás de síntese, produzido na gaseificação do carvão, passa pelo processo catalítico Fischer-Tropsch, onde podem ser formados hidrocarbonetos com cadeias de C_1 a C_{200} (GRAY; TOMLINSON; ELSAWY, 1994).

A liquefação direta do carvão foi muito investigada no passado. A maioria dos processos atuais para liquefação foi desenvolvida a partir de trabalhos de Bergius e Billiviller e têm algumas características em comum. A Figura 1 apresenta um fluxograma geral de grande parte dos processos de liquefação direta do carvão, o qual é secado, moído e misturado com um solvente doador de hidrogênio e/ou óleo de reciclo proveniente do próprio processo. Esta mistura é, então, bombeada para o reator, onde ocorre a liquefação em atmosfera de hidrogênio a altas pressões e temperatura, na presença ou não de um catalisador. Os produtos da reação de liquefação são separados por destilação. O óleo pesado (resíduo) e uma porção dos leves são hidrogenados e podem ser empregados como solvente doador de hidrogênio, também chamados óleo de reciclo ou reciclagem (KABE et al., 2004).

Figura 1 – Fluxograma genérico do processo de LDC.



Fonte: redesenhado de KABE et al. (2004).

Os processos atuais de liquefação direta utilizam dois ou três reatores em série e sob condições mais amenas, permitindo assim um melhor controle das condições de cada reator, aumentando o rendimento de produtos líquidos e minimizando a formação de hidrocarbonetos gasosos. Este processo é chamado de liquefação multi-estágio. (BURGESS; SCHOBERT, 1991; DAVIS et al., 1989 apud KABE et al., 2004).

3.2.1.1 Mecanismos reacionais

É fato que os mecanismos reacionais da liquefação direta do carvão são muito complexos e ainda não são completamente conhecidos. O entendimento que prevalece é que a liquefação direta do carvão consiste de duas etapas fundamentais e consecutivas: (i) reações de decomposição térmica da estrutura do carvão para gerar radicais livres; (ii) reações de hidrogenação destes radicais livres em produtos mais leves, embora estes produtos possam ser craqueados e, então, hidrogenados novamente. O equilíbrio destas duas etapas governa o desempenho da liquefação direta do carvão. Uma hidrogenação insuficiente dos radicais resultaria em reações retrogressivas entre estes, fato este que levaria à formação de coque, um grupo de produtos quimicamente mais estável do que o carvão. Obviamente, para altos rendimentos de óleo, a estrutura do carvão deve ser quebrada e os radicais livres gerados devem ser completamente hidrogenados (LIU; SHI; LI, 2010).

Tem se tornado quase inquestionável que o mecanismo da liquefação direta do carvão aconteça via radical livre. Uma consideração detalhada da estrutura química do carvão e de seus produtos conduz fortemente ao fato que reações via radical livre controlam a química do carvão (KABE et al., 2004). Este ponto de vista é suportado pela observação geral de que as reações via radical livre controlam os mecanismos da pirólise da maioria das substâncias orgânicas. Princípios gerais da cinética de liquefação do carvão também têm suportado este ponto de vista (NEAVEL, 1982 apud KABE et al., 2004).

Em muitos aspectos, a liquefação direta do carvão está intimamente relacionada à pirólise. Estes processos compartilham uma etapa inicial idêntica, que é a geração de radicais do carvão pela cisão homolítica das ligações carbono-carbono, que acontecem acima de certas temperaturas. Na pirólise, estes radicais são estabilizados por um hidrogênio transferido internamente, ou se recombinam com carbono para formar um material de elevada massa molecular, também

conhecido como *char*. Estes dois eventos também ocorrem na liquefação, junto com a transferência de hidrogênio para os radicais, sendo este hidrogênio proveniente de uma fonte que não seja o próprio carvão. O efeito combinado destes eventos na liquefação direta do carvão produz quantias muito maiores de produtos líquidos do que a reação de pirólise convencional, mas isto ocorre à custa do consumo adicional de hidrogênio. Vários métodos são utilizados para se obter produtos líquidos a partir do carvão, embora todos eles compartilhem a etapa de conversão térmica. Estes métodos diferem, basicamente, se o hidrogênio é fornecido por doador orgânico ou hidrogênio molecular e, se emprega catalisador ou não. As técnicas também diferem quanto à utilização de um solvente e qual o tipo deste solvente (KABE et al., 2004; SPIVEY et al., 2011).

3.2.1.2 Reações de transferência de hidrogênio

As reações de transferência de hidrogênio, que ocorrem durante as reações de liquefação direta do carvão, são essenciais para a conversão do carvão em produtos líquidos. A liquefação direta do carvão requer não somente a adição de hidrogênio, mas também a redistribuição dos átomos de hidrogênio já presentes nas moléculas do carvão. Assim, as reações de transferência de hidrogênio ocorrem entre as moléculas do carvão e os componentes do solvente da reação, bem como entre as moléculas do carvão e o hidrogênio adicionado. As reações de transferência de hidrogênio também acontecem entre os produtos líquidos formados, o solvente e o hidrogênio gasoso. Muitas destas reações, particularmente aquelas que ocorrem nos estágios iniciais, são muito rápidas mesmo na ausência de catalisadores. Frequentemente, solventes que são bons doadores de hidrogênio são utilizados em reações de liquefação para fornecer um meio fluido para os produtos, assim como fornecer uma conveniente fonte móvel de hidrogênio para a decomposição das moléculas do carvão (KABE et al., 2004).

Embora as condições da reação e a natureza dos produtos possam apresentar problemas no desenvolvimento do processo, a etapa principal para a liquefação do carvão no estágio inicial é a decomposição térmica da estrutura do carvão sob atmosfera de hidrogênio, na presença de um solvente doador de hidrogênio (CURRAN et al., 1967; NEAVEL, 1976; DERBYSHIRE; WHITEHURST, 1981 apud KABE et al., 2004). Quando há átomos de hidrogênio que possam estabilizar os radicais do carvão, gerados pela decomposição térmica, o carvão pode ser

convertido em produtos líquidos. Se não houver hidrogênio disponível, os radicais livres se recombinaem para formar produtos líquidos não destiláveis e também produtos sólidos (reações retrogressivas) (MITCHELL, 2008; OHE et al., 1985 apud KABE et al., 2004).

Os solventes doadores de hidrogênio têm grande função na supressão das reações retrogressivas e é importante que a capacidade do solvente não seja excedida. A quantidade de hidrogênio consumida do solvente pode estar diretamente ligada à taxa de aquecimento. O aquecimento lento da reação permite uma maior desidrogenação do solvente (DERBYSHIRE et al., 1986 apud KABE et al., 2004).

Estudos mais aprofundados acerca dos mecanismos reacionais envolvidos na liquefação direta do carvão se fundamentam em experimentos utilizando isótopos, tanto na atmosfera gasosa quanto no solvente (RATTO et al., 1984).

3.2.1.2.1 O papel do solvente

A princípio, a reação sólido-líquido seria um dos fatores limitantes do processo de liquefação do carvão. Nesse caso, a granulometria das partículas e a estrutura porosa do carvão são fatores preponderantes para a difusão do hidrogênio na superfície do carvão. Sendo assim, para aumentar a eficiência da liquefação do carvão é necessário incrementar o contato entre os reagentes e a superfície do sólido. O solvente, além de facilitar o acesso dos reagentes à superfície do carvão, pode também apresentar a capacidade de doar hidrogênio. Estes solventes doadores passam por algumas reações e fornecem para o meio reacional o hidrogênio necessário para estabilizar os radicais livres, formados durante o processo de decomposição térmica do carvão (PINTO et al., 1995). Quanto maior a capacidade de difusão pela estrutura do carvão, mais efetivo será o solvente. Recentemente têm sido realizadas pesquisas a partir de solventes iônicos, com o objetivo de incrementar a molhabilidade do carvão (PAINTER et al, 2010 apud LUCHNER 2010).

Conforme Whitehurst, Mitchell e Farcasiu (1980) apud Zondlo, Liu e Dadyburjor (1994), a composição química do solvente empregado na liquefação direta do carvão é um importante fator na determinação da quantidade e qualidade dos produtos formados. Os solventes tendem a estabilizar, com hidrogênio, os radicais formados durante a decomposição térmica (depolimerização) do carvão, durante o processo de liquefação, prevenindo assim a formação indesejada de produtos pesados. Solventes deste tipo são conhecidos como solventes doadores

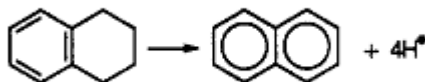
de hidrogênio, e aqueles com maior capacidade doadora, pertencem à classe de hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) e seus derivados parcialmente hidrogenados. O solvente também tem a função de servir como um agente de transferência de calor (SPIVEY et al., 2011).

Thakur e Thomas (1984) também sustentam que a ruptura das ligações químicas do carvão, através da temperatura, resulta na formação de radicais livres altamente reativos. Afirmam ainda, que em solventes não doadores de hidrogênio, os radicais livres reagem entre si ou com as moléculas de carvão, formando grandes fragmentos, os quais são insolúveis em piridina ou benzeno. No entanto, se um solvente doador de hidrogênio é empregado, átomos de hidrogênio são abstraídos do próprio solvente, estabilizando os radicais livres formados durante a reação de liquefação do carvão.

Dessa maneira, através de repetidos ciclos de hidrogenação/desidrogenação, os PAHs podem agir como “transferidores de hidrogênio” entre os radicais livres e o hidrogênio molecular (SPIVEY et al., 2011).

Muitos solventes orgânicos têm sido estudados na reação de liquefação direta do carvão. A tetralina é conhecida como um bom solvente doador de hidrogênio e é facilmente desidrogenada para naftaleno conforme apresentado na Figura 2. Wang et al. (2007) também afirmam que o naftaleno origina-se da desidrogenação da tetralina durante o processo de liquefação direta.

Figura 2 – Desidrogenação da tetralina.



Fonte: Zondlo, Liu e Dadyburjor (1994)

Embora a tetralina possa aumentar significativamente os rendimentos da liquefação do carvão, tal solvente é relativamente caro. Na prática, *recycle loops* são propostos, onde uma fração do produto liquefeito pode ser hidrogenada e reinserida no reator como solvente (ZONDLO; LIU; DADYBURJOR, 1994). Segundo Kouzo et al. (2000), estes solventes de reciclo são compostos por óleos pesados e contêm grandes quantidades de aromáticos tais como naftaleno, fenantreno e pireno. Uma vez que estes compostos aromáticos não possuem

habilidade doadora de hidrogênio, eles devem ser hidrogenados para hidroaromáticos, passando a adquirir a habilidade doadora.

Praticamente todos os processos de liquefação do carvão, tais como: *Solvent-refined coal II*, *Exxon donor-solvent*, *Integrated two-stage liquefaction*, e também o processo *Chevron*, empregam parte dos produtos líquidos da liquefação (óleo de reciclo) como solvente no próprio processo. No processo *Chevron*, a liquefação ocorre em dois reatores separados. Uma mistura de carvão com solvente e/ou óleo de reciclo é introduzida no reator do primeiro estágio. O produto deste reator alimenta o reator do segundo estágio. Grande parte das moléculas de carvão é quebrada e parcialmente dissolvida no primeiro reator, sendo o seu produto refinado cataliticamente no segundo reator, resultando em um óleo que é parcialmente utilizado como solvente na própria reação de liquefação (KABE et al., 2004).

A liquefação de carvão com solventes de diferentes capacidades doadoras de hidrogênio já foi estudada, e os resultados mostraram que a capacidade doadora de hidrogênio do solvente afeta diretamente as reações de liquefação (HU, H. et al 2008).

Em laboratório, solventes doadores de hidrogênio tais como a tetralina, têm sido frequentemente utilizados para estabilizar os radicais livres formados nas reações de liquefação direta do carvão. É importante notar que solventes doadores podem não ser os melhores solventes para dissolver os produtos derivados do carvão, e estes últimos, por sua vez, podem não ser bons doadores de hidrogênio (KANDIYOTI; HEROD; BARTLE, 2006).

Muitos esforços têm sido realizados para esclarecer o mecanismo de transferência de hidrogênio durante o processo de liquefação. Estes mecanismos são importantes, porque afetam os rendimentos e as taxas da reação. Incluem, conseqüentemente, a hidrogenação do carvão, onde o hidrogênio pode ser fornecido pelo hidrogênio molecular, solvente ou do próprio carvão. Do ponto de vista tradicional, as fracas ligações do carvão passam por homólise causada pelo aquecimento, e o solvente serve simplesmente para estabilizar os radicais gerados, não estando o solvente envolvido na quebra das ligações. Contudo este modelo é insuficiente para explicar por completo todos os fatos observados (SPIVEY et al., 2011).

Wright e Severson (1972) apud Givens e Garg (1983) relataram que a adição de compostos de ferro, nas reações de liquefação direta do carvão, aumentou a capacidade de transferência de hidrogênio do óleo antraceno.

3.3 CATÁLISE NA LIQUEFAÇÃO DIRETA DE CARVÃO

Embora o custo dos combustíveis da liquefação direta do carvão tenha diminuído significativamente na última década, seu valor comercial está ainda em questão e depende fortemente do preço do petróleo (LIU et al., 2009; MOCHIDA; SAKANISHI, 2000). Entretanto, os catalisadores podem ajudar a diminuir os custos de investimento e operacionalização, através da redução da severidade das condições de reação e tempos de residência (SPIVEY et al., 2011).

A viabilidade econômica e de operação dos processos de liquefação direta do carvão é contingente sobre o desenvolvimento e aplicação de catalisadores (SUZUKI, 1994; MOCHIDA; SAKANISHI, 2000; KANEKO et al., 1998).

Entre os principais fatores que contribuem para o alto custo de produção de produtos líquidos, a partir do carvão, está a grande quantidade de hidrogênio que deve ser adicionada para remover heteroátomos e converter o material, contendo cerca de 5% de hidrogênio para produtos com 12 a 14% de hidrogênio. Outros fatores são as drásticas condições de reação (temperatura e pressão) e as taxas relativamente baixas de conversão que são obtidas (DERBYSHIRE, 1989).

Embora um grande número de discussões tenha sido relatado sobre o mecanismo das reações catalisadas, a exata função do catalisador nos processos de liquefação de carvão ainda não foi bem elucidada, e o entendimento da função do catalisador tem envolvido muitos argumentos contraditórios (SUZUKI, 1994; KABE et al., 2004; LIU; SHI; LI, 2010).

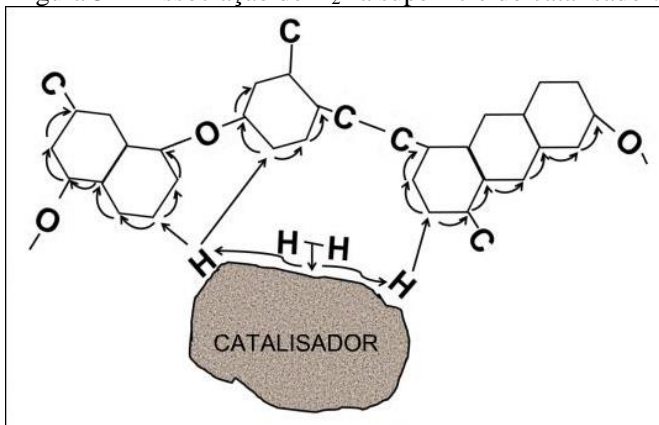
A função do catalisador não é bem entendida devido, principalmente, às complicadas reações que envolvem as quebras das ligações carbono-carbono e carbono-oxigênio, e também, devido às reações de hidrogenação dos compostos policíclicos aromáticos resultantes (SUZUKI, t.; et al 1989).

Todavia, na teoria convencional sobre liquefação direta do carvão, o catalisador serve para promover a transferência do hidrogênio molecular (gás H_2 adicionado) para o solvente, e o solvente age transferindo hidrogênio para os radicais do carvão. Este hidrogênio vindo do solvente poderia ainda clivar algumas ligações carbono-carbono (SPIVEY et al., 2011; WEI et al., 2000).

Átomos de hidrogênio são produzidos por adsorção dissociativa de hidrogênio molecular na superfície das partículas do catalisador (Figura 3). Estes átomos de hidrogênio aumentarão a quantidade de

hidrogênio disponível no meio reacional e ficarão livres para hidrogenação aromática, clivagem de ligações e estabilização de radicais. Contudo, há evidências de que o hidrogênio molecular, sob algumas condições, pode competir com o solvente doador, na estabilização dos radicais livres formados pela decomposição térmica do carvão (SPIVEY et al., 2011).

Figura 3 – Dissociação de H_2 na superfície do catalisador.



Fonte: Derbyshire (1989) apud Luchner (2010).

O reconhecimento que a liquefação direta do carvão acontece em dois estágios, consistindo primeiramente na dissolução do carvão (decomposição térmica gerando radicais livres) e em seguida pela hidrogenação dos produtos solubilizados, tem levado ao conceito de processos com configuração em dois estágios. A distinção entre a etapa de dissolução e hidrogenação fornece uma conveniente divisão entre os catalisadores para liquefação direta do carvão (DERBYSHIRE, 1989; SUZUKI et al., 1989).

Embora muitos catalisadores tenham sido avaliados em estudos fundamentais, a investigação em larga escala ocorreu, principalmente, sobre dois grupos: sulfetos metálicos e catalisadores ácidos. Os sulfetos metálicos tais como Mo e Fe são creditados à função de hidrogenação, enquanto os haletos metálicos como $ZnCl_2$ promovem a ruptura das ligações por mecanismo iônico. Em ambos os casos deve haver um íntimo contato entre catalisador e carvão. Conseqüentemente, isto significa que o catalisador empregado estará associado aos produtos sólidos da reação de liquefação do carvão, o que complica a sua

recuperação. Por esta razão, o baixo custo tem sido a prioridade na seleção de catalisadores, os quais possam ser descartados, e isto limitou a escolha de candidatos. O desenvolvimento de tecnologias para recuperação do catalisador poderia amenizar os custos. É também verdade que pesquisas sobre catalisadores ativos para a etapa de decomposição térmica (dissolução) do carvão têm sido retardadas pela persistente e enganada crença de que catalisadores não podem agir sobre esta etapa (DERBYSHIRE, 1989; SPIVEY et al., 2011).

Segundo Hirano e Kanda (2001), com a utilização de um catalisador, o hidrogênio pode ser transferido mais rapidamente para os radicais livres formados durante a liquefação do carvão, estabilizando-os e formando produtos com alta relação H/C. Isto em condições de reação relativamente brandas.

Já Dadyburjor, Fout e Zondlo (2000) afirmam que os catalisadores são empregados para aumentar a conversão do carvão e a seletividade dos produtos formados na liquefação direta.

Todavia, a liquefação direta do carvão pode ocorrer mesmo na ausência de catalisador. Não há uso de catalisadores nos processos desenvolvidos pelos Estados Unidos, tais como: SRC, SRC-II, *Exxon Donor Solvent* (EDS), nos quais as espécies de ferro presentes na própria matéria mineral do carvão e no solvente doador de hidrogênio são utilizadas para acelerar a reação de liquefação do carvão (SUZUKI; IKENAGA, 1998 apud KABE et al., 2004). Por outro lado, tem sido sugerido que o uso de catalisadores aumenta o rendimento em óleos e por isso tem recebido particular atenção em muitos estudos, especialmente no Japão (KABE et al., 2004).

Mochida e Sakanishi (2000) afirmam que o maior problema dos catalisadores empregados nas reações de liquefação direta do carvão é, principalmente, a dificuldade de recuperação destes materiais. Os autores não descartam, também, a forte desativação ocorrida durante a reação.

A desativação do catalisador, causada pela perda da área superficial, devido à abrasão e deposição de resíduos minerais e carbonáceos nos sítios ativos do catalisador têm sido documentada na literatura (AHMAD, 2007).

O catalisador convencional para as reações de liquefação direta do carvão é o sulfeto de ferro nas suas várias formas. Catalisadores à base de ferro-enxofre têm sido empregados com sucesso na hidrogenação direta, durante a liquefação do carvão em escala comercial (WU; STORCH, 1968 apud KABE et al., 2004). Hoje em dia eles são preferidos devido à facilidade de manipulação e ao seu baixo custo

(DERBYSHIRE, 1989; KABE et al., 2004; MOCHIDA; SAKANISHI, 2000; SPIVEY et al., 2011).

Outros materiais também empregados como catalisadores para a liquefação do carvão são os sulfetos duplos de cobalto-molibdênio e de níquel-molibdênio, os quais têm sido ainda usados nas refinarias de petróleo (SPIVEY et al., 2011).

Um terceiro tipo de material catalítico são os cloretos de metais de transição, tais como: $ZnCl_2$ e $SnCl_4$. Este grupo de catalisadores é empregado no estado líquido, em contraste com os grupos anteriormente citados, os quais são usados no estado sólido. A natureza corrosiva e a necessidade de recuperação são grandes obstáculos, e devido a estes fatores, as pesquisas sobre estes catalisadores foram descontinuadas (DERBYSHIRE; HAGER, 1994).

Segundo Kabe et al. (2004), os catalisadores sólidos podem ser empregados pulverizados, suportados e altamente dispersados. A maioria dos catalisadores à base de ferro é utilizada na forma pulverizada. O tamanho de partícula influencia fortemente a sua atividade catalítica, portanto, quanto menor a granulometria, maior será a sua atividade. Contudo, a operação de moagem encarece o processo. Dessa maneira, a relação custo/desempenho deve ser cuidadosamente avaliada. Catalisadores à base de sulfetos de Co-Mo e Ni-Mo são geralmente suportados em alumina. A escolha de uma alumina específica é feita com base na distribuição do tamanho dos poros e nas características de acidez do suporte. O método de impregnação e a quantidade de sulfeto suportado têm grande influência na atividade do catalisador. Suportes alternativos à alumina tem sido o foco de pesquisas recentes. Ainda, catalisadores altamente dispersados à base de sulfetos têm sido preparados a partir da sua impregnação diretamente na superfície do carvão. Uma alta dispersão pode permitir maiores interações entre o carvão, o catalisador e o hidrogênio.

Liu et al. (1996) desenvolveram um método de impregnação de sulfeto de ferro chamado de impregnação *in situ*. Este método consiste da mistura de uma solução de Na_2S (contendo carvão) com uma solução de $FeCl_3$ o que resulta em partículas nanométricas, precipitadas na superfície do carvão. A reação estequiométrica é:



onde, Fe_2S_3 é esperado se desproporcionar como segue:



no qual, α , β e γ dependem das condições da reação. Como mencionado anteriormente acredita-se que Fe_{1-x}S (pirrotita) é a fase ativa para reações de liquefação direta do carvão, e a pirita sob as condições de reação transforma-se em pirrotita.

3.3.1 Catalisadores à base de ferro

Vários materiais que contêm ferro têm recebido grande atenção para uso como catalisador descartável no processo de liquefação direta do carvão. Este interesse é devido ao baixo custo, disponibilidade e moderada atividade destes materiais (STANBERRY et al., 1993).

Em função do alto custo, desativação e dificuldade de recuperação dos catalisadores suportados, aumentou o interesse no desenvolvimento de catalisadores de baixo custo, de maneira que possam ser descartáveis. Então, a desativação do catalisador não seria um problema e não haveria necessidade de regeneração do material, devido ao baixo custo do catalisador (CLEMENTS; DADYBURJOR, 1991). Assim, um dos catalisadores mais convencionais na liquefação direta do carvão é o sulfeto de ferro, devido ao seu preço moderado e boa atividade catalítica.

Spivey et al. (2011) sugeriram algumas maneiras para melhorar a eficiência catalítica de catalisadores à base de sulfeto de ferro: (i) aumentar a dispersão do catalisador pelo emprego de granulometria ultrafina; (ii) adicionar baixos teores de outros metais com atividade catalítica nesta reação, juntamente com o ferro (co-catalisadores); (iii) incrementar o contato carvão-catalisador através da impregnação do catalisador na superfície das partículas do carvão.

Na liquefação direta do carvão, o catalisador à base de ferro é, geralmente, introduzido como precursor, o qual é convertido na fase ativa durante o aquecimento do processo, na presença de um composto contendo enxofre. Liu et al. (2001) mostraram que para uma maior atividade dos catalisadores à base de ferro na reação de liquefação direta do carvão é necessário a presença de enxofre na sua composição. Suzuki (1994) relatou um aumento na conversão do carvão e no rendimento em óleos quando adicionando enxofre na reação de liquefação, empregando $\text{Fe}(\text{CO})_5$ como catalisador. O autor observou a transformação de parte do catalisador na fase pirrotita, durante a reação.

A pirrotita é um sulfeto de ferro não estequiométrico o qual apresenta vacâncias ou defeitos de superfície (KABE et al., 2004). Kaneko et al. (2000) conferem à pirrotita (Fe_{1-x}S) como sendo a forma mais cataliticamente ativa na reação de liquefação direta do carvão.

Stanberry et al. (1993) observaram que em certas condições das reações de liquefação, na presença de enxofre, a composição química de quase todos os compostos de ferro é transformada para pirrotita.

A hipótese de que a pirrotita é o real catalisador nas reações de liquefação direta do carvão é sustentada por evidências onde a maior parte do catalisador é geralmente detectada (no resíduo) como pirrotita, e não como pirita, embora a pirita tenha sido utilizada como catalisador inicial. No entanto, este ponto de vista ignora a possibilidade de que o catalisador recuperado pode não estar na fase ativa (WEI et al., 2000). Dessa maneira, interpretações alternativas sugerem que o catalisador é o H_2S produzido através da redução da pirita (LAMBERT, 1982; MUKHERJEE AND MITRA, 1984 apud KABE et al). Assim, permanece a incerteza se a ação catalítica é devida à pirrotita convertida ou se é devida à química de redução da pirita (SEEHRA; SRINIVASAN, 1982).

3.3.1.1 A pirita como catalisador

A pirita, também conhecida como pirita de ferro, é um dos sulfetos metálicos mais encontrados na natureza. Ela está bastante associada às formações de carvão e tem fórmula molecular FeS_2 . Este material pode, naturalmente, se enquadrar na classe de catalisadores à base de ferro para as reações de liquefação direta do carvão (STRONGUIN; MURPHY, 2009; LIU et al., 1996).

Hirano e Kanda (2001) sugeriram a pirita como um bom catalisador para a liquefação direta do carvão, devido ao seu alto teor em ferro e enxofre, capaz de produzir pirrotita (fase ativa) em certas condições de reação, não sendo necessária a adição suplementar de enxofre. No entanto, a pirita é um material duro, difícil de moer em finas partículas. A co-pulverização (moagem da pirita juntamente com o carvão) melhora a eficiência da moagem e até a atividade catalítica. Além disso, a recuperação do catalisador após a reação de liquefação direta do carvão agrega custos significativos ao processo. Catalisadores à base de sulfetos de ferro são bastante ativos no processo de liquefação direta e, ainda, são suficientemente baratos, não necessitando sua posterior recuperação. Dessa forma, os catalisadores à base de ferro parecem apresentar grandes vantagens no processo de liquefação direta do carvão (DADYBURJOR; FOUT; ZONDLO, 2000).

De fato, alguns autores têm relatado a atividade catalítica da pirita em reações de liquefação direta do carvão. Givens e Garg (1983) afirmam que as reações de liquefação direta do carvão são

significativamente catalisadas pela adição de pirita, resultando no aumento da conversão, rendimento de óleo, consumo de hidrogênio e a rehidrogenação do solvente.

Vinciguerra e Baldwin (1982) observaram um maior rendimento em óleos na reação de liquefação direta do carvão, empregando a pirita como catalisador, do que em reações sem adição de catalisador. Relataram também, uma diminuição no rendimento da fração de pré-asfaltenos (fração de menor interesse). Os autores ainda comentam que embora a pirita tenha sido apontada por muitos pesquisadores como responsável pelo aumento na reatividade do carvão em reações de liquefação, ainda é difícil de compreender que uma substância com área superficial tão baixa apresente esta capacidade.

A redução do tamanho da partícula da pirita tem representado uma importante função na reação de liquefação direta do carvão, melhorando a atividade catalítica do material (GIVENS e GARG, 1983; KANEKO et al., 2000)

A razão principal no interesse na pirita como catalisador é que ela não somente é abundante como também é superior em atividade catalítica do que a lama vermelha a qual tem sido também utilizada em alguns estudos de liquefação direta do carvão (KAMIYA, Y. J., 1982 apud HIRANO et al., 1999).

Inokuchi et al. (1995) compararam a atividade catalítica da pirita sintética com a pirita natural, ambas na forma pulverizada, levando em consideração o rendimento de produtos na faixa de C_5 , e foi observado que o rendimento não foi afetado pelo tipo de pirita, mas principalmente pelo tamanho de partícula. No entanto, Yokoyama et al. (1989) apud Ogata et al. (1995) relataram que a distribuição dos produtos das reações de liquefação direta do carvão é sensivelmente influenciada pelas impurezas constituintes da pirita natural.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As reações de liquefação direta do carvão foram conduzidas em escala de bancada e em batelada. Todos os ensaios empregaram, aproximadamente, 20g de carvão e 100mL de tetralina, apresentando, desta maneira, uma razão solvente/carvão de 5:1 (m/v). Algumas variáveis desta reação foram estudadas, tais como: a natureza do catalisador, pressão de hidrogênio e temperatura da reação. Contudo, os procedimentos das reações, métodos de extração e fracionamento permaneceram constantes. A maioria das reações foi realizada empregando sulfeto férrico como catalisador, utilizando uma metodologia de impregnação denominada *in situ*, o qual será chamado de pirita sintética no decorrer deste trabalho. Também foram efetuadas reações empregando a pirita natural como catalisador e ainda algumas reações sem adição de catalisador. Quando empregada pirita natural como catalisador, o reator foi carregado com, aproximadamente, 20g de carvão e 1g de pirita (5% m/m).

As amostras utilizadas neste trabalho foram do carvão energético CE4500 (Betuminoso Alto Volátil) e de pirita, ambas extraídas da camada Bonito, oriundas do Estado de Santa Catarina. As amostras foram cedidas pela Indústria Carbonífera Rio Deserto Ltda.

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARVÃO E PIRITA

As amostras foram recebidas em lotes de aproximadamente 25Kg acondicionadas em sacos plásticos.

Após homogeneização a amostra de carvão foi pulverizada em moinho excêntrico (volume interno de 1L) e posteriormente separada na faixa granulométrica entre 60 e 200mesh. O procedimento foi realizado a seco empregando bolas de alumina e sem tempo de moagem definido.

A amostra de pirita foi igualmente cominuída e separada na faixa granulométrica entre 200 e 325mesh, empregando o mesmo procedimento utilizado na pulverização do carvão.

Todas as amostras foram secadas a 105°C por uma hora, antes de serem utilizadas na reação de liquefação direta do carvão.

4.1.1 Caracterização das amostras

As amostras de carvão e pirita da Indústria Carbonífera Rio Deserto foram fornecidas com as respectivas análises imediatas e de enxofre total. As análises Petrográficas foram realizadas no Laboratório

de Carvão e Petrologia Orgânica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Finalmente, os teores de ferro total no carvão, na pirita natural e no carvão impregnado com pirita sintética foram analisados por Espectrometria de Absorção Atômica pelo Centro Tecnológico da Universidade do Sul de Santa Catarina (UNISUL).

4.2 IMPREGNAÇÃO *IN SITU* DE PIRITA SINTÉTICA NO CARVÃO

A reação em solução aquosa do sulfeto de sódio (Na_2S) com o cloreto férrico (FeCl_3) promove a formação e precipitação do sulfeto férrico (Fe_2S_3). Este composto é instável à temperatura ambiente e se decompõe em FeS_2 (pirita) e Fe_{1-x}S (pirrotita). Devido a este fato, o termo pirita sintética será utilizado no decorrer deste trabalho para se referir ao sulfeto férrico proveniente da reação de Na_2S com FeCl_3 . Esta reação foi realizada com carvão no meio, objetivando a impregnação do Fe_2S_3 na superfície das partículas do carvão. Esta metodologia de impregnação, denominada impregnação *in situ*, foi realizada semelhante ao método descrito por Liu et al. (1996). Sendo assim, uma massa de 230g de carvão pulverizado foi misturada a 350mL de solução de $\text{Na}_2\text{S}\cdot\text{H}_2\text{O}$ (0,193M) e agitada por 10min. Logo em seguida, um volume igual de $\text{FeCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,129M) foi adicionado à mistura e agitado por mais 2 horas. Após o período de agitação, a solução foi filtrada a vácuo e o sólido foi lavado com aproximadamente 1L de água deionizada para a retirada do NaCl formado. Depois, o produto foi seco em estufa a 80°C por aproximadamente 14 horas. A partir desta metodologia foi efetuada uma impregnação teórica de 2%, em massa, de pirita sintética sobre o carvão mineral. Para verificar a eficiência da impregnação, o teor de ferro foi analisado após impregnação e então comparado àquele antes da impregnação do carvão.

4.3 REAÇÕES DE LIQUEFAÇÃO DIRETA DO CARVÃO

4.3.1 Equipamento

As reações de liquefação direta do carvão foram conduzidas em reator de alta pressão fabricado pela empresa Metalúrgica Metalquim Ltda, em aço inox 316, com volume interno de 500mL, com sistema de agitação pneumática e provido de um forno elétrico tubular bipartido. A Figura 4 apresenta uma fotografia do reator empregado nas reações de liquefação. O reator foi projetado para operar com a pressão máxima de 140bar e temperaturas inferiores a 400°C . O mesmo foi equipado com

uma válvula de segurança para evitar pressões superiores à estipulada. A pressão foi verificada através de manômetro do tipo Bourbon acoplado diretamente ao reator. O aquecimento do forno foi controlado por um regulador de temperatura do tipo PID, da marca Novus, modelo N480D, ligado a um termopar do tipo K inserido a meia altura do forno. A temperatura da reação foi monitorada com um termopar, também do tipo K, inserido dentro do reator. Devido ao gradiente de temperatura, o *set point* de temperatura do forno foi ajustado 15°C acima da temperatura nominal desejada no interior do reator. Por este motivo, a temperatura máxima empregada nas reações deste trabalho foi de 380°C, uma vez que a temperatura máxima de trabalho do forno é de 400°C.

Figura 4 – Fotografia do sistema empregado para as reações de LDC.



Controladores de temperatura (esquerda) e reator (direita).

4.3.2 Procedimento reacional

Todas as reações foram realizadas com uma carga aproximada de 20g de carvão e 100mL de tetralina (1,2,3,4- tetrahidronaftaleno, 98%, VETEC) como solvente. Após carregamento, o reator foi fechado e purgado três vezes com hidrogênio até uma pressão de 20bar. Em seguida o reator foi pressurizado, à temperatura ambiente, até a pressão inicial de trabalho pré-ajustada (P_{iH_2}). Esta pressão foi variável, em função da temperatura final de reação, a fim de que a pressão inicial somada à pressão de vapor do solvente, durante a reação, não ultrapassasse a pressão de trabalho recomendada pelo fabricante do reator. Após a pressurização do sistema foi iniciado o aquecimento do forno, começando a contagem do tempo de reação a partir do momento em que o produto no interior do reator alcançou a temperatura programada. A temperatura da reação foi mantida constante com uma pequena variação de $\pm 3^\circ\text{C}$. Decorridos 30 minutos de reação, o aquecimento foi desligado e o reator foi imediatamente resfriado em banho de água fria corrente. Chegando à temperatura ambiente, o reator foi despressurizado.

4.3.3 Separação dos produtos

Primeiramente, toda a massa contida no reator após o período de reação foi dissolvida em tetrahidrofurano (THF). Desta maneira, qualquer material insolúvel em THF foi considerado como material não reagido. Assim, o valor da Conversão Total (quantidade de carvão convertido em produtos solúveis em THF) foi calculado a partir da diferença entre a massa de carvão seco, livre de cinzas e catalisador (d.a.cat.f), introduzida no reator e a massa de resíduo insolúvel em THF.

Em seguida foi realizado o fracionamento do resíduo solúvel em THF, por solubilidade, na tentativa de avaliar a seletividade da reação nas frações: óleos (OL), asfaltenos (AS) e pré-alfaltenos (PA).

4.3.3.1 Conversão Total (X)

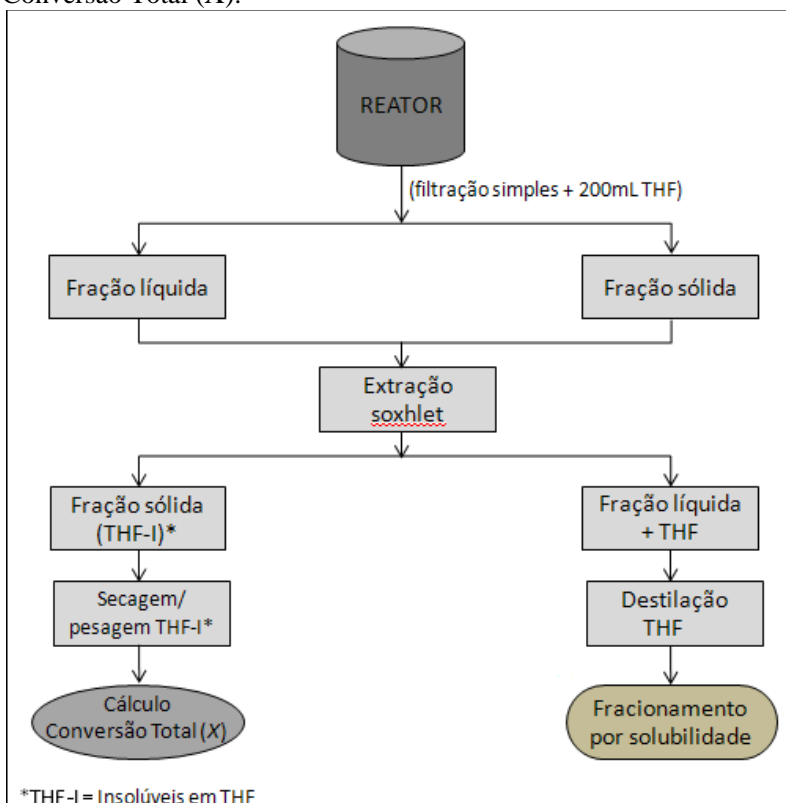
Após a reação de liquefação direta do carvão, todo o conteúdo do reator foi removido com auxílio de 200mL de THF (PA-ACS, Fmaia) e o resíduo sólido foi separado dos produtos líquidos através de filtração simples em papel filtro. Este filtro, contendo o resíduo sólido, foi submetido à extração por Soxhlet, durante 12 horas, utilizando como solvente todo o filtrado retirado na filtração simples, incluindo os 200mL de THF empregados na lavagem do reator para solubilização do produto da reação. Após a extração, o resíduo sólido foi seco em estufa

à temperatura de 80°C por 15 horas. Em seguida a massa do resíduo foi determinada, nomeada neste trabalho como THF-I. Enfim, a Conversão Total (X) foi então determinada utilizando a equação 3.

$$X = \left[\frac{\text{massa carvão (d. a. cat. f)} - \text{massa THFI (d. a. cat. f)}}{\text{massa carvão (d. a. cat. f)}} \right] \cdot 100 \quad (3)$$

O líquido remanescente da extração por Soxhlet foi submetido à destilação a vácuo, em um evaporador rotatório da marca IKA, modelo RV10, para a remoção do THF. O procedimento é apresentado em fluxograma na Figura 5. Então, o produto líquido sem THF foi submetido ao fracionamento por solubilidade para a avaliação da seletividade da reação em OL, AS e PA.

Figura 5 - Fluxograma do método utilizado para determinação da Conversão Total (X).

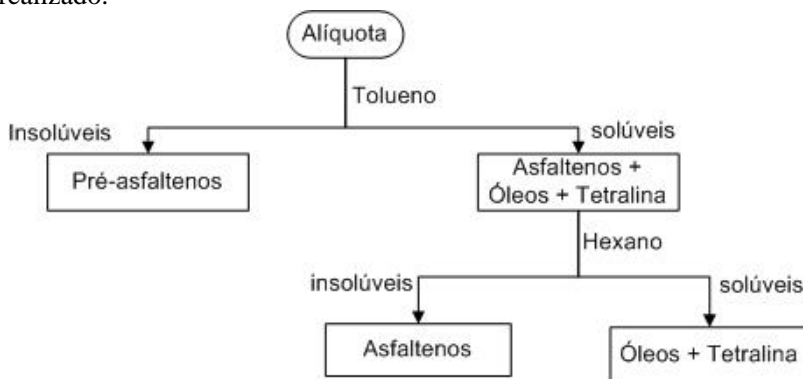


4.3.3.2 Seletividade em óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos

A Conversão Total apenas informa o quanto da massa carbonácea do carvão foi convertida em gases e produtos solúveis em THF, porém não identifica as frações obtidas nesta reação. Portanto, um estudo preliminar da composição dos extratos foi efetuado através do fracionamento em óleos (OL), asfaltenos (AS) e pré-asfaltenos (PA), sendo este último também conhecido como asfaltóis.

Este método é baseado no processo convencional de solubilidade, utilizado em estudos de petróleo, adaptado de Peralba (1989). Neste método os asfaltenos e pré-asfaltenos são precipitados separadamente e suas massas determinadas. Os óleos não foram isolados, pois ficaram solubilizados no solvente reacional, a tetralina, e são quantificados por diferença. A Figura 6 apresenta um fluxograma geral do fracionamento por solubilidade empregado.

Figura 6 – Fluxograma geral do fracionamento por solubilidade realizado.



Para isto, foi empregada uma alíquota de 60mL da fração líquida remanescente da extração por soxhlet (com THF já removido) na determinação da Conversão Total, e submetida ao fracionamento por solubilidade.

Em cada alíquota foi adicionado tolueno na proporção de 30:1 (v/v). A solução foi agitada vigorosamente por 10 minutos utilizando agitador mecânico da marca IKA, modelo RW20, e deixada em repouso durante 15 horas. Em seguida o produto foi filtrado, obtendo-se assim a fração de pré-asfaltenos retida no filtro, enquanto a mistura contendo asfaltenos e óleos continua solubilizada no filtrado. Assim, a massa de

pré-asfaltenos foi obtida por diferença de massa do papel filtro antes e depois da filtragem, efetuando uma secagem a 80°C por 15h antes das pesagens. O filtrado contendo óleos, asfaltenos, tetralina e tolueno foi submetido a uma destilação à pressão reduzida, em evaporador rotatório, para separação do tolueno. Em seguida foi adicionado hexano ao filtrado nas mesmas proporções empregadas para o tolueno, a saber, 30:1, seguindo o mesmo procedimento para a precipitação dos pré-asfaltenos. Desta forma foi também obtida a massa de asfaltenos. Por fim, o hexano também foi removido por destilação a vácuo, restando, desta maneira, somente os óleos dissolvidos em tetralina.

A fração de óleos produzida na reação de liquefação direta do carvão foi calculada por diferença de massas, ou seja, a soma das frações de pré-asfaltenos, asfaltenos e óleos deve ser igual à massa total convertida. Sendo assim, a fração de óleos foi calculada pela diferença entre a Conversão Total (X) (em massa) e a soma das frações de pré-asfaltenos e asfaltenos.

Este procedimento foi efetuado devido à dificuldade na separação da fração de óleos da tetralina. Desta maneira, a seletividade das frações pré-asfaltenos, asfaltenos e óleos foram determinadas pelas equações 4, 5 e 6 respectivamente.

$$\%PA = \frac{100 \cdot (m_{PA} \cdot 2)}{m_{\text{carvão(d.a.cat.f)}} \cdot X} \quad (4)$$

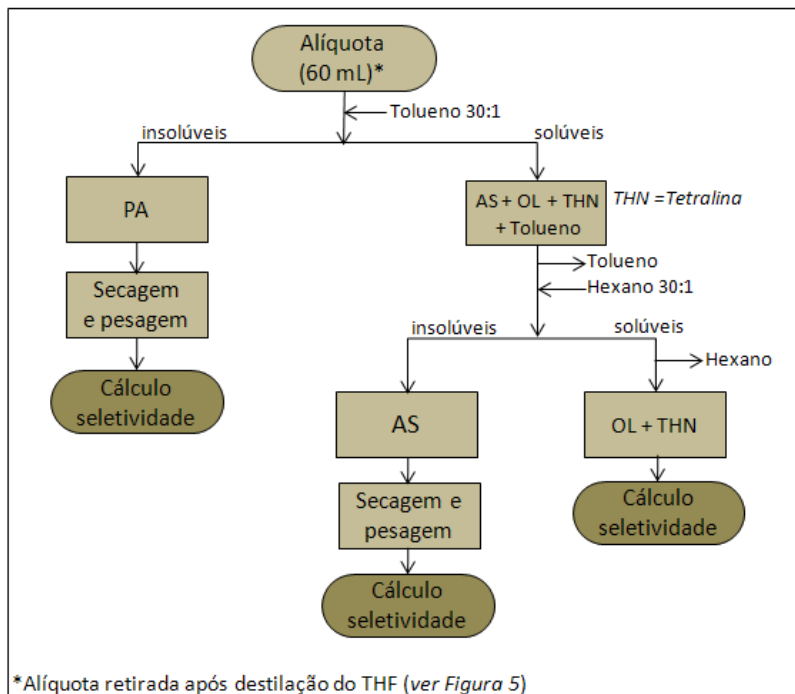
$$\%AS = \frac{100(m_{AS} \cdot 2)}{m_{\text{carvão(d.a.cat.f)}} \cdot X} \quad (5)$$

$$\%OL = 1 - \%PA - \%AS \quad (6)$$

Onde: m_{PA} é a massa de pré-asfaltenos precipitada, m_{AS} é a massa de asfaltenos precipitada, $m_{\text{carvão}}$ é a massa de carvão empregada nas reações.

A Figura 7 apresenta um fluxograma detalhado do procedimento de fracionamento por solubilidade realizado.

Figura 7 - Fluxograma detalhado do procedimento de fracionamento por solubilidade.



4.3.4 Cálculo do rendimento de óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos

O rendimento das frações de óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos foi calculado a partir da equação 7, apresentada a seguir.

$$Y = \frac{\text{Seletividade (\%)} \cdot \text{Conversão Total (\%)}}{100} \quad (7)$$

4.3.5 Condições reacionais e nomenclatura

As variáveis estudadas neste trabalho foram a temperatura, a pressão da reação e a natureza do catalisador (pirita sintética ou pirita natural). A Tabela 2 lista as condições de reações empregadas e sua nomenclatura.

Tabela 2 – Condições reacionais e nomenclatura dos experimentos

Identificação das reações	Catalisador	Temperatura (°C)	P_{iH₂} (bar)
R1	pirita sintética	300	50
R2	pirita sintética	350	50
R3	pirita sintética	380	50
R4	sem catalisador	350	50
R5	pirita natural	350	50
R6	pirita sintética	350	25
R7	pirita sintética	350	75

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DE CARVÃO E PIRITA

A Tabela 3 apresenta os resultados de análise imediata e enxofre total para o carvão CE4500 e pirita natural.

Tabela 3 – Resultados de análise imediata e enxofre total das amostras de carvão CE4500 e pirita natural

	Carvão CE4500	Pirita natural
Umidade	1,4%	0,5%
Cinzas (b.s)	46,4%	64,2%
Matéria volátil (b.s)	18,9%	21,0%
Carbono fixo	34,7%	14,8%
Enxofre total (b.s)	1,8%	37,4%

Carvões internacionais, em sua grande maioria, apresentam um teor de cinzas de moderado a baixo. No entanto, pode-se observar que o carvão empregado neste trabalho apresenta um alto teor de cinzas, o que segundo Oelert e Schugardt (1983) pode ser considerada uma limitação técnica.

Tabela 4 – Análise petrográfica do carvão CE4500

Vitrinita total	Liptinita total	Inertinita total	Matéria mineral
22,4	6,0	34,0	37,6

*Resultados em Vol%

A análise Petrográfica apresentada na Tabela 4 mostra que a matéria-prima utilizada neste trabalho contém um alto teor de maceral pertencente ao grupo inertinita. Este grupo de maceral é considerado por muitos autores como pouco reativo ou até mesmo inerte (LEGARRETA, 1997; MITCHELL, 2008; WILKINS; GEORGE, 2002). Os rendimentos do processo de liquefação direta de carvão são geralmente calculados em base seca e livre de cinzas (d.a.f), devido ao fato das cinzas serem inertes nesta reação. Os trabalhos de liquefação direta do carvão publicados na literatura empregam carvão com baixo teor de maceral pertencente ao grupo inertinita. Assim, não é comum deduzir esta fração nos cálculos de rendimentos, sendo isto efetuado apenas com a umidade e as cinzas. Porém, o carvão catarinense apresenta um teor muito significativo do grupo inertinita (34 vol.%). Sendo assim, esta

característica do carvão poderia ser levada em consideração nos nossos cálculos de rendimentos, visto que este grupo de maceral, como já mencionado anteriormente, é considerado pouco reativo ou até mesmo inerte no processo de liquefação direta de carvão. Contudo isto não foi feito.

A Tabela 5 apresenta o teor de ferro total nas amostras de carvão CE4500, carvão impregnado com pirita sintética e pirita natural analisado pela técnica de Espectroscopia de Absorção Atômica. Os resultados identificam uma elevada quantidade de ferro no carvão utilizado neste trabalho, provavelmente associado ao enxofre, na forma de pirita. Este fato não é prejudicial à reação de liquefação direta do carvão, uma vez que a própria pirita contida no carvão pode atuar como catalisador desta reação. Já a análise da pirita mostrou uma boa qualidade deste produto, com um teor de ferro bastante elevado. Nesta mesma Tabela pode-se comparar o teor de ferro antes e após a impregnação, verificando assim a eficiência do método de impregnação da pirita sintética. Pela estequiometria da reação, foi impregnada uma massa de ferro de 10,7mg/g, que somados aos 13,9mg/g já contidos no carvão pulverizado, totalizariam 24,6mg/g. O teor de ferro total encontrado no carvão impregnado com a pirita sintética foi de 23,2mg/g. Desta maneira, pôde-se considerar a metodologia de impregnação satisfatória.

Tabela 5 – Teor de ferro total nas amostras de carvão CE4500, pirita natural e carvão impregnado com pirita sintética.

	Carvão CE4500	Carvão impregnado	Pirita natural
Ferro total (mg/g)	13,9	23,2	325

5.2 REAÇÕES DE LIQUEFAÇÃO DIRETA DO CARVÃO

A Tabela 6 exibe todos os resultados obtidos nas reações de liquefação direta do carvão realizadas neste trabalho, empregando diferentes variáveis, conforme apresentado anteriormente na Tabela 2.

O produto líquido obtido em todas as reações apresentou aparência similar. A Figura 8 apresenta uma imagem representativa do produto obtido nos experimentos. Contudo é importante salientar que os produtos da reação estão dissolvidos em 100mL de solvente tetralina.

Tabela 6 - Resultados de Conversão Total (X), Seletividade (S) e Rendimento (Y) de OL, AS e PA de todos os experimentos de LDC.

Reações	Conversão Total (%)	Seletividade (%)			Rendimento (%)		
		PA	AS	OL	PA	AS	OL
R1	16,0	41,8	29,7	28,5	6,7	4,7	4,5
R2	26,5	48,3	21,7	30,0	12,8	5,7	7,9
R3	38,5	49,9	24,0	26,1	19,2	9,2	10,1
R4	22,0	53,7	27,9	18,4	11,8	6,1	4,0
R5	25,1	47,7	28,4	23,9	12,0	7,1	6,0
R6	23,7	51,2	25,9	22,9	12,1	6,1	5,4
R7	25,7	48,9	26,1	25,0	12,6	6,7	6,4

Figura 8 – Produto líquido após reação de LDC.

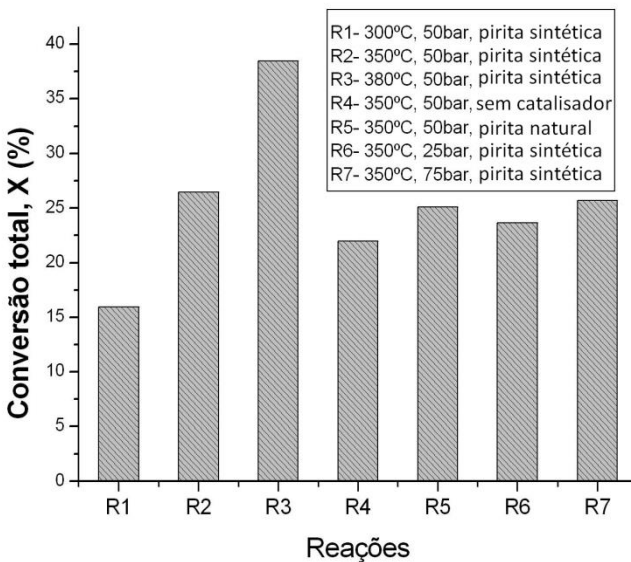


5.2.1 Conversão Total (X)

Oelert e Schuchardt (1983) reportaram que a conversão dos carvões oriundos do estado de Santa Catarina é moderada e apresenta uma baixa produção de produtos gasosos. Liu et al. (1996) também observaram uma pequena formação de gases nesta reação. Sendo assim, no presente trabalho, foi levada apenas em consideração a formação de produtos líquidos na reação de liquefação direta do carvão. Desta forma, a desprezível formação de gases foi associada à fração de óleos.

A Figura 9 apresenta os valores de Conversão Total para todos os experimentos de liquefação direta. Cumpre ressaltar que os valores de Conversão Total (X) foram calculados a partir da equação 3.

Figura 9 – Resultados de Conversão Total das reações de LDC.

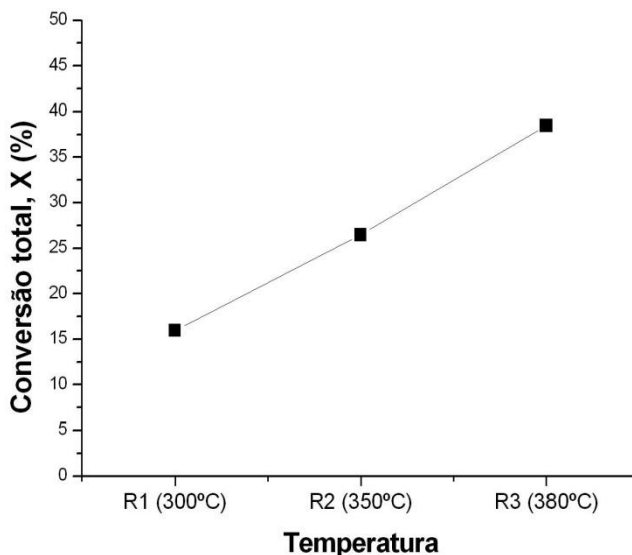


De uma maneira geral, pode-se observar que os experimentos R1 e R3 alcançaram os limites extremos dos resultados de Conversão Total, apresentando, respectivamente, valores de 16% e 38,5%. Os demais experimentos apresentaram conversões não muito discrepantes, com valores variando entre 22% e 26,5%. Estes resultados são discutidos a seguir em função das variáveis trabalhadas.

5.2.1.1 Efeito da Temperatura na Conversão Total

O efeito da temperatura na Conversão Total foi avaliado a partir das reações R1, R2 e R3. Desta forma, pôde-se observar que a Conversão Total foi fortemente influenciada pela variação da temperatura (Figura 10). A temperatura parece ser o fator mais importante na clivagem das moléculas do carvão em fragmentos menores. Acredita-se que em temperaturas mais elevadas poderia se obter maiores valores de Conversão Total, contudo os limites do reator não permitiram condições mais drásticas de reação. No entanto, este perfil de Conversão Total em função da temperatura está em conformidade com a literatura (DADYBURJOR et al., 1996; ITOH; OUCHI; CHICADA, 1979; KABE et al., 2004; KERSHAW et al., 1980; LEGARRETA et al., 1990; LUCHNER, 2010; RASH et al., 1982; ROTTENDORF et al., 1982).

Figura 10 – Gráfico da Conversão Total em função da temperatura. Condições de reação: 50bar (P_{iH_2}), pirita sintética.



Muitos autores acreditam que os radicais livres representam a chave central do mecanismo de liquefação direta do carvão (CURTIS; BRANNAN; CRONAUER, 1996; HAN; WEN, 1979; HU et al., 2008;

KABE et al., 2004; KANDIYOTI; HEROD; BARTLE, 2006; MITCHELL, 2008; VINCIGUERRA; BALDWIN, 1983). Petrakis e Grandy (1980) observaram que a formação destes radicais aumenta com a elevação da temperatura, fomentando assim a taxa de conversão da reação. Segundo os autores, este efeito existe devido a uma maior extensão na ruptura das ligações químicas do carvão e dos produtos, os quais geram mais radicais.

Kandiyoti, Herod e Bartle (2006) confirmaram esta hipótese, considerando válido os estudos de Fowler et al. (1988, 1989a, 1989b), onde dados de Espectroscopia de Ressonância de Spin Eletrônico indicaram que, quando o carvão é aquecido a 300-310°C, a concentração de radicais livres começa a aumentar, incrementando ainda mais a produção destes radicais em temperaturas mais altas (350-375°C), fornecendo assim evidências de uma extensa cisão das ligações químicas acima desta faixa de temperatura.

Kabe et al. (2004) afirmaram que a natureza do carvão influencia de maneira significativa o processo de liquefação direta do carvão. Oelert e Schuchardt (1983) confirmaram isto, obtendo baixos valores de conversão quando empregando carvões com altos teores de cinzas. Este fato justifica os baixos valores de conversão obtidos no presente trabalho e ainda com o agravante do emprego de baixas temperaturas e de uma possível deficiência no sistema de agitação, depois de atingidas certas temperaturas.

As limitações do reator não permitiram a aplicação de temperaturas superiores a 380°C. Porém, acredita-se que maiores valores de Conversão Total poderiam ser obtidos, para o carvão catarinense, em temperaturas mais elevadas. Kotanigawa et al. (1997), utilizando um carvão japonês sub-betuminoso, obtiveram uma Conversão Total de 46,5% a 375°C, porém, este valor elevou para 95% quando a temperatura de reação foi de 450°C.

Conforme Weller e Chien (1984), também deve ser considerado o tipo de reator. Os autores relataram que a Conversão Total em reator do tipo autoclave pode ser significativamente menor do que em reatores do tipo *tubing bomb*, apresentando como causa principal a relação de volume gás/liquido. Cumpre lembrar que no presente trabalho, conforme mencionado na seção de materiais e métodos, o reator empregado foi do tipo autoclave.

Outro fator que deve ser considerado é a contribuição de macerais do grupo inertinita, presente na composição do carvão. É reconhecido que este grupo de maceral é pouco reativo ou até mesmo inerte nas

reações de liquefação (LEGARRETA, 1997; MITCHELL, 2008; WILKINS; GEORGE, 2002). A análise Petrográfica do carvão CE4500 revelou um conteúdo de 34%, em volume, do grupo de maceral inertinita. A presença de elevada quantidade deste maceral no carvão pode ser outro fator contribuinte às baixas conversões obtidas no presente trabalho.

5.2.1.2 Efeito da pressão na Conversão Total

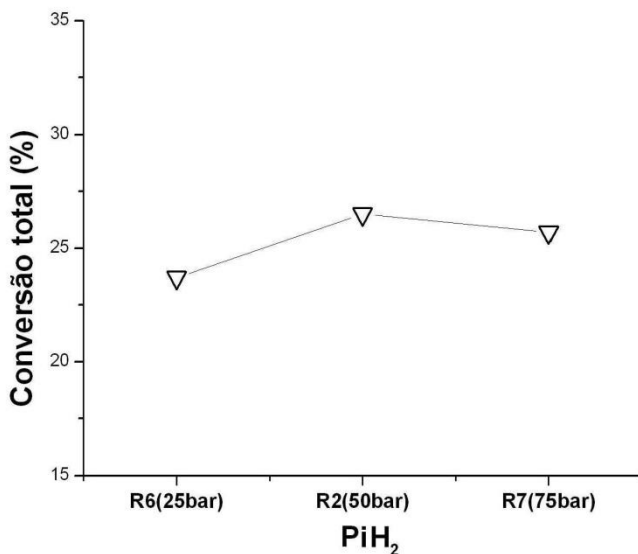
Antes de iniciar cada experimento, o reator foi previamente pressurizado com gás hidrogênio (P_{iH_2}) à temperatura ambiente. Durante o processo de aquecimento do reator, houve uma elevação da pressão, devido, principalmente, a pressão de vapor do solvente no interior do reator. A Tabela 7 apresenta as condições de reação, onde a pressão final (P_{fH_2}) expressa o valor máximo obtido depois de atingida a temperatura final da reação, ou seja, a pressão nominal de reação.

Tabela 7 – Condições reacionais e pressões finais alcançadas para todos os experimentos de LDC.

Identificação das reações	Catalisador	Temperatura (°C)	P_{iH_2} (bar)	P_{fH_2} (bar)
R1	pirita sintética	300	50	70
R2	pirita sintética	350	50	85
R3	pirita sintética	380	50	90
R4	s/ catalisador	350	50	90
R5	pirita natural	350	50	85
R6	pirita sintética	350	25	45
R7	pirita sintética	350	75	130

O efeito da pressão de hidrogênio na Conversão Total pode ser mais bem avaliado, comparando, principalmente, os resultados das reações R2, R6 e R7 (Figura 11). Nesta Figura, pode-se observar que houve um aumento na Conversão Total em torno de 3% quando a P_{iH_2} foi aumentada de 25bar para 50bar. Quando a P_{iH_2} foi elevada de 50bar para 75bar não foi verificada uma diferença significativa nos valores de Conversão Total.

Figura 11 – Gráfico do efeito da pressão na Conversão Total. Condições de reação: 350°C e pirita sintética.



Pinto et al. (1995), obtiveram, sob a mesma temperatura (350°C), Conversão Total da ordem de 50% e 77%, a 150bar e 280bar, respectivamente. Os autores inferiram que maiores pressões aumentam o grau de craqueamento, a dissociação de hidrogênio e a transferência de massa, conduzindo a maiores rendimentos em produtos líquidos.

No entanto, Cugini et al. (1995) em seus experimentos de liquefação direta do carvão relataram que P_{iH_2} acima de 55bar não afetaram expressivamente a Conversão Total.

Mais recentemente, Rafiqul et al. (2000) observaram apenas um ganho de aproximadamente 4% na Conversão Total quando elevada a P_{iH_2} de 20bar para 50bar. Isto parece estar mais de acordo com os resultados obtidos neste trabalho. De qualquer forma, pressões muito elevadas inviabilizariam o emprego industrial desta tecnologia.

Também tem sido relatado que os efeitos da pressão de hidrogênio são negligenciáveis quando empregada uma relação solvente/carvão de 3:1 ou superior (RODRIGUEZ et al.,1998 apud LUCHNER, 2010).

Enfim, os resultados obtidos neste trabalho sugerem que P_{iH_2} acima de 50bar não incrementam os resultados de Conversão Total do carvão catarinense CE4500.

5.2.1.3 Efeito do catalisador na Conversão Total

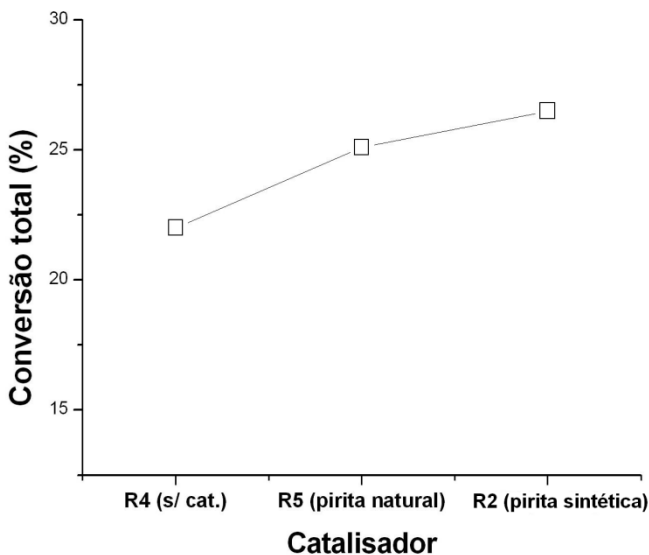
A Figura 12 apresenta os resultados de Conversão Total em função da presença de catalisadores na reação. Nesta Figura, pode-se observar que a presença de catalisador causa uma ligeira elevação da Conversão Total. O emprego da pirita natural como catalisador na reação de liquefação direta do carvão resultou em um ganho de aproximadamente 3%, em relação à reação sem a presença de catalisador. Já o emprego da pirita sintética redundou em um ganho de 4,5%. Isto mostra que o catalisador tende a reduzir a energia de ativação para quebra das cadeias das moléculas do carvão. Todavia, o catalisador impregnado (pirita sintética) proporcionou uma maior eficiência, devido, provavelmente, ao fato de apresentar tamanhos de partículas bem menores do que aquelas da pirita natural e por estar bem disperso na superfície do substrato.

Em trabalho similar, Liu et al. (1996) empregaram a mesma metodologia para a impregnação do catalisador e o tamanho médio das partículas foi determinado em torno de 18nm. Os autores atribuíram a elevada atividade catalítica à alta dispersão do catalisador.

Já Besson et al (1986) apud Kabe et al. (2004) sugeriram que os catalisadores apresentam pequeno efeito na Conversão Total quando tetralina é utilizada como solvente. Em concordância, Liu et al. (1996), observaram Conversão Total de aproximadamente 80% e 90%, sem e com a adição de catalisador, respectivamente. Todavia, quando substituíram a tetralina por hexadecano (um solvente não doador de hidrogênio) obtiveram uma Conversão Total em torno de 30% e 80%, sem e com adição do catalisador, respectivamente. De fato, muitos autores concordam que solvente doadores de hidrogênio, tais como a tetralina, mascaram os efeitos do catalisador, podendo ser melhor observado quando empregado solventes não doadores (LIU et al., 1996; LEGARRETA, et al., 1997; SUZUKI, 1994).

Dessa maneira, a realização de experimento empregando um solvente não doador de hidrogênio poderia fornecer resultados mais expressivos quanto à atividade catalítica dos catalisadores utilizados no presente trabalho.

Figura 12 – Gráfico do efeito do catalisador na Conversão Total. Condições de reação: 50bar (P_{H_2}), 350°C.



5.2.2 Seletividade

O estudo da seletividade tem como objetivo quantificar a fração do material de partida que foi convertida no produto desejado. Como já apresentado anteriormente, foi empregada a técnica de fracionamento por solubilidade na tentativa de avaliar a seletividade da reação nas frações: óleos (OL), asfaltenos (AS) e pré-asfaltenos (PA). A Tabela 8 apresenta os dados de seletividade nestas frações, obtidos nas reações de liquefação direta do carvão.

Tabela 8 – Resultados de Seletividade em PA, AS, OL e X das reações de LDC.

Reações	X(%)	PA (%)	AS (%)	OL (%)
R1	16,0	41,8	29,7	28,5
R2	26,5	48,3	21,7	30,0
R3	38,5	49,9	24,0	26,1
R4	22,0	53,7	27,9	18,4
R5	25,1	47,7	28,4	23,9
R6	23,7	51,2	25,9	22,9
R7	25,7	48,9	26,1	25,0

Com estes resultados, observa-se, inicialmente, que houve uma seletividade majoritária em pré-asfaltenos em todas as reações, com maior contribuição na reação R4. Também na reação R4 foi obtida a menor seletividade em óleos. Cumpre lembrar que nesta reação não foi adicionado catalisador.

A seguir, a seletividade será discutida em função das variáveis trabalhadas.

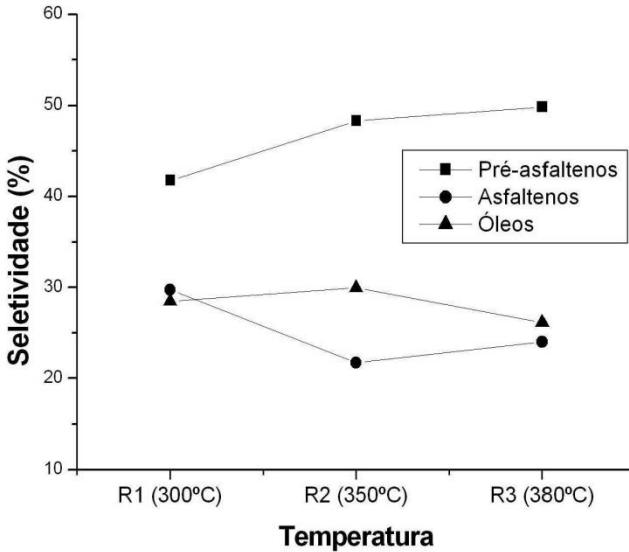
5.2.2.1 Efeito da temperatura na seletividade

Na Figura 13 são comparados os resultados de seletividade em óleos, asfaltenos e pré-alfaltenos em função da temperatura. Observa-se que a seletividade em pré-alfaltenos aumenta com a elevação da temperatura. Este efeito é mais pronunciado quando a temperatura de reação é elevada de 300°C para 350°C. Em contrapartida, as temperaturas mais baixas de reação tendem a favorecer a seletividade em óleos e asfaltenos. Houve um pequeno aumento, na ordem de 1,5%, na seletividade em óleos quando a temperatura da reação foi elevada de 300°C para 350°C. Contudo, ocorreu um decréscimo em torno de 4% na seletividade desta fração quando a temperatura de reação foi elevada para 380°C.

Assim, acredita-se que, se este perfil de seletividade em óleos e pré-asfaltenos continuar em temperaturas acima de 380°C, ou seja, ao passo em que a temperatura eleva, a seletividade em óleos reduz, o aumento da fração de óleos deverá ser cada vez menor. Então, o aumento da Conversão Total com a elevação da temperatura será acompanhado pelo crescimento da fração de óleos somente até certo limite.

Legarreta et al. (1990), empregando carvões espanhóis, verificaram uma zona de temperatura (350-375°C) onde a seletividade em óleos é mínima, enquanto a seletividade em asfaltenos e pré-alfaltenos é máxima. Acima de 375°C a seletividade em óleos aumentou, enquanto a seletividade de asfaltenos e pré-alfaltenos diminuiu. Rash et al. (1982) também observaram resultados similares. Os autores verificaram uma zona de temperatura (385-405°C) na qual a produção de asfaltenos é incrementada. Acima de 405°C a formação desta fração começa a reduzir.

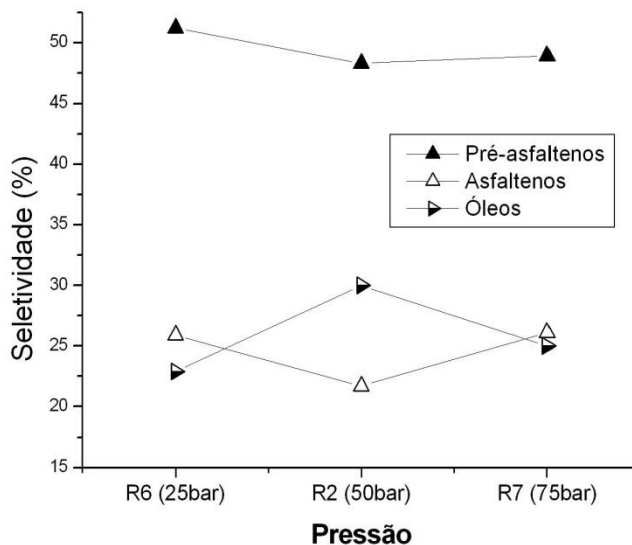
Figura 13 – Efeito da temperatura na seletividade em PA, AS e OL. Condições de reação: 50bar (P_{iH_2}), pirita sintética



5.2.2.2 Efeito da pressão na seletividade

Observando a Figura 14, verifica-se que o aumento da pressão de 25bar para 50bar causou uma diminuição na seletividade em asfaltenos e pré-alfaltenos, causando, consecutivamente, uma elevação na seletividade em óleos. Já o aumento da P_{iH_2} de 50bar para 75bar manteve a seletividade em pré-alfaltenos praticamente indiferente, porém, ocasionou uma redução na seletividade em óleos, com um consequente aumento na produção de asfaltenos.

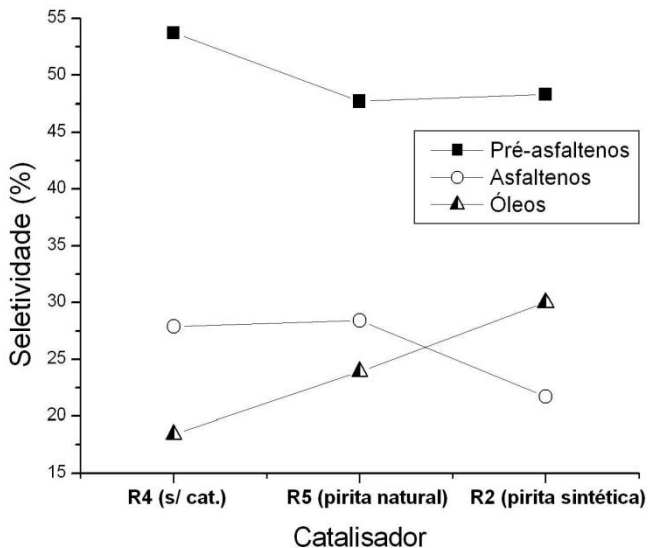
Figura 14 – Efeito da pressão na seletividade em OL, AS e PA. Condições de reação: 350°C, pirita sintética.



5.2.2.3 Efeito do catalisador na seletividade

O efeito do catalisador na seletividade em óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos está apresentado na Figura 15. Foram ainda adicionados os resultados da reação sem a adição de catalisador para fins de comparação. Nesta Figura pode-se observar que a presença de catalisador reduz a seletividade em pré-asfaltenos e aumenta a seletividade em óleos. Em comparação com a reação sem adição do catalisador, a pirita natural aumentou em 5,5% a seletividade em óleos. No entanto, este aumento foi mais expressivo (11,6%) com o uso da pirita sintética. Isto pode ser explicado devido ao fato de que o catalisador impregnado *in situ* é altamente seletivo para a fração de óleos, enquanto a pirita natural é mais seletiva para asfaltenos. Novamente, a maior atividade catalítica da pirita sintética pode ser explicada pelo tamanho das partículas. Assim, como já foi discutido durante a explanação da Conversão Total, o tamanho de partícula do catalisador impregnado *in situ* é muito menor do que os grãos da pirita natural após o processo de moagem.

Figura 15 – Efeito do catalisador na seletividade em OL, AS e PA. Condições de reação: 350°C, 50bar (P_{iH_2}).



Podem ser ainda observados na Figura 15, principalmente, comparando as reações R2 e R5, uma aparente relação recíproca na seletividade em asfaltenos e óleos, onde uma maior seletividade na fração de óleos é contrabalanceada por uma menor seletividade em asfaltenos e vice-versa, permanecendo as seletividades em pré-asfaltenos inalteradas nestas reações. Isto parece configurar uma rota de formação de óleos a partir de asfaltenos. Este comportamento também foi constatado quando avaliados os efeitos da temperatura e pressão na seletividade, apresentados, respectivamente, nas Figuras 13 e 14. No entanto, seria mais atrativo economicamente se a pirita natural pudesse produzir mais óleos ou asfaltenos à custa da redução da seletividade em pré-asfaltenos, os quais apresentam menor interesse comercial.

5.2.3 Rendimento

Os cálculos de rendimento foram realizados utilizando a equação 7. A Tabela 9 apresenta o rendimento em óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos de todas as reações de liquefação direta do carvão realizadas neste trabalho, juntamente com os resultados de Conversão Total (X).

Tabela 9 – Resultados de rendimento de PA, AS, OL e X obtidos nas reações de LDC.

Reações	X(%)	PA (%)	AS(%)	OL(%)
R1	16,0	6,7	4,7	4,5
R2	26,5	12,8	5,7	7,9
R3	38,5	19,2	9,2	10,1
R4	22,0	11,8	6,1	4,0
R5	25,1	12,0	7,1	6,0
R6	23,7	12,1	6,1	5,4
R7	25,7	12,6	6,7	6,4

Estes resultados serão discutidos a seguir em função das variáveis trabalhadas.

5.2.3.1 Efeito da temperatura no rendimento

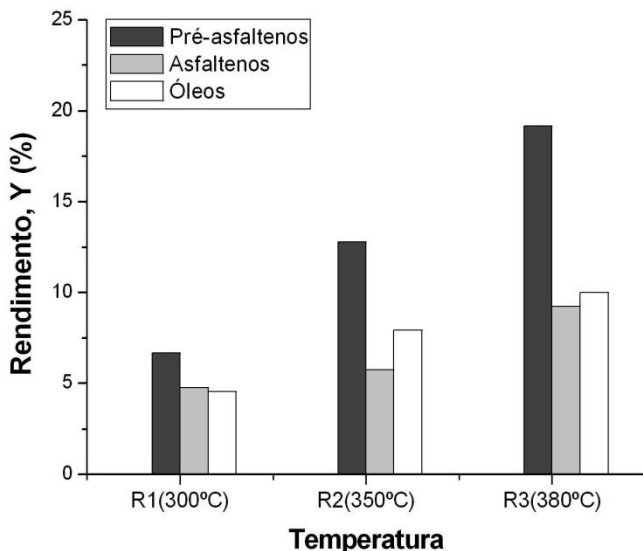
A Figura 16 apresenta um gráfico dos resultados de rendimento das frações de óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos em função da temperatura. O rendimento de todas as frações aumentou com a elevação da temperatura. Na fração de maior interesse (óleos) ocorreu um ganho de 5,5% no rendimento quando a temperatura de reação foi elevada de 300°C para 380°C. A fração de pré-asfaltenos foi a que mais respondeu ao efeito da temperatura. Nesta fração, a elevação de 300°C para 380°C forneceu um ganho no rendimento de 12,5%. A fração de asfaltenos apresentou um rendimento similar à de óleos.

Este perfil de aumento do rendimento em óleos com a elevação da temperatura de reação também é relatado na literatura (HU et al., 2008; RASH et al., 1982; SUZUKI, 1994). Contudo, os rendimentos em óleos obtidos aqui não são muito expressivos, e isto pode ser explicado pelos valores relativamente baixos de Conversão Total e de seletividade nesta fração encontrados neste trabalho.

Observa-se, também, que as reações de liquefação direta apresentaram uma forte tendência à formação de hidrocarbonetos de elevada massa molecular (pré-asfaltenos) em função da elevação da temperatura. Este comportamento sugere uma hidrogenação insuficiente, ou seja, os radicais livres formados não foram extensamente hidrogenados. Considerando que não houve carência de hidrogênio no meio reacional e que as condições mais favoráveis (catalisador de pequeno tamanho de partícula e alta dispersão, bom solvente doador de hidrogênio) foram empregadas, parece que uma justificativa para tal

comportamento seja uma deficiência no sistema de agitação, como já mencionado anteriormente.

Figura 16 – Gráfico do rendimento de PA, AS e OL em função da temperatura. Condições de reação: 50bar (P_{H_2}), pirita sintética.



A hipótese de que a deficiência na agitação pode contribuir para uma hidrogenação ineficiente foi considerada baseando-se no trabalho de Kandiyoti, Herod e Bartle (2006). Os autores mostraram que nas reações de liquefação direta do carvão, uma vez que a temperatura do sistema reacional alcança níveis onde ocorre uma extensa quebra das ligações covalentes, o carvão começa a se decompor em compostos solúveis no solvente. Evidências sugerem que podem ocorrer reações retrogressivas caso o hidrogênio não seja rapidamente fornecido a estes compostos, iniciando um aumento da massa molecular e da viscosidade destes produtos.

Um fato interessante notado por Suzuki et al. (1994) em seus experimentos, é que, na reação de liquefação direta do carvão, conduzida a 425°C, não houve diferenças significativas na Conversão Total quando o tempo de reação foi aumentado de 10 para 60 minutos. Ambos os tempos de reação apresentaram elevadas Conversões (cerca de 90%). Porém, com 60 minutos de reação, os autores verificaram um

ganho bastante significativo no rendimento em óleos, aumentando de 13% para 33%, respectivamente, para os tempos de 10 e 60 minutos. Desta maneira, conjectura-se que o carvão catarinense possa exigir um maior tempo de reação para fornecer maiores rendimentos em óleos.

Gozment et al. (1980) apud Luchner (2010) afirmam que para carvões com alto teor de enxofre (como é o caso do carvão catarinense), temperaturas de 400°C ou menores tendem a favorecer a formação de elevados rendimentos em asfaltenos e pré-asfaltenos. Os autores afirmam ainda que temperaturas acima desta marca favorecem a formação de óleos.

Sendo assim, acredita-se que o emprego de temperaturas mais elevadas e de um maior tempo de reação poderia incrementar o potencial de liquefação do carvão catarinense CE4500.

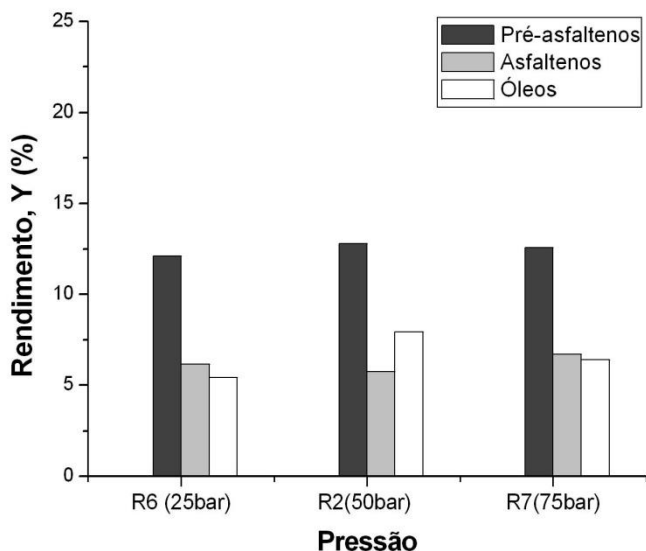
5.2.3.2 Efeito da pressão no rendimento

A Figura 17 mostra o gráfico do rendimento das frações de óleos, asfaltenos e pré-asfaltenos em função da P_{iH_2} . Neste gráfico pode ser averiguado que o rendimento de todas as frações foi pouco influenciado pela variação da P_{iH_2} . Exceto a fração de óleo que apresentou um rendimento maior quando a reação foi conduzida a 50bar do que àquela a 75bar, contudo esta diferença foi de apenas 1,5%.

Estes resultados estão em concordância com Zondlo, Liu e Dadyburjor (1994), onde os autores verificaram que P_{iH_2} maiores que 35bar não influenciaram significativamente o rendimento em óleos. A faixa de pressão inicial estudada pelos autores foi de até 120bar.

Na co-liquefação de carvão chinês juntamente com bagaço de cana de açúcar, Rafiqul et al. (2000) também observaram que pressões acima de 30bar não apresentam fortes influências no rendimento em óleos. Contudo, não há uma unanimidade na literatura quanto à influência da pressão de hidrogênio no rendimento dos produtos das reações de liquefação direta do carvão. Suzuki (1994) relatou um aumento de 12% no rendimento em óleo quando a pressão inicial foi elevada de 50 para 80bar. Morita, Sato e Hashimoto (1979), empregando carvão australiano, observaram que P_{iH_2} maiores influenciam discretamente no rendimento em óleos. No entanto, este aumento foi bem mais significativo quando utilizaram um carvão japonês. Os autores trabalharam na faixa de pressão entre 50 e 110bar.

Figura 17 – Efeito da P_{iH_2} no rendimento de OL, AS e PA. Condições de reação: 350°C, pirita sintética.



Sendo assim, fica difícil uma comparação exata dos presentes resultados com aqueles da literatura, devido, principalmente, às diferenças no tipo de carvão usado, bem como nas condições de liquefação, tais como: tempo de reação, tipo de solvente, reator, etc. Desta maneira, observa-se que o efeito da pressão no rendimento dos produtos parece ser influenciado, em parte, pelas características físico-químicas de cada carvão.

É importante lembrar que a composição do carvão, além de não ser completamente conhecida, é extensamente variável. Variações das propriedades físicas e químicas do carvão tais como *rank*, idade, distribuição geográfica, proporções de macerais e matéria mineral, dificultam o estabelecimento de correlações a partir de dados obtidos de um conjunto de carvões modelo. Mesmo sendo feita a correlação, esta deve ser realizada com extrema cautela (WILKINS; GEORGE, 2002).

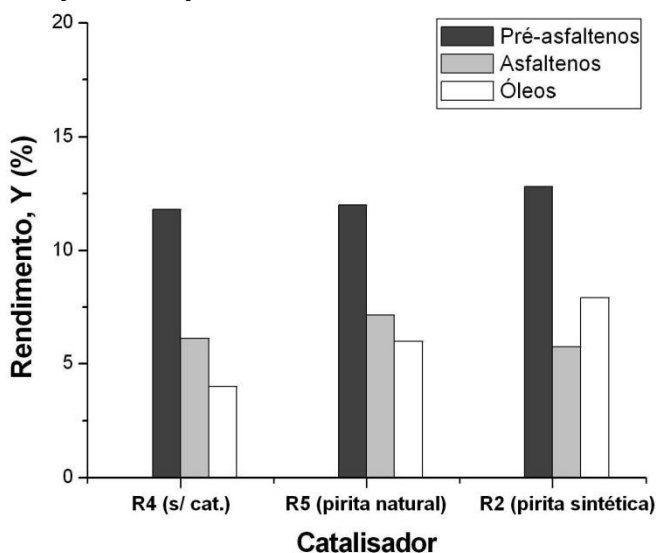
Do ponto de vista da viabilidade econômica do processo de liquefação direta do carvão catarinense, os resultados obtidos aqui se mostraram positivos, uma vez que os maiores rendimentos em óleos foram obtidos com pressões de hidrogênio mais baixas (50 bar), visto

que altas pressões exigem maior complexidade no processo e, consecutivamente, maiores custos.

5.2.3.3 Efeito do catalisador no rendimento

O rendimento em pré-asfaltenos não foi significativamente afetado pela presença do catalisador, mesmo quando comparados os resultados obtidos empregando a pirita sintética com aqueles obtidos com pirita natural como catalisadores do processo (Figura 18).

Figura 18 – Gráfico do efeito do catalisador no rendimento de OL, AS e PA. Condições de reação: 350⁰C, 50bar (P_{iH₂}).



A variação no rendimento em asfaltenos também não foi muito expressiva. Porém, na fração de óleos, verifica-se um aumento do rendimento com a presença do catalisador, onde este aumento foi maior quando empregada a pirita sintética como catalisador. Em comparação com a reação sem adição de catalisador, ocorreu um aumento na fração de óleos em 2% e 4%, respectivamente, para pirita natural e a pirita sintética. Embora seja perceptível a eficiência dos catalisadores neste processo, esperava-se um maior desempenho, tanto da pirita natural quanto da pirita sintética, no rendimento da fração de óleos.

Como já fora mencionado anteriormente, aqui também deve ser levado em consideração que o solvente empregado nos experimentos de liquefação direta do carvão foi a tetralina, um solvente com alta capacidade doadora de hidrogênio, conseqüentemente, o efeito do catalisador pode ser mascarado. Ou seja, a reação sem adição de catalisador, provavelmente, apresentaria um rendimento em óleos ainda menor se um solvente não doador de hidrogênio fosse empregado, e assim, o efeito do catalisador no rendimento em óleos seria mais pronunciado. Alguns autores têm observado este comportamento na reação de liquefação direta do carvão (LIU et al., 1996; LEGARRETA, et al., 1997; SUZUKI, 1994).

Deve ser ainda observado, que a presença de ambos catalisadores não causou redução do rendimento em pré-asfaltenos, a fração de menor interesse comercial. Este comportamento, juntamente com os baixos rendimentos em óleos obtidos, também se devem, provavelmente, às baixas temperaturas empregadas.

Legarreta et al. (1990) e Rash et al. (1982) observaram que na zona de temperatura entre 350 e 400°C a seletividade e o rendimento das frações de asfaltenos e pré-asfaltenos apresentaram máxima contribuição, sendo que a fração de óleos tende a aumentar em temperaturas acima desta zona.

Suzuki et al. (1994) também sugeriram que a conversão dos produtos em óleos não pode ser extensamente promovida com catalisadores à base de ferro em temperaturas relativamente baixas.

Dessa maneira, o presente trabalho mostrou que a pirita natural apresenta atividade catalítica no processo de liquefação direta do carvão catarinense, porém, seu potencial não foi, ainda, completamente explorado.

6 CONCLUSÃO

Dos resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- A temperatura apresenta forte influência no processo de liquefação direta do carvão catarinense. A elevação da temperatura aumentou a Conversão Total. Contudo, valores mais significativos de Conversão poderão, possivelmente, ser obtidos com o incremento da temperatura.
- O aumento da temperatura favorece a formação de hidrocarbonetos de elevada massa molecular (pré-asfaltenos). Temperaturas acima de 350°C tendem a reduzir a seletividade em óleos.
- A pressão não aparentou ser importante na Conversão Total no processo de liquefação direta do carvão. Acredita-se que a influência da pressão seja bastante dependente das propriedades físico-químicas de cada carvão. No entanto, se o processo de liquefação direta do carvão catarinense não for realmente dependente de altas pressões de hidrogênio, os resultados aqui obtidos se tornam interessantes, visto que a redução da pressão reduziria a complexidade do processo e, consecutivamente, os custos.
- O catalisador apresentou um efeito significativo no aumento da Conversão Total no processo de liquefação do carvão. A pirita natural e a pirita sintética resultaram em um aumento de 3% e 4,5%, respectivamente. Os catalisadores foram bastante seletivos para a fração de óleos, sendo a pirita sintética mais seletiva para esta fração do que a pirita natural. Este resultado já era esperado pelo fato da pirita natural apresentar tamanho de partículas muito maior que as da pirita sintética.
- O processo de impregnação *in situ* do carvão com Fe_2S_3 foi eficaz.
- Apesar de a pirita natural apresentar elevada atividade catalítica na reação de liquefação direta de carvão, este desempenho poderia ser ainda incrementado pela diminuição das partículas do catalisador.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para a continuidade dos trabalhos aqui efetuados, sugere-se:

- Estudar o emprego de partículas menores de catalisador, bem como a utilização de um solvente não doador de hidrogênio, de maneira que a atividade catalítica pudesse ser mais evidenciada.
- Buscar equipamentos mais robustos, de maneira que a temperatura e a agitação do sistema pudessem ser incrementadas. Experimentos empregando temperaturas maiores (de até 450°C) seriam necessários para verificação da viabilidade do processo de liquefação direta do carvão catarinense, utilizando a pirita natural como catalisador.
- Aplicar diferentes concentrações de catalisador, assim como testar a adição de enxofre suplementar.
- Realizar experimentos com maior tempo de reação, a fim de verificar a influência na seletividade e rendimentos dos produtos.

REFERÊNCIAS

- AHMAD, I.; KHAN, M. A.; SHAKIRULLAH, M.; ISHAQ, M.; AHMAD, R.; REHMAN, H.; REHMAN, S. Study on influence of catalysts on product distribution during liquefaction of Pakistani coal. **Energy Conversion & Management**, v. 48, p. 2502-2507, 2007.
- CLEMENTS, J. L.; DADYBURJOR, D. B. Hydrotreatment reactions with a disposable catalyst. **Fuel**, v. 70, p. 747-751, 1991.
- CUGINI, A. V.; ROTHENBERGER, K. S.; VELOSKI, G. A.; CIOCCO, M. V.; MCCREARY, C. The effect of pressure on first stage coal liquefaction and solvent hydrogenation with supported catalyst. **Coal Science**, p. 1299-1302, 1995.
- CURTIS, C. W.; BRANNAN, C. J.; CRONAUER, D. C. Effect of solvent swelling and catalyst impregnation on the liquefaction of Black Thunder coal. **Fuel Processing Technology**, v. 48, p. 173-187, 1996.
- DADYBURJOR, D. B.; FOUT, T. E.; ZONDLO, J. W. Ferric-sulfide-based catalysts made using reverse micelles: effect of preparation on performance in coal liquefaction. **Catalysis Today**, v. 63, n. 1, p. 33-41, dec., 2000.
- DADYBURJOR, D.B.; TIAN, D.; SHARMA, R.K.; STILLER, A.H.; STINESPRING, C.D. Direct liquefaction of coal using ferric-sulfide-based, mixed-metal catalysts containing Mg or Mo. **Fuel**, v. 75, n. 6, p. 751-758, 1996.
- DERBYSHIRE, F. Role of catalysis in coal liquefaction research and development. **Energy&Fuels**, v.3, n. 3, p. 273-277, 1989.
- DERBYSHIRE, F.; HAGER, T. Coal liquefaction and catalysis. **Fuel**, v. 73, n. 7, p. 1087-1092, 1994.
- GIVENS, E. N.; GARG, D. Effect of catalyst distribution in coal liquefaction. **Fuel Processing Technology**, v. 7, p. 59-70, 1983.

GRAY, D.; TOMLINSON, G.; ELSAWY, A. **Alternate routes for the production of fuels from coal and natural gas**. 1994. Disponível em: <<http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/10155847-Fzqb1f/native/10155847.pdf>> Acesso em: 23 fev. 2011.

HAN, K. W.; WEN, C. Y. Initial stage (short residence time) coal dissolution. **Fuel**, v. 58, p. 779-782, nov., 1979.

HIRANO, K.; KANDA, Y. Study on industrial catalyst for bituminous coal liquefaction. **Fuel Processing Technology**, v. 72, n. 1, p. 35-45, ago, 2001.

HIRANO, K.; KOUZU, M.; OKADA, T.; KOBAYASHI, M.; IKENAGA, N.; SUZUKI, T. Catalytic activity of iron compounds for coal liquefaction. **Fuel**, v. 78, p. 1867-1873, 1999.

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

IKENAGA, N.; TANIGUCHI, H.; WATANABE, A.; SUSUKI, T. Sulfiding behavior of iron based coal liquefaction catalyst. **Fuel**, v. 79, n. 3-4, p. 273-283, fev., 2000.

INOKUCHI, K.; NOGAMI, Y.; OKADA, T.; KOBAYASHI, M.; MOCHIZUKI, M.; ENDOU, K. Effect of synthetic pyrite and pulverized natural pyrite as coal liquefaction catalyst. **Coal Science and Technology**, v.24, p. 1319-1322, 1995.

ITOH, H.; OUCHI, K.; CHICADA, T. Pressure and temperature effect on the mean chemical structure of coal hydrogenolysis product. **Fuel**, v. 58, p. 37-42, 1979.

KABE, T.; ISHIHARA, A.; QIAN, E. W.; SUTRISNA, I.; KABE, Y. Liquefaction of coal. In: _____. **Coal and coal-related compounds: structures, reactivity and catalytic reactions**. Amsterdam: Elsevier, 2004. Cap. 4, p. 181-267.

KANDIYOTI, R.; HEROD, A.; BARTLE, K. Liquefaction: thermal breakdown in the liquid phase. In: _____. **Solid fuels and heavy hydrocarbon liquids: thermal characterization and analysis**. p. 161-168, 2006.

KANEKO, T.; TAZAWA, K.; KOYAMA, T.; SATOU, K.; SHIMASAKI, K.; KAGEYAMA, Y. Transformation of iron catalyst to the active phase in coal liquefaction. **Energy & Fuels**, v. 12, p. 897-904, 1998.

KANEKO, T.; TAZAWA, K.; OKUYAMA N.; TAMURA, M.; SHIMASAKI, K. Effect of highly dispersed iron catalyst on direct liquefaction of coal. **Fuel**, v. 79, n. 3-4, p. 263-271, feb., 2000.

KERSHAW, J.R.; BARRASS, G.; PREEZ, I.C.; GRAY, D. Chemical nature of coal hydrogenation oils part 2: The effect of temperature. **Fuel Processing Technology**, v. 3, p. 131-140, 1980.

KOUZO, M.; SAEGUSA, H.; HAYASHI, T.; NISHIBAYASHI, T.; KOBAYASHI, M.; ITOH, H.; HATTORI, H. Effect of solvent hydrotreatment on product yield in the coal liquefaction process. **Fuel Processing Technology**, v. 68, p. 237-254, 2000.

KOTANIGAWA, T.; YAMAMOTO, M.; SASAKI, M.; WANG, N.; NAGAISHI, H.; YOSHIDA, T. Active site of iron-based catalyst in coal liquefaction. **Energy & Fuels**, v. 11, n. 1, p. 190-193, 1997.

LAMBERT, J. M.; Alternative interpretation of coal liquefaction catalysis by pyrite. **Fuel**, v. 61, p. 777-778, 1982.

LEGARRETA, J. A.; CABALLERO, B. M.; MARCO, I. de; CHOMÓN, M. J.; URÍA, P. M. Comparison of the effect of catalysts in coal liquefaction with tetralin and coal tar distillates. **Fuel**, v. 76, n. 13, p. 1309-1313, 1997.

LEGARRETA, J. A.; MARCO, I.; CHOMON, M. J.; ARIAS, P. L. Relationship between liquefaction yields and characteristics of different rank coals. **Fuel Processing Technology**, v. 24, p. 127-133, 1990.

LIU, Z. Clean coal technology: direct and indirect coal-to-liquid technologies. Interacademy Council, 2005. Não paginado.

LIU, Z.; SHI, S.; LI, Y. Coal liquefaction technologies: development in China and challenges in chemical reaction engineering. **Chemical Engineering Science**, v. 65, p. 12-17, 2010.

LIU, Z.; YANG, J.; WANG, Z.; ZHANG, Y. Novel use of residue from direct coal liquefaction process. **Energy & Fuels**, v. 23, p. 4717-4722, 2009.

LIU, Z.; YANG, J.; ZONDLO, W.; STILLER, A. H.; DADYBURJOR, D.B. *In situ* impregnated iron-based catalysts for direct coal liquefaction. **Fuel**, v. 75, n. 1, p. 51-57, 1996.

LIU, Z.; YANG, J.; ZHU, J.; DADYBURJOR, D. B.; ZHONG, B.; LI, B. Improvement and characterization of an impregnated iron-based catalyst for direct coal liquefaction. **Fuel Processing Technology**, v. 72, p. 199-214, 2001.

LONGWELL, J. P.; RUBIN, E. S.; WILSON, J. Coal: energy for the future. **Prog. Energy Combust. Sci.**, v. 21, p. 269-360, 1995.

LUCHNER, S.A. **Major, minor and trace elements in direct coal liquefaction: effect on conversion and partitioning behavior.** 2010. 139 f.. Dissertação (Mestrado em ciência) – The Pennsylvania State University. 2010.

MITCHELL, G. D. Direct Coal Liquefaction. In: SUÁREZ-RUIZ, I.; CRELLING, J.C. **The role of petrology in coal utilization.** Boston: Academic Press, 2008. Cap. 6, p. 145-171.

MOCHIDA, I.; SAKANISHI, K. Catalysts for coal conversions of the next generation. **Fuel**, v. 79, n. 3-4, p. 221-228, 2000.

MORITA, M.; SATO, S.; HASHIMOTO, T. Effect of hydrogen pressure on rate of direct coal liquefaction. **Prepr. Div. Pet. Chem.**, v. 24, p. 270- 279, 1979

OELERT, H.; SCHUCHARDT, U. Estudos sobre a possibilidade de obtenção de óleos a partir da liquefação de carvões brasileiros. **Informativo do INT**, v. 16, n. 31, p. 3-15, jan/abr., 1983.

OGATA, E.; HOJO, T.; NISHIJIMA, A.; NIKI, E.; MASHIMO, K.; WAINAI, T. Deactivation of pyrite FeS_2 catalyst with oxidation and its reactivation. **Coal Science and Technology**, v. 24, p. 1315-1318, 1995.

PERALBA, M. do C. R. **Caracterização química dos hidrocarbonetos de betumes de carvões sulbrasilieiros**. 1989. 126 p. Tese (Doutorado em Físico-Química) – Departamento de Química e Física Molecular, Instituto de Física e Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 1989.

PETRAKIS, L.; GRANDY, D. W. Free radicals in coals and coal conversion: 2. Effect of liquefaction processing conditions on the formation and quenching of coal free radicals. **Fuel**, v. 59, p. 227-232, apr., 1980.

PINTO, F.; GULYURTLU, I.; LOBO, L. S.; CABRITA, I. The role of catalyst impregnation and solvent type in improving liquefaction efficiencies. **Coal Science and Technology**, v. 24, p. 1307-1310, 1995.

RAFIQUL, I.; LUGANG, B.; YAN, Y.; LI, T. Study on co-liquefaction of coal and bagasse by factorial experiment design method. **Fuel Processing Technology**, v. 68, p. 3-12, 2000.

RASH, D.; CASSIDY, P. J.; HERTAN, P. A.; JACKSON, W. R.; LARKINS, F. P. Hydrogenation of brown coal: Roles of hydrogen and hydrogen-donor solvents in systems catalysed by iron and tin compounds. **Fuel**, v. 61, p. 939-946, oct. 1982

RATTO, J. J.; SKOWRONSKI, R. P.; GOLDBERG, I. B.; HEREDY, L. A. Hydrogen incorporation during coal liquefaction. **Fuel**, v. 63, p. 440-448, 1984.

ROTTENDORF, H.; WILSON, M. A.; COLLIN, P. J.; VASSALO, A. M.; BARRON, P. F. Effect of temperature, catalyst and charge gas on the mean chemical structures of the products from hydrogenation of Liddell coal. **Fuel**, v. 61, p. 321-328, 1982.

SEEHRA, M. S.; SRINIVASAN, G. Changes in free radicals in coal-derived pyrites upon heating in N_2 , H_2 , and vacuum: role of pyrite-pyrrhotite conversion. **Fuel**, v. 61, p. 1249-1253, 1982.

- SPIVEY, J. J.; VASIREDDY, S.; MORREALE, B.; CUGINI, A.; SONG, C. Clean liquid fuels from direct coal liquefaction: chemistry, catalysis, technological status and challenges. **Energy & Environmental Science**, v. 4, p. 311-345, 2011.
- STANSBERRY, P. G.; WANN, J.; STEWART, W. R.; YANG, J.; ZONDLO, J. W.; STILLER, A. H.; DADYBURJOR, D. B. Evaluation of a novel mixed pyrite/pyrrhotite catalyst for coal liquefaction. **Fuel**, v. 72, p. 793-796, 1993.
- STRONGUIN, D. R.; MURPHY, R. Surface reactivity of pyrite and related sulfides. **Surface Science Reports**, v. 64, p. 1-45, 2009.
- SUZUKI, T. Development of highly dispersed coal liquefaction catalysts. **Energy & Fuels**, v. 8, n. 2, p. 341-347, 1994.
- SUZUKI, T.; YAMADA, H.; SEARS, P. L.; WATANABE, Y. Hydrogenation and hydrogenolysis of coal model compounds by using finely dispersed catalysts. **Energy & Fuels**, v. 3, n. 6, p. 707-713, 1989.
- THAKUR, D. S.; THOMAS, M. G. Catalyst deactivation during direct coal liquefaction: a review. **Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.**, v. 23, n. 3, p. 349-360, 1984.
- VINCIGUERRA, S.; BALDWIN, R. M. Coal liquefaction catalysis: iron pyrite and hydrogen sulphide. **Fuel**, v. 62, p. 498-501, may, 1983.
- WANG, Z.; SHUI, H.; ZHANG, D.; GAO, J. Comparison of FeS, FeS+S and solid superacid catalytic properties for coal hydro-liquefaction. **Fuel**, v. 86, p. 835-842, 2007.
- WEI, X.; OGATA, E.; ZONG, Z.; ZHOU, S.; QIN, Z.; LIU, J.; SHEN, K.; LI, H. Advances in study of hydrogen transfer to model compounds for coal liquefaction. **Fuel Processing Technology**, v. 62, p. 103-107, 2000.
- WELLER, S. W.; CHIEN, P. L. Effect of tetralin dissociation on coal liquefaction: tubing bomb *versus* batch autoclave. **Fuel**, v. 63, p. 878-879, 1984.

WILLIAMS, R. H.; LARSON, E. D. A comparison of direct and indirect liquefaction technologies for making fluid fuels from coal. **Energy for Sustainable Development**, v. 4, n. 4, p. 103-129, 2003.

WILKINS, R. W. T.; GEORGE, S. C. Coal as a source rock for oil: a review. **International Journal of Coal Geology**, v. 50, p. 317-361, 2002.

WORLD COAL INSTITUTE. The coal resource: a comprehensive overview of coal. 2005. Disponível em:
<[http://www.worldcoal.org/bin/pdf/original_pdf_file/coal_resource_overview_of_coal_report\(03_06_2009\).pdf](http://www.worldcoal.org/bin/pdf/original_pdf_file/coal_resource_overview_of_coal_report(03_06_2009).pdf)> Acesso em: 15 jan. 2011.

ZONDLO, J. W.; LIU, Z.; DADYBURJOR, D. B. Tire liquefaction and its effect on coal liquefaction. **Energy & Fuels**, v. 8, p. 607-612, 1994.