

Thaysa L. C. de Moraes e Wolfgang Kalkreuth

Núcleo de Estudos de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo – Inst. de Geociências, UFRGS, thaysaloren@hotmail.com, wolfgang.kalkreuth@ufrgs.br

Introdução

Estudos sobre o potencial de carvão para gerar hidrocarbonetos líquidos mostram que em geral o potencial é limitado exceto no carvão rico em liptinita, particularmente em resinita e alginita, compostos ricos em hidrogênio. Também tem-se evidências de que o tipo da flora contribui para a formação de carvão. O tipo de flora e a idade geológica são parâmetros importantes para a capacidade de carvão e geração de hidrocarbonetos (Petersen et al., 2006)

Uma das técnicas empregadas para simular os processos geológicos de geração e expulsão de óleo e gás de uma rocha geradora imatura ou de carvão é conhecida como hidropirólise. Sendo uma técnica hidrotérmica na qual, amostras são aquecidas em contato com água no estado líquido. Os ensaios são realizados em condições específicas de massa de amostra, volume do reator, massa de água adicionada e temperatura de reação para garantir a fase líquida durante o aquecimento (Lewan et al., 1997).

A técnica de hidropirólise permite a simulação em laboratório dos processos geológicos de transformação, geração e expulsão de óleo e gás a partir da matéria orgânica dispersa em rochas geradoras e carvões, permitindo estudar as mudanças químicas e físicas dos produtos gerados e uma maior compreensão dos fatores que afetam esses processos geológicos através de produtos obtidos em escala não geológica (Lewan, 1993; Ruble et al., 2001; Franco et al., 2010; Kalkreuth et al., 2012). Segundo Lewan (1997) os processos através do qual ocorre a geração de hidrocarbonetos na técnica de hidropirólise ocorre em três estágios: (1) geração de betume; (2) geração de óleo e (3) pirobetume/geração de gás (Fig. 1).

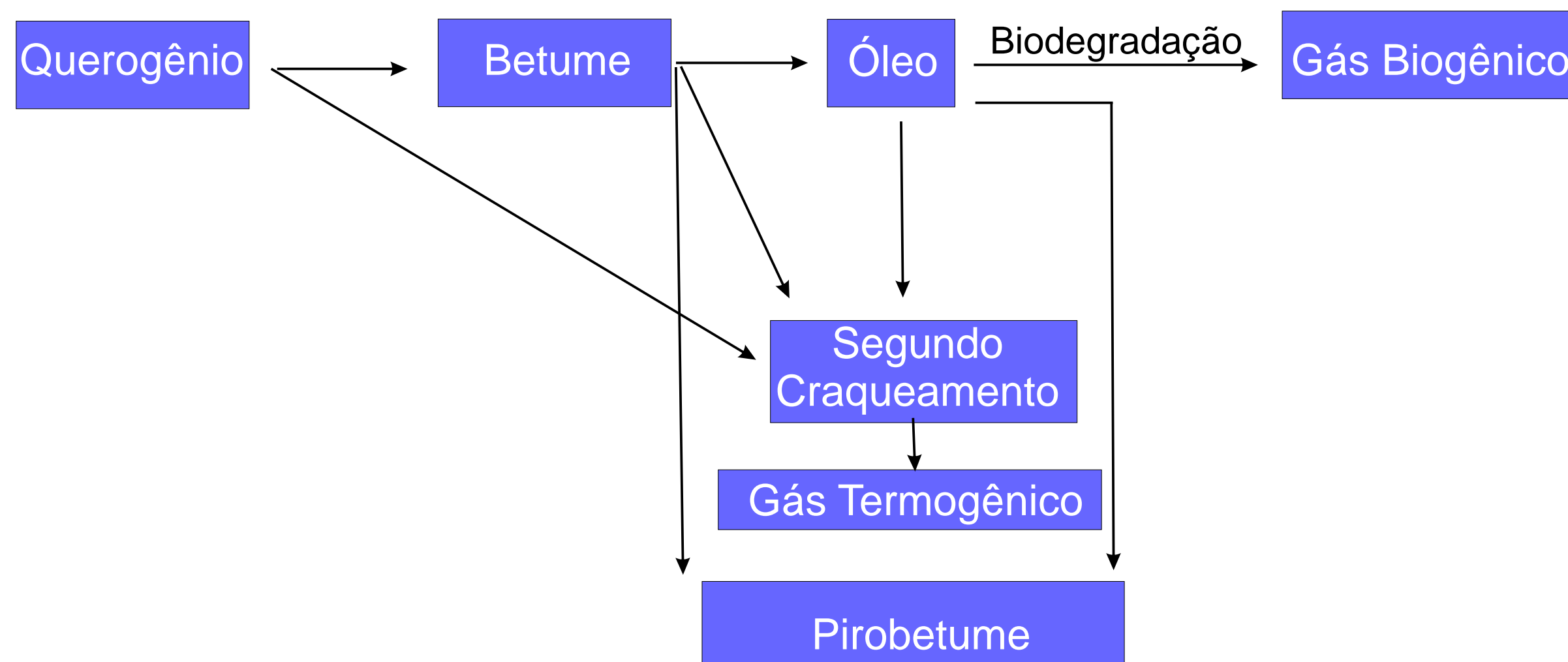


Figure 1. Estágios na geração de hidrocarbonetos através dos ensaios de hidropirólise (Lewan, 1997)

Objetivos

O presente projeto de pesquisa investiga o potencial de geração de hidrocarbonetos para uma série de carvões de idade Permiano de origem Gondwana (Austrália, Brasil, África do Sul, Índia) através de simulação artificial da produção de hidrocarbonetos para o entendimento dos processos que regem a formação e a composição do petróleo. O presente trabalho mostra resultados de experimentos de hidropirólise de uma amostra de carvão australiano da Bacia de Sidney (Fig. 2) Subgrupo Newcastle Coal Measure da camada Blakefield na Formação Malabar (Fig. 3) coletado pela Mina Mount Thorley Warkworth (Fig. 4;5).

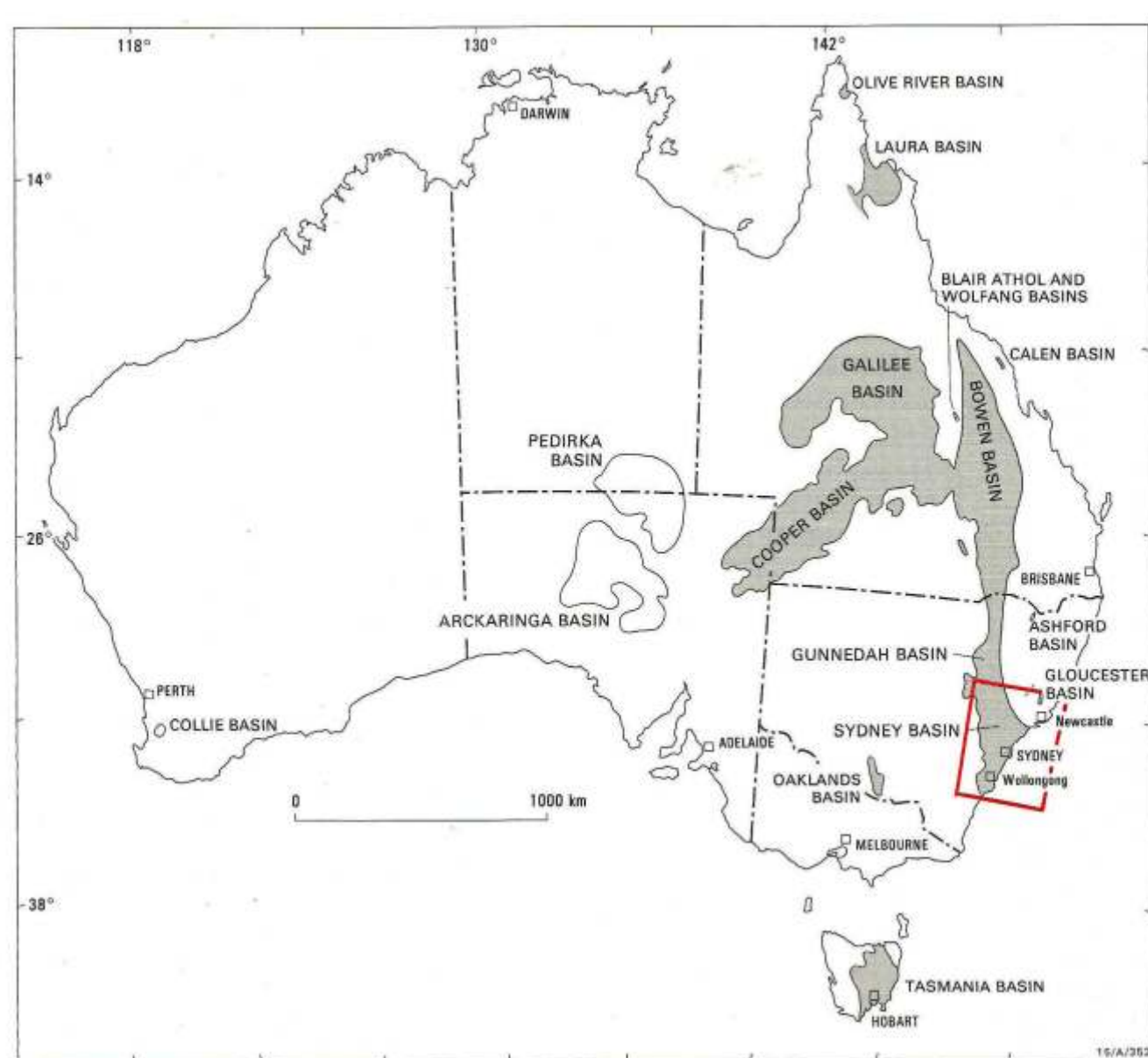


Figure 2. Localização da Bacia de Sidney, Austrália. (retângulo em vermelho)

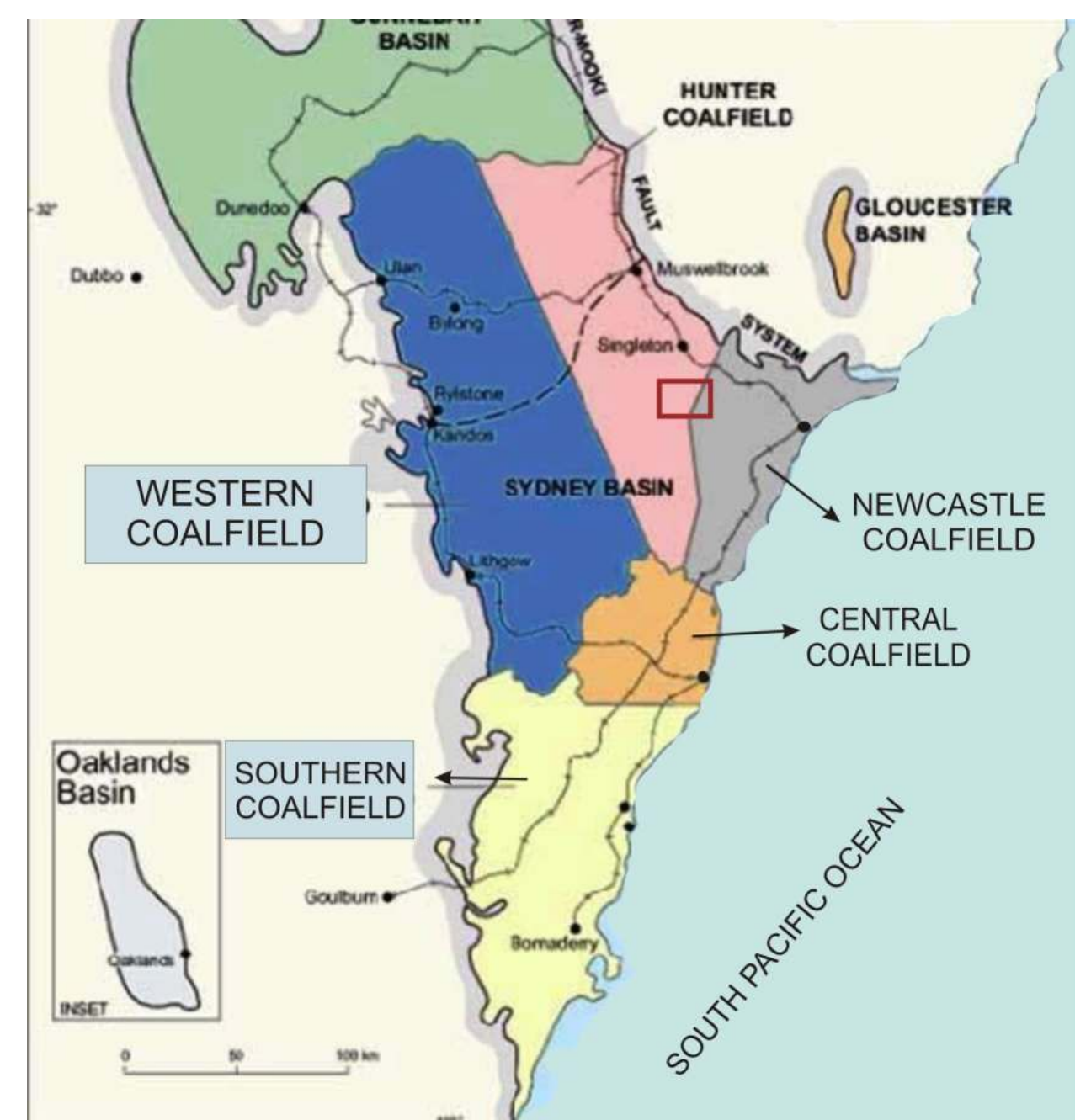


Figure 4. Localização da mina. (retângulo em vermelho)

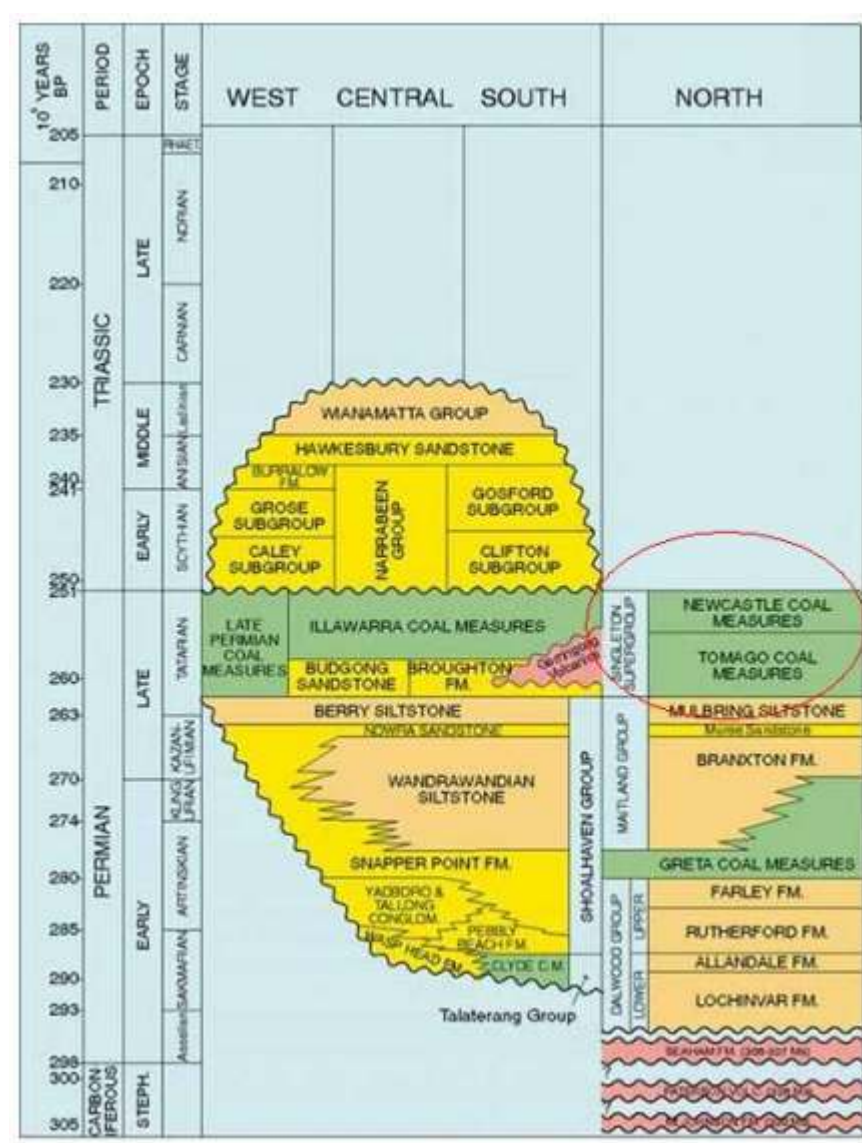


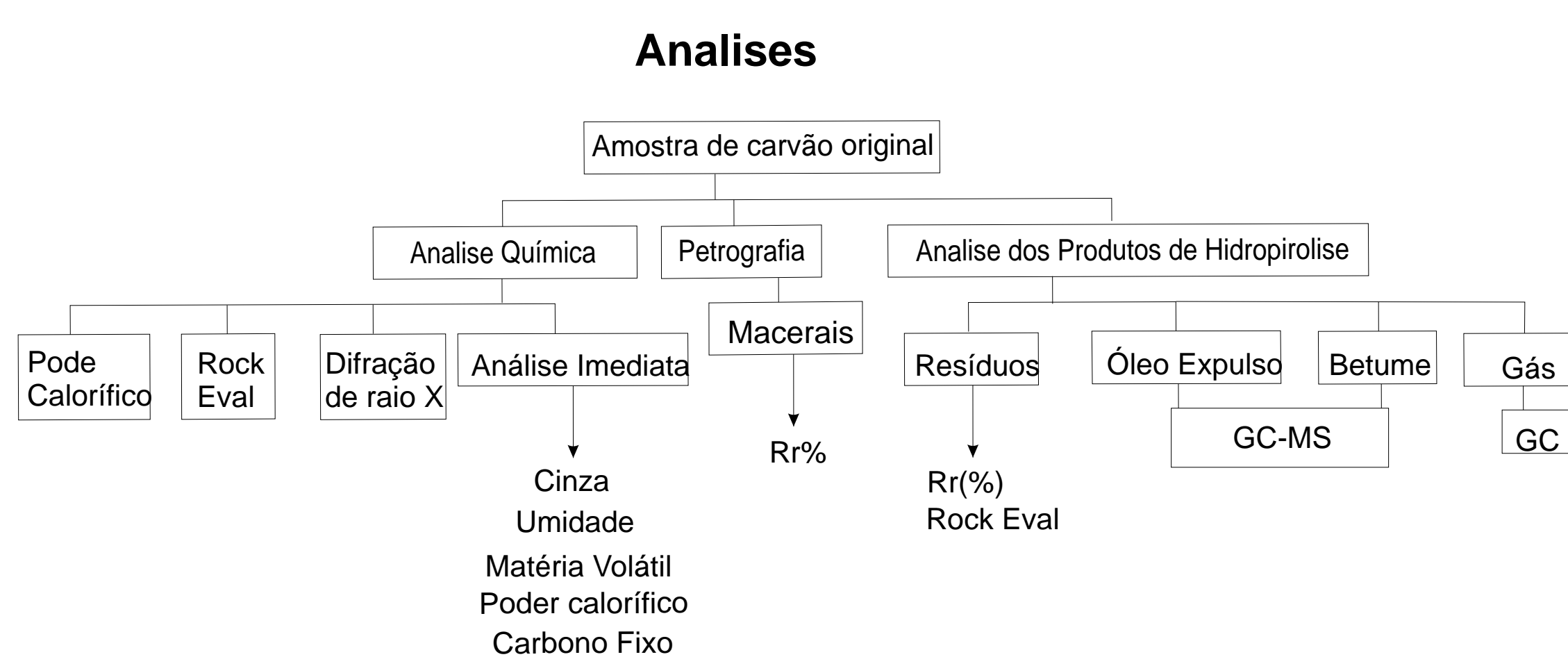
Figure 3. Coluna estratigráfica da Bacia de Sidney, mostrando a Formação Malabar, Austrália.



Figure 5. Mina Mount Thorley Warkworth (a céu aberto)

Análises

O diagrama abaixo esboça as análises feitas com o carvão australiano da Formação Malabar. Alguns experimentos como análise química e Hidropirólise ainda estão em fase de execução, tendo apenas resultados preliminares.



Ensaio de Hidropirólise

Os equipamentos empregados para os ensaios de hidropirólise do carvão da Formação Malabar foram três reatores de 250 ml, cada um com controlador de temperatura e forno (Fig.6), utilizando uma taxa de aquecimento de 3,7 °C/min. Com o objetivo de observar o processo de transformação da matéria orgânica e as características dos produtos obtidos pela hidropirólise, uma série de ensaios foram realizados com a amostra original (Fig. 5) na temperatura de 350 °C, os tempos de reação foram de zero, 5, 20, 50 e 100 horas, utilizando 45 g de amostra previamente homogênea, triturada em moimho, peneirada na granulometria de 1 a 2 cm e quarteada segundo a metodologia padrão utilizada pelo Laboratório de Análise de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo.

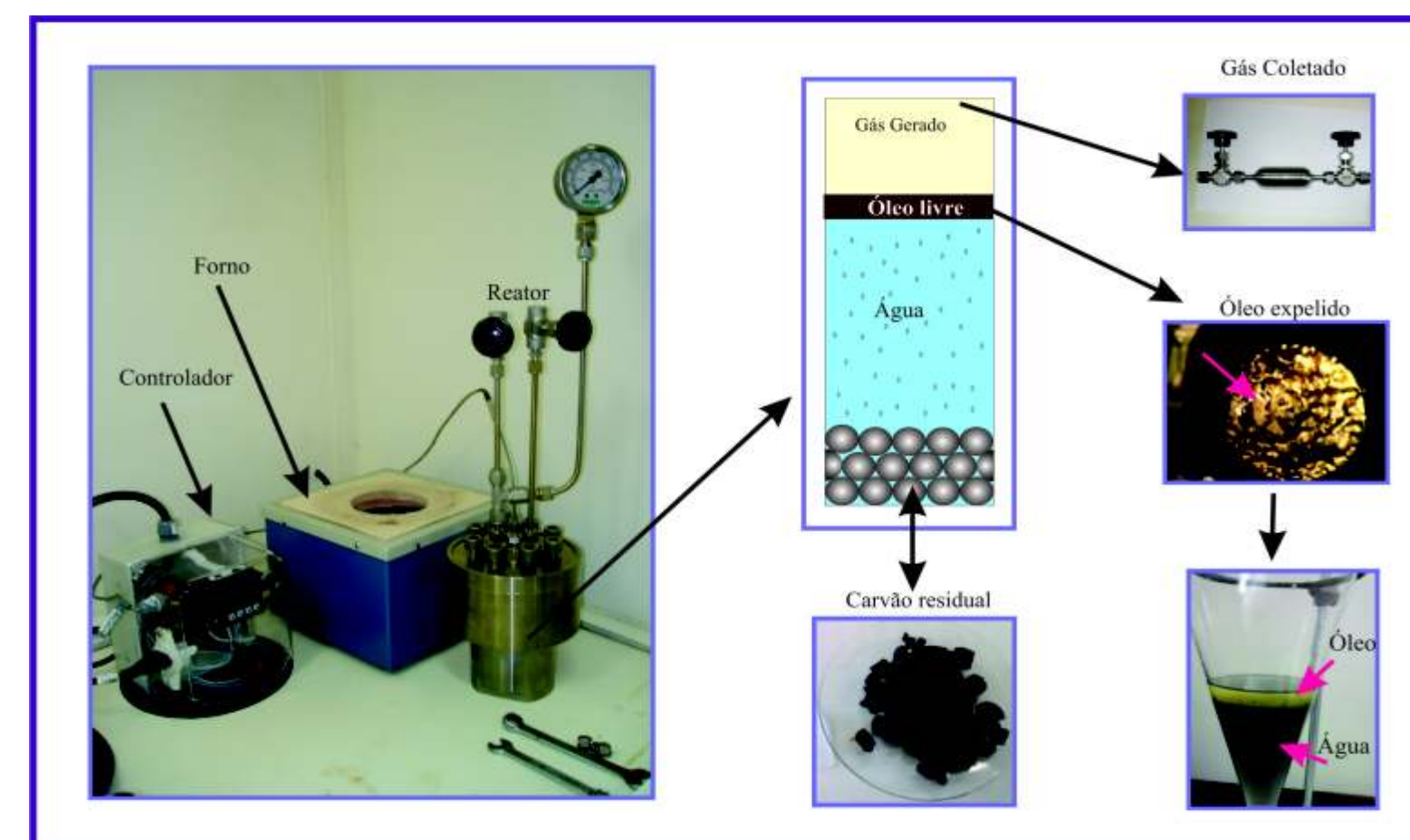


Figure 6. Reator de hidropirólise (250 ml) e esquema do procedimento para análise dos produtos gerados



Figure 5. Amostra original do Carvão Australiano

Resultados preliminares

Petrologia e Geoquímica

A análise de macerais do carvão original da Formação Malabar apresentou 86,2 vol.% de total de macerais de vitrinita, 1,4 vol.% de liptinita, 7 vol.% de inertinita e 5,2 vol.% de matéria mineral (Fig. 7, quadro1). Os resultados das medidas de refletância da vitrinita obtidos indicaram valor de refletância 0,64. Indicando carvão alto volátil betuminoso A

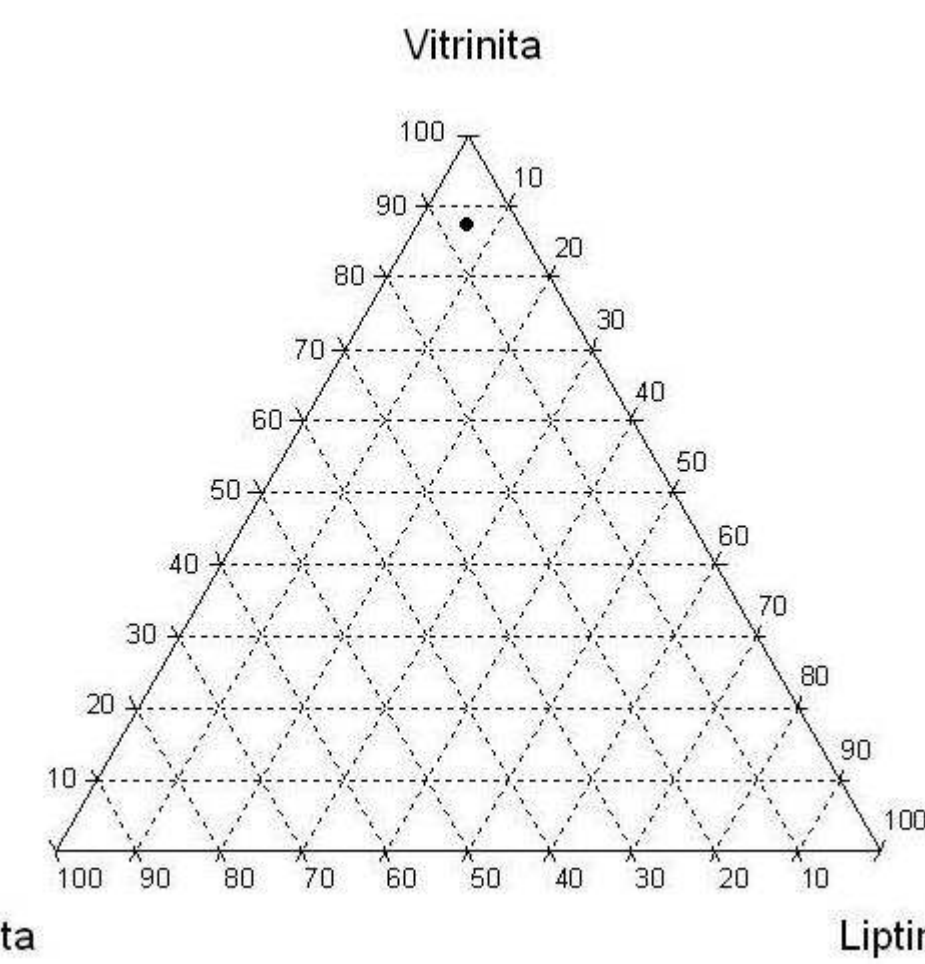


Figure 7. Diagrama ternário mostra a composição em macerais da amostra original do carvão da Formação Malabar recalculado sem a matéria mineral.

Vitrinita	Liptinita	Inertinita	Outros Minerais
86,4%	1,4%	7%	5,2%

Quadro 1. Quadro mostra composição em macerais incluindo minerais

O quadro 2 apresenta os resultados da refletância da vitrinita (%) para o carvão hidropirólise para cada tempo de ensaio. Pode-se verificar que o aumento do tempo da hidropirólise aumentou o valor médio da refletância da vitrinita, indicando a transformação do material orgânico. O nível de maturação durante os ensaios variou de carvão alto volátil betuminoso A a carvão betuminoso médio volátil no ensaio de 100 horas (Fig. 8;quadro 2)

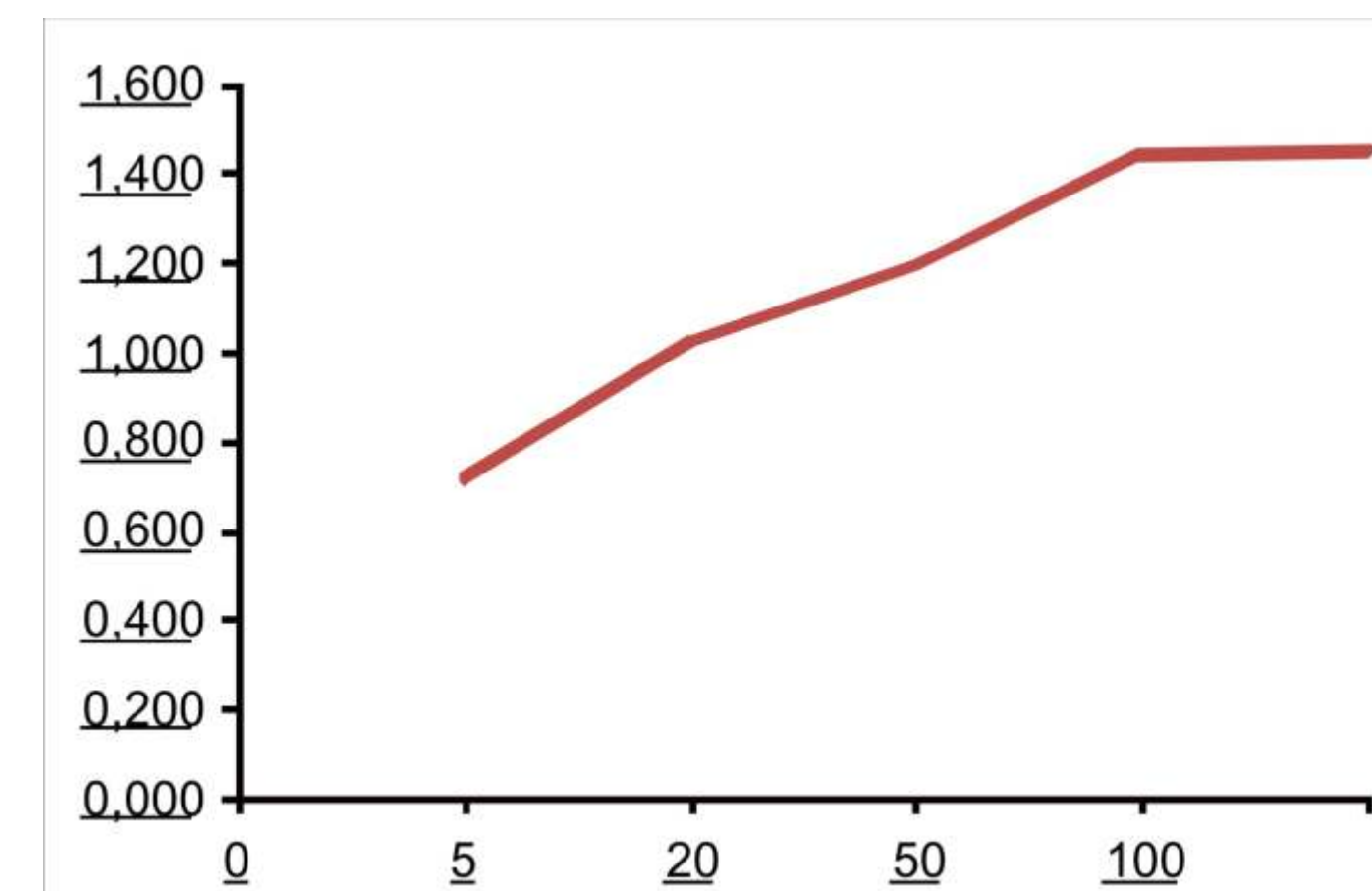


Figure 8. Refletância da vitrinita em função do tempo para os ensaios de hidropirólise a 350°C.

Quadro 2. Refletância da vitrinita (% R_r) do carvão original e do carvão hidropirólise nos vários ensaios realizados.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	R _r (%)
Amostra original		0,640
350	0	0,717
350	5	1,022
350	20	1,196
350	50	1,440
350	100	1,448

O quadro 3 expõe a média dos resultados do teor de umidade, teor de cinzas, teor de matéria volátil e teor de carbono fixo do carvão original da Formação Malabar. De acordo com os resultados da análise imediata podemos classifica este carvão segundo a norma ISO 11760 (2005) como: Médio Rank, Alta Vitrinita e Baixa Cinza.

Quadro 3- Resultados da análise imediata do carvão original.

UMIDADE	CINZA	MATÉRIA VOLÁTIL	CARBONO FIXO
8,3%	8,2%	28,6%	54,9%

Hidropirólise

Comparando os resultados da massa de hidrocarbonetos gerados durante a hidropirólise, a geração de betume primário no carvão teria início no experimento realizado a 350°C – zero hora, a quantidade de betume extraído alcançou resultados inferiores ao betume extraído da amostra original. Mantendo a temperatura máxima de 350 °C e variando o tempo dos experimentos o máximo de geração de betume foi em 20 horas de ensaio (Fig. 9, quadro 4). Após o experimento de 350°C- 5 horas observa-se um acréscimo progressivo na geração de óleo para 50 e 100 horas (Fig. 9) alcançando o pico máximo de geração de óleo a 50 horas, após o qual diminui a quantidade de óleo expulso aumentando a geração de gás. A tendência de geração de betume – óleo expulso observada na figura 9, mostra um sincronismo na decomposição do betume à óleo - gás sugerindo que a geração e expulsão são dois processos em sincronia, onde a segunda é consequência da primeira (geração e migração primária). No quadro 4 observa-se os valores do óleo expulso e betume para os ensaios de hidropirólise.

Quadro 4 - Valores do óleo expulso e betume para os ensaios de hidropirólise do carvão da Formação Malabar.

Temperatura (°C)	Tempo (h)	Água Inicial (ml)	Água Residual (ml)	Rocha Residual (gr)	Óleo Expulso (ml)	Betume Retido (ml)
Amostra Original					0,552	0,2128
350	0	86	84,28	44,79	0,002	0,2128
350	5	86	80,36	44,66	0,4009	1,4229
350	20	86	76,9	44,26	0,4761	3,3516
350	50	86	76,7	42,84	1,2103	2,0806
350	100	86	75,4	40,43	0,9807	2,4368

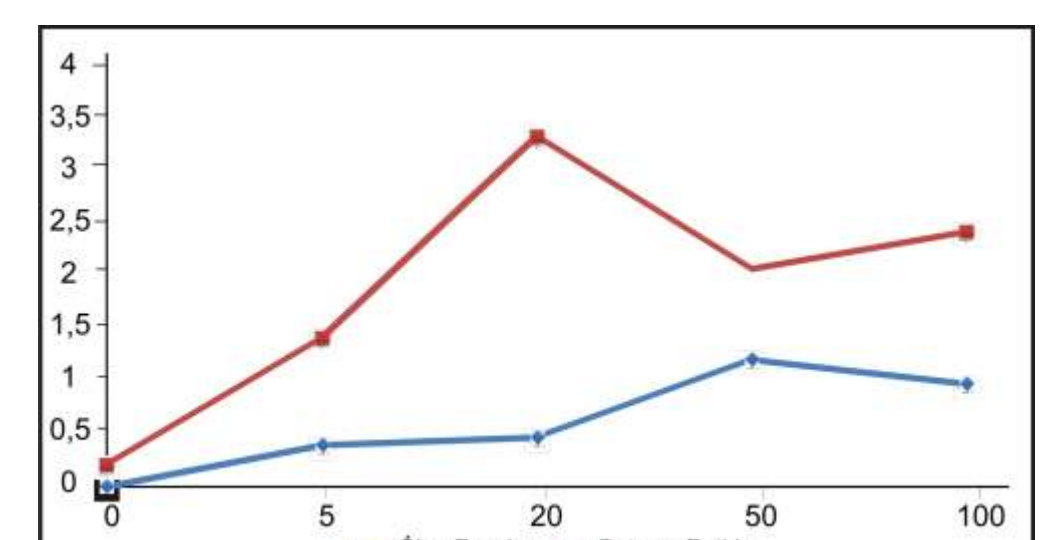


Figure 9. Relação da massa de betume e óleo

Referências

- Franco, N., Kalkreuth, W., Peralba, M. C. 2010. Geochemical Characterization of Solid Residues, Bitumen and Expelled Oil Based on Steam Pyrolysis Experiments from Irati Oil Shale, Brazil: A preliminary study. *Fuel* 89: 1863 – 1871.
- Kalkreuth, W., Peralba R. M.C., González B. M., Barrionuevo S., Spigolon, A. L. D. 2012. Ensaios de Hidropirólise em Amostras de Rochas Geradoras de Petróleo. Porto Alegre, 115 p. Laboratório de Análises de Carvão e Rochas Geradoras de Petróleo do Instituto de Geociências, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 115 p. (Relatório Interno).
- Lewan, M. D. 1997. Experiments on the role of water in petroleum formation: *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 61: 3691–3723.
- Lewan, M.D. 1993. Laboratory simulation of petroleum formation – hydrous pyrolysis. in: Engels, M., Macko, S. (Eds.), *Organic Geochemistry Principles and Applications*. Plenum Press, New York, 419-442.
- Petersen, H.I., Nytoft, P.H., 2006. Oil generation capacity of coals as a function of coal age and aliphatic structure: *Organic Geochemistry* 37, 558–583p.

Agradecimentos: A Propesq pelo incentivo à pesquisa, ao meu orientador Drº Wolfgang Kalkreuth pela dedicação ao ensino, a Drª Marleny Blanco pela grande colaboração com as técnicas de hidropirólise bem como a realização desse trabalho e ao Leandro Putti pela colaboração com as análises.