

Termo-conversão e produção de carvão vegetal

Efeito do calor sobre os materiais lignocelulósicos

ref básica: Cap 12. Fengel and Wegener

Em muitos processos de conversão, a biomassa vegetal é submetida a temperaturas elevadas:

- a) secagem / estabilização dimensional;
- b) processos termomecânicos de polpação, polpação química, produção de aglomerados;
- c) queima para geração direta de energia
- d) produção de carvão
- e) processamento termo-hidrolítico

Aquecimento de um lignocelulósico na presença de quantidade suficiente de oxigênio:

Combustão >> produtos finais são CO_2 e H_2O

Aquecimento em ambiente deficiente em O_2 :

"Queima parcial" >> vários subprodutos que incluem vários gases, alcatrão e carvão

Combustão (co-geração de energia elétrica) >> tecnologia que se estabeleceu no setor sucro-energético

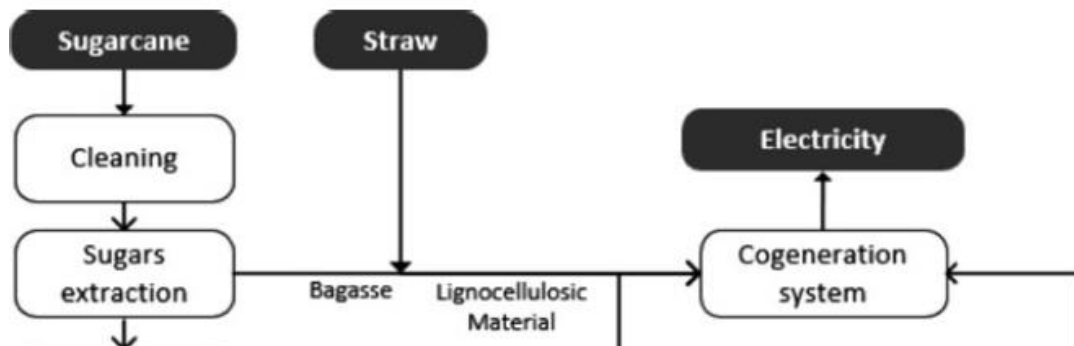


Table 3. Ethanol and Electricity Outputs for 1G Scenarios

| SCENARIOS | 1G BASIC ^a | 1G OPTIMIZED |
|-------------------------------------|-----------------------|--------------|
| Ethanol (L/t of cane) | 85 | 85 |
| Surplus electricity (kWh/t of cane) | 12 ^b | 186 |

^aIn the 1G basic scenario, surplus bagasse (around 24 kg/t of cane) is generated and sold; this amount corresponds to approximately 10% of the bagasse produced in the mill.

^bSurplus electricity is not commercialized in the 1G basic scenario since this amount would not justify the investment in production and transmission lines.



Combustão >>
produtos finais
são CO_2 e H_2O



A BIOELETRICIDADE DA CANA EM NÚMEROS – JANEIRO DE 2016

CAPACIDADE DE GERAÇÃO DA BIOELETRICIDADE

Atualmente, no Brasil, a fonte biomassa já representa quase 10% da potência outorgada pela Agência Nacional de Energia Elétrica (ANEEL) na matriz elétrica do país, conforme tabela na sequência.

| Fontes utilizadas no Brasil - Unidades em Operação | | |
|--|-------------------------------------|----------------------|
| Origem | Potência Outorgada (kW) | % Potência Outorgada |
| Hídrica | 94.772.669 | 65,05 |
| Fóssil | 27.287.933 | 18,73 |
| Biomassa | 13.922.849 22.600.000 | 9,56 |
| Nuclear | 1.990.000 em 2020 | 1,37 |
| Eólica | 7.684.053 | 5,27 |
| Solar | 25.336 | 0,02 |
| Total | 145.682.840 | 100 |

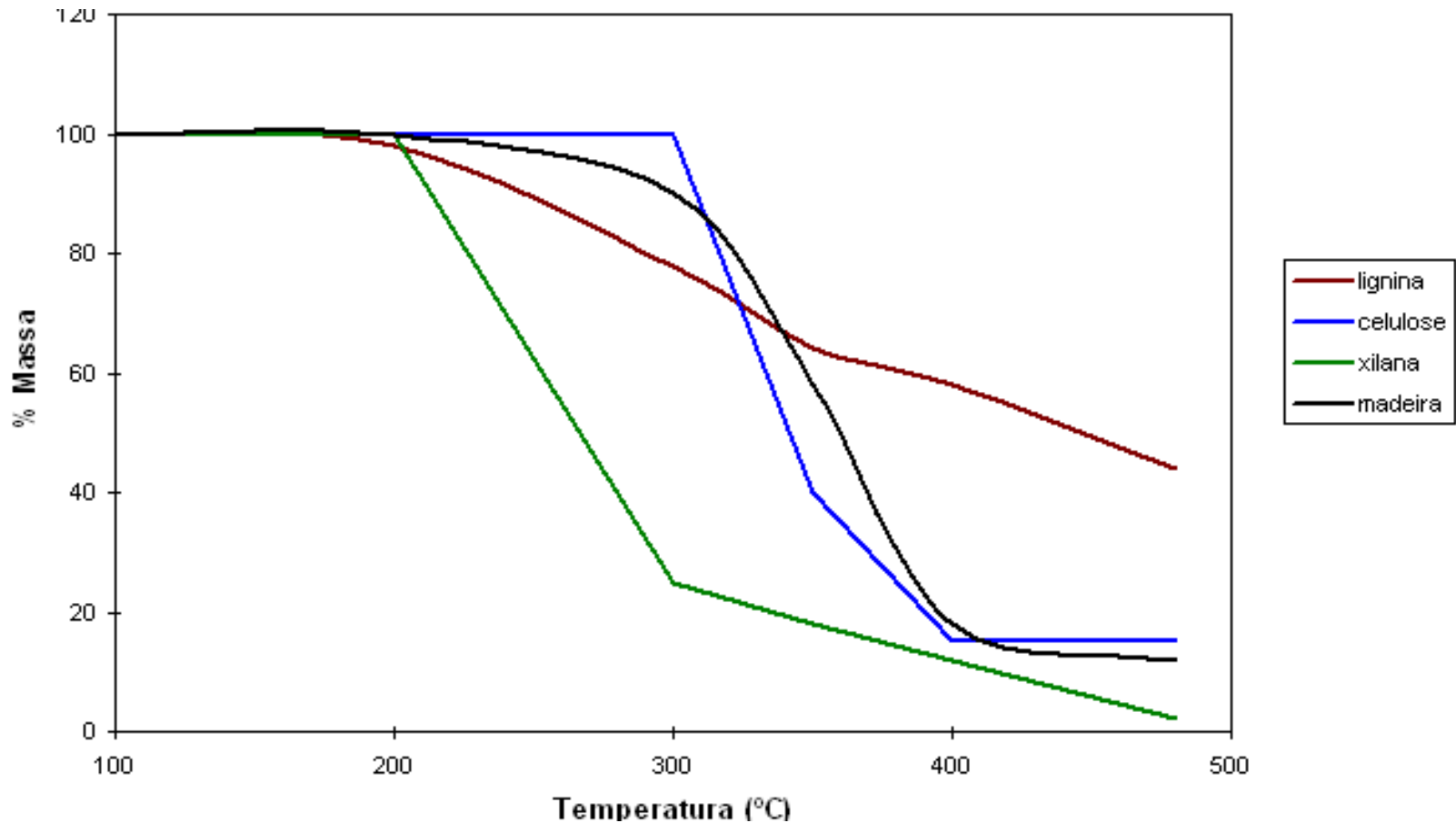
Fonte: ANEEL (2016). Elaboração: UNICA (2016).

Fontes de biomassa utilizadas no Brasil - Unidades em Operação

| Origem | Potência Outorgada(kW) | % Potência Outorgada |
|-----------------------------------|------------------------|----------------------|
| Biomassa de Cana de Açúcar | 10.945.941 | 78,62 |
| Floresta | 2.779.647 | 19,96 |
| Resíduos sólidos urbanos | 78.231 | 0,56 |
| Resíduos animais | 1.924 | 0,01 |
| Biocombustíveis líquidos | 4.350 | 0,03 |
| Casca de Arroz | 45.333 | 0,33 |
| Biogás-Agroindustrial | 1.722 | 0,01 |
| Capim Elefante | 65.700 | 0,47 |
| Total | 13.922.848 | 100 |

Fonte: ANEEL (2016). Elaboração: UNICA (2016).

Decomposição térmica dos components da biomassa lignocelulósica



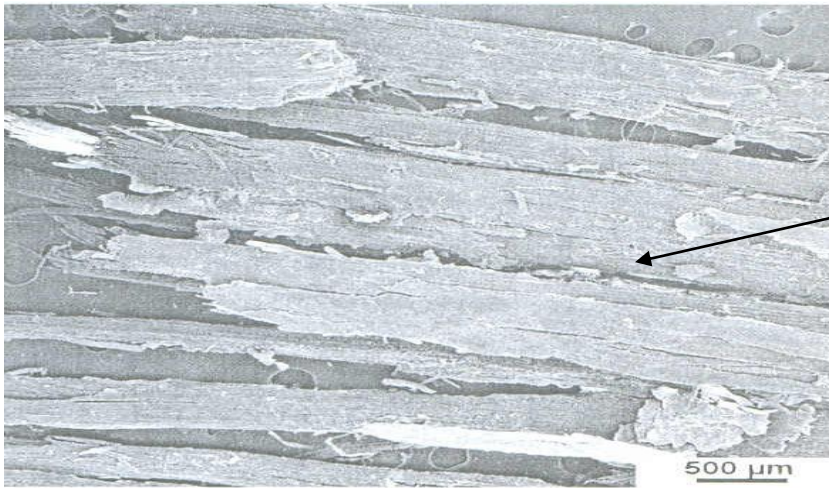
Termograma da madeira de *Populus* sp (cottonwood) e de seus componentes isolados

Um fenômeno comum nos lignocelulósicos é o "amolecimento" (perda de estrutura física rígida) em temperaturas que podem variar de 130°C a 180 °C

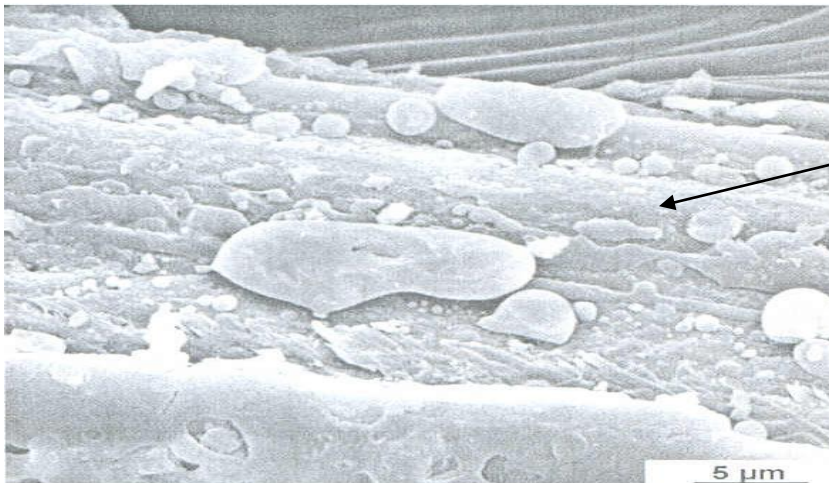
Esse "amolecimento" é mais intenso e ocorre a temperaturas inferiores quando o aquecimento é realizado sobre um lignocelulósico úmido

| Amostra de lignina | Temperatura de amolecimento (°C) |
|----------------------------------|---|
| MWL spruce | 180-185 |
| MWL beech | 165-180 |
| MWL bambu | 162 |
| Lignina dioxano de spruce | 146 |
| DHP (alta massa molar) | 175 |
| DHP (baixa massa molar) | 134 |

Por exemplo, a lignina flui em função do aumento da temperatura e da descompressão súbita no processo de explosão a vapor

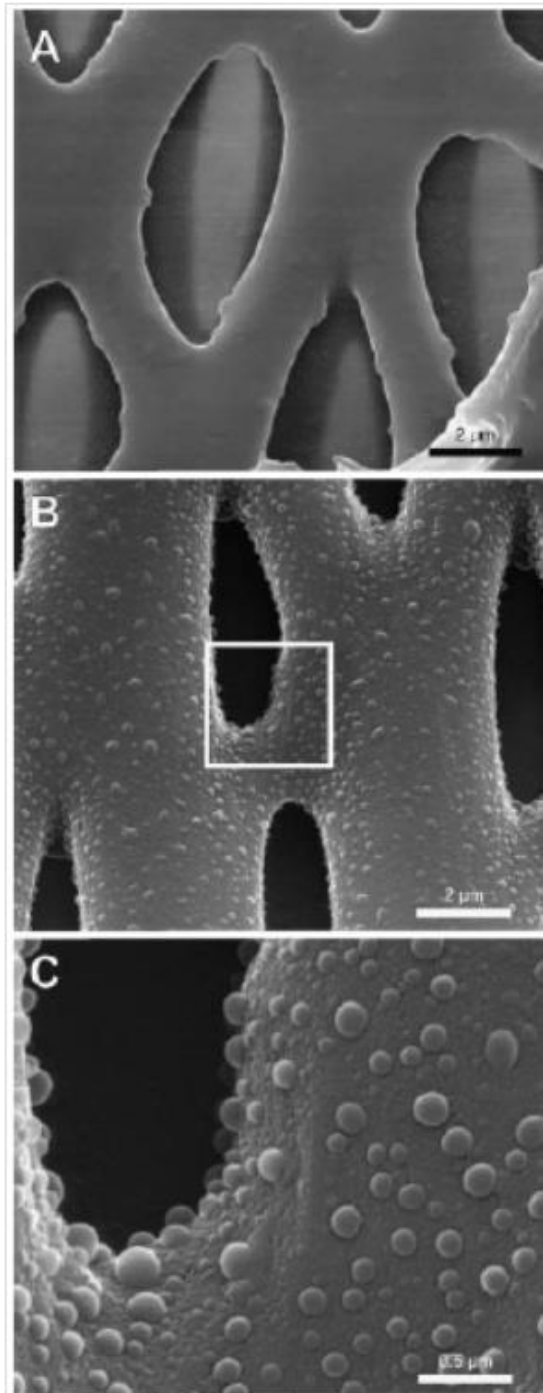


Material
lignocelulósico não
tratado



Material lignocelulósico tratado
por explosão a vapor. Note as
“gotículas” de lignina formadas na
superfície das fibras

Scanning electron micrographs (SEM) of corn stover fiber surfaces treated with 0.8% sulfuric acid at 150 °C for 20 min. (A) control sample and (B and C) treated samples at different magnifications. The bars represents 2 μm (A and B), and 0.5 μm (C). Note that the lignin droplets diffuse from the secondary cell walls toward the internal surfaces of the lumen



Donohoe et al., 2008 Visualizing lignin coalescence and migration through maize cell walls following thermochemical pretreatment. Biotechnology and Bioengineering 101:913-25.

Outros exemplos:

- processo de **polpação termomecânica**, onde a lignina amolece e permite que a estrutura celular colapse ocasionando o desfibramento do material
- O material desfibrado, pode então ser refinado ou mesmo prensado a quente (com ou sem adesivos) para reconstituir o material na forma de **chapas aglomeradas de fibras** ("eucatex", "fiberboard")

As reações químicas predominantes durante o tratamento térmico dos lignocelulósicos ou de seus componentes isolados são radicalares e, se o tratamento é feito na presença de água, reações de hidrólise também são favorecidas

Carbonização e gaseificação

- Estes processos ocorrem na ausência parcial ou total de O_2
- A maior parte das reações de degradação dos lignocelulósicos tem início entre 270-280 °C (região de reações exotérmicas).
Acima dessa temperatura, os produtos de degradação podem ser divididos de acordo com suas volatilidades.

Basicamente formam-se 4 frações:

- a) o carvão
- b) os líquidos de baixa volatilidade (alcatrão)
- c) os líquidos voláteis (ácidos e álcoois de baixa massa molar)
- d) os gases

Carvão vegetal: produto sólido obtido após a carbonização da madeira



Processo de Carbonização é uma **CONCENTRAÇÃO DE CARBONO** pela ação de calor, não precisa de ar.



Não é queima!

- Características dependem das técnicas utilizadas na obtenção e o uso para o qual se destina.
- Rendimento: 25 a 35%, com base na madeira seca

A proporção dessas frações depende do lignocelulósico envolvido e das condições de reação.

Carbonização de várias espécies de madeira a 400°C

| Madeira | Carvão (%) | Ac. acético (%) | Metanol (%) | Alcatrão (%) | Gases (%) |
|--------------|------------|-----------------|-------------|--------------|-----------|
| Pinho | 32.8 | 3.9 | 1.5 | 18.9 | 15.4 |
| Eucalipto | 36.5 | 4.1 | 2.1 | 12.3 | 16.3 |
| Crvalho | 35.7 | 5.6 | 1.6 | 13.6 | 14.9 |
| Red ironwood | 41.4 | 3.1 | 2.4 | 11.0 | 17.2 |

Alcatrão

Cresóis

Guaiacol

Outros fenóis

Diaril éteres

Gases

CO₂

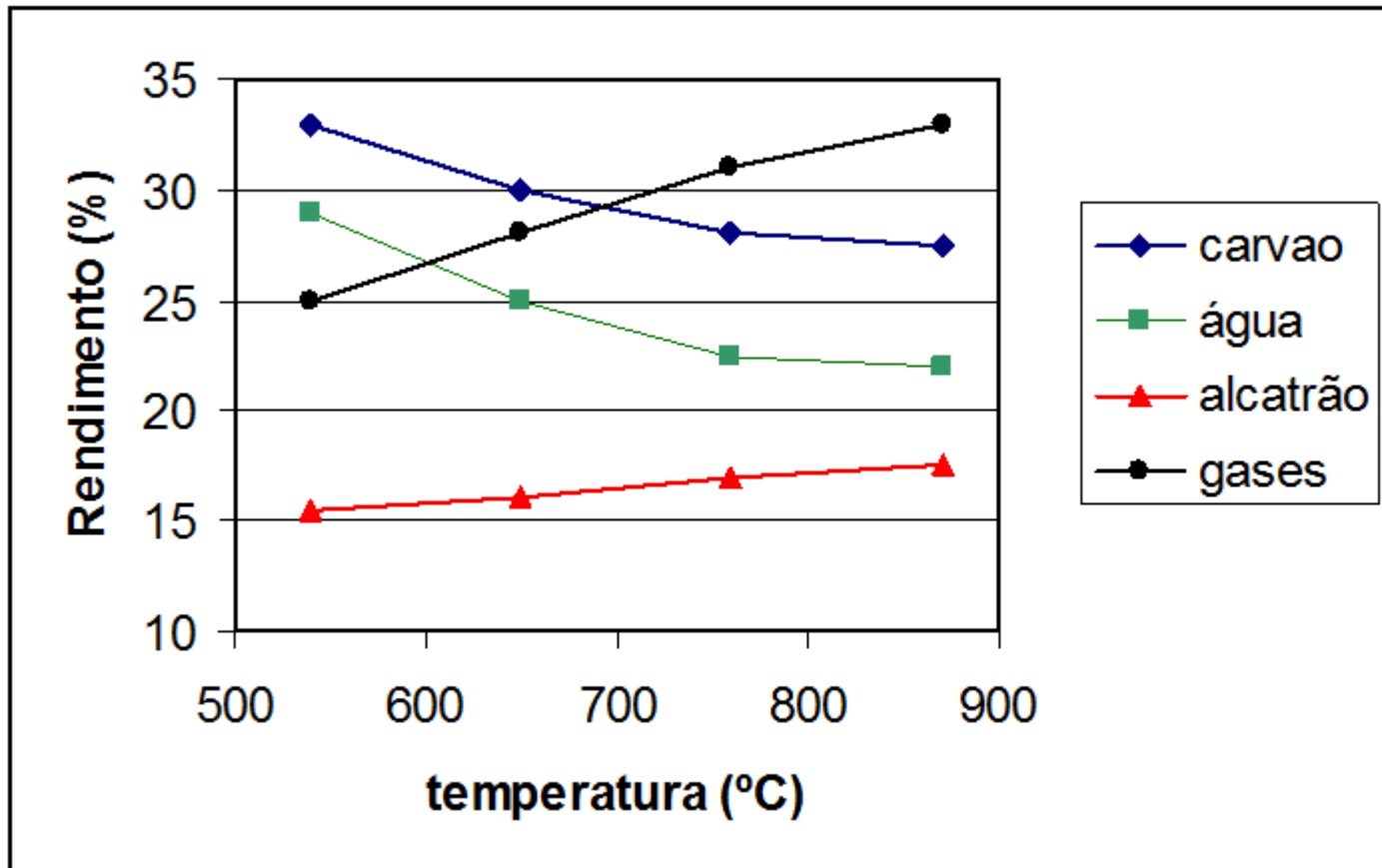
CO

CH₄

H₂

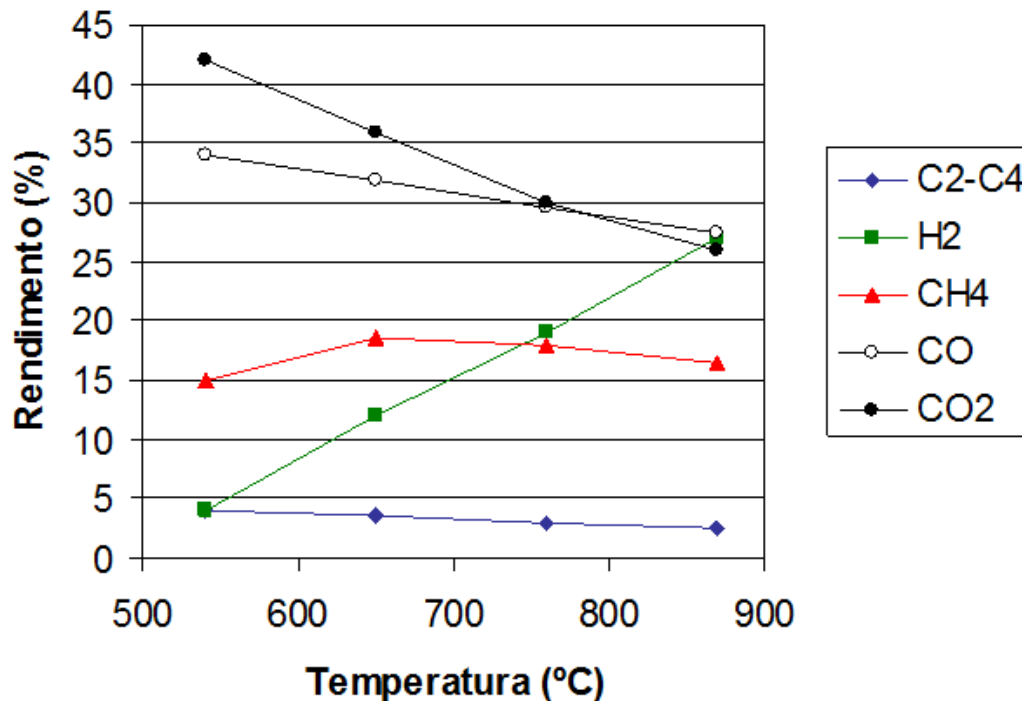
Hidrocarbonetos C₂-C₄

Efeito da temperatura da reação de degradação no rendimento das diferentes frações resultantes da carbonização de "Douglas fir"



Composição da fração gasosa >> afetada pelas condições de reação

- A ausência, ou a baixa concentração de oxigênio leva a reações de combustão incompletas e tendem a produzir pouco CO_2 (essas condições são comumente chamadas de pirólise ou mesmo carbonização)
- Em temperaturas elevadas, a tendência é a maximização da formação de hidrogênio e minimização dos compostos de carbono

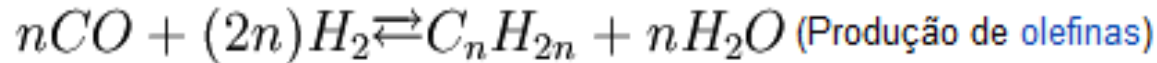
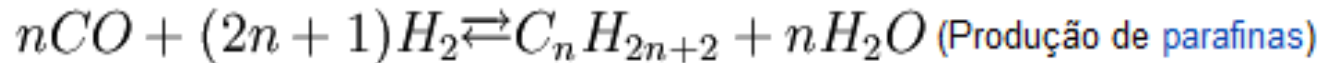


Composição dos gases formados durante a pirólise de "Douglas fir"

Processo de Fischer-Tropsch

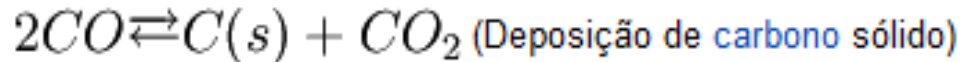
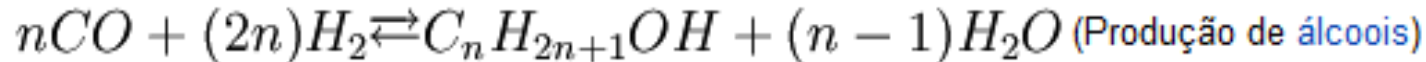
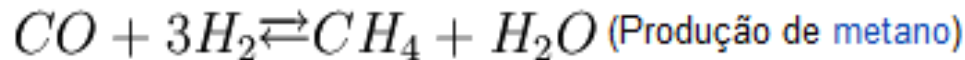
Reações

As reações principais são:



Se trata em ambos os casos de reações muito **exotérmicas**, ou seja, que liberam uma grande quantidade de **calor**.

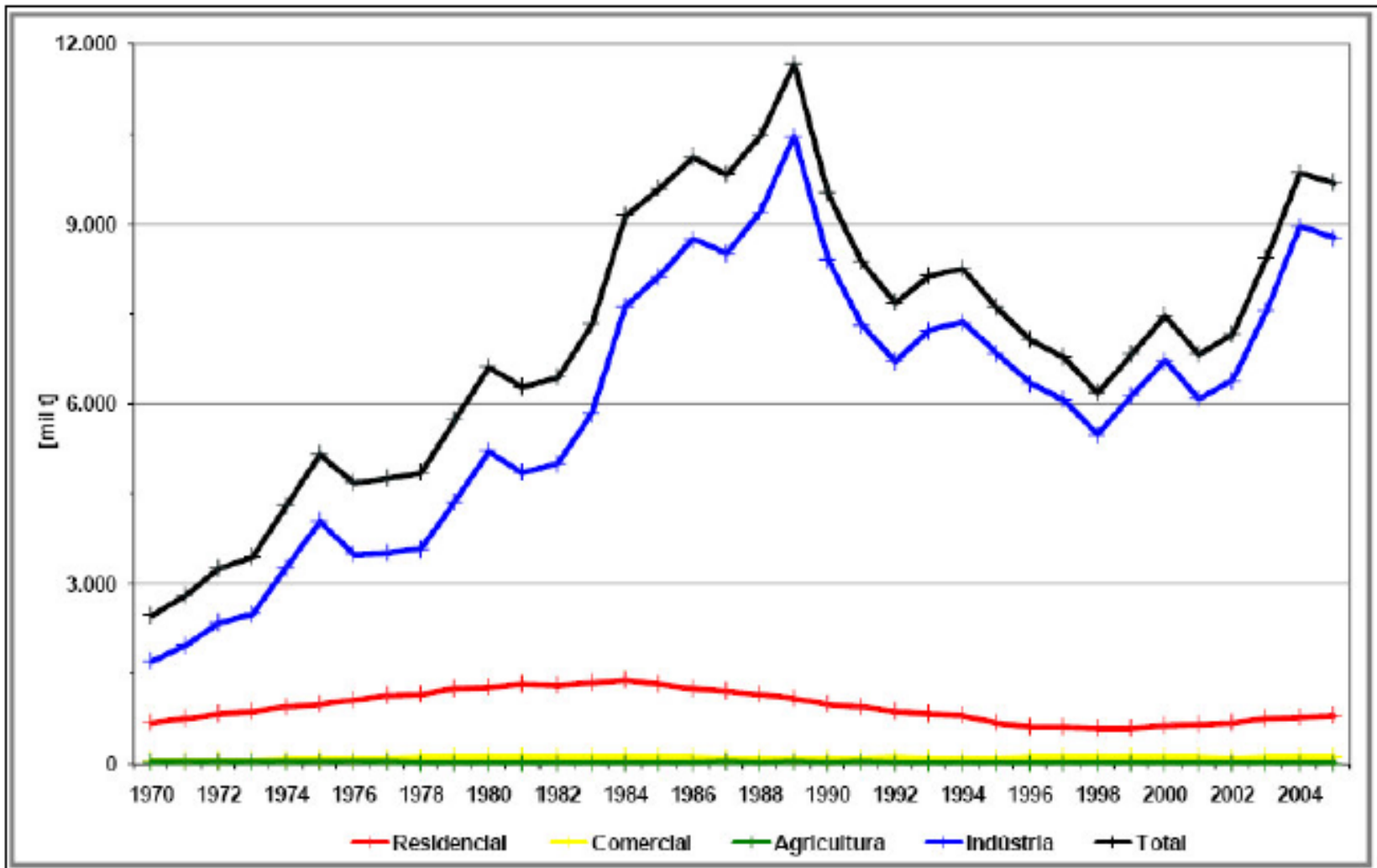
Reações secundárias, indesejadas:



Há situações onde as reações secundárias podem ser otimizadas para predominar e produzir álcoois e não alcanos

A reação depende de **catalisadores de cobalto ou ferro**.

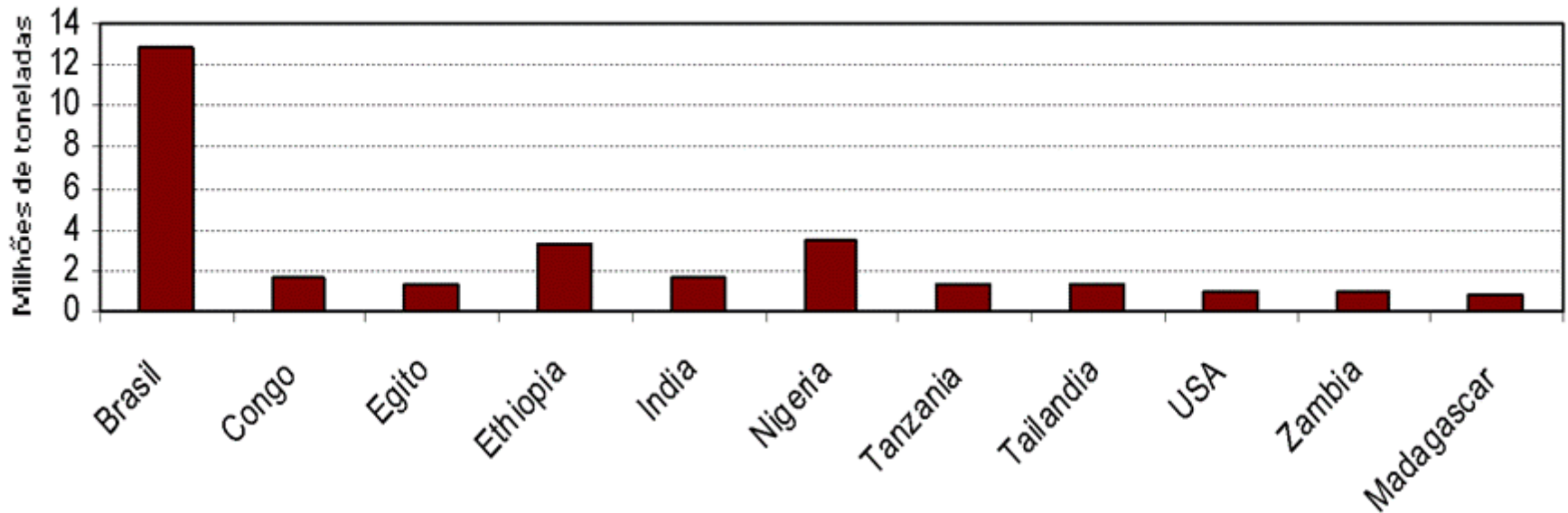
Para um bom rendimento se requer alta pressão (tipicamente 20 - 30 bar) e temperatura (200 - 350°C).



Setores que consomem carvão vegetal no Brasil

(Nota técnica X, Instituto de Eletrotécnica e Energia, CENBIO; trabalhos desenvolvidos em 2008, disciplina ENE5726: Biomassa como Fonte de Energia – Prof^a. Dr^a. Suani Teixeira Coelho, Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo)

Principais países produtores mundiais de carvão vegetal

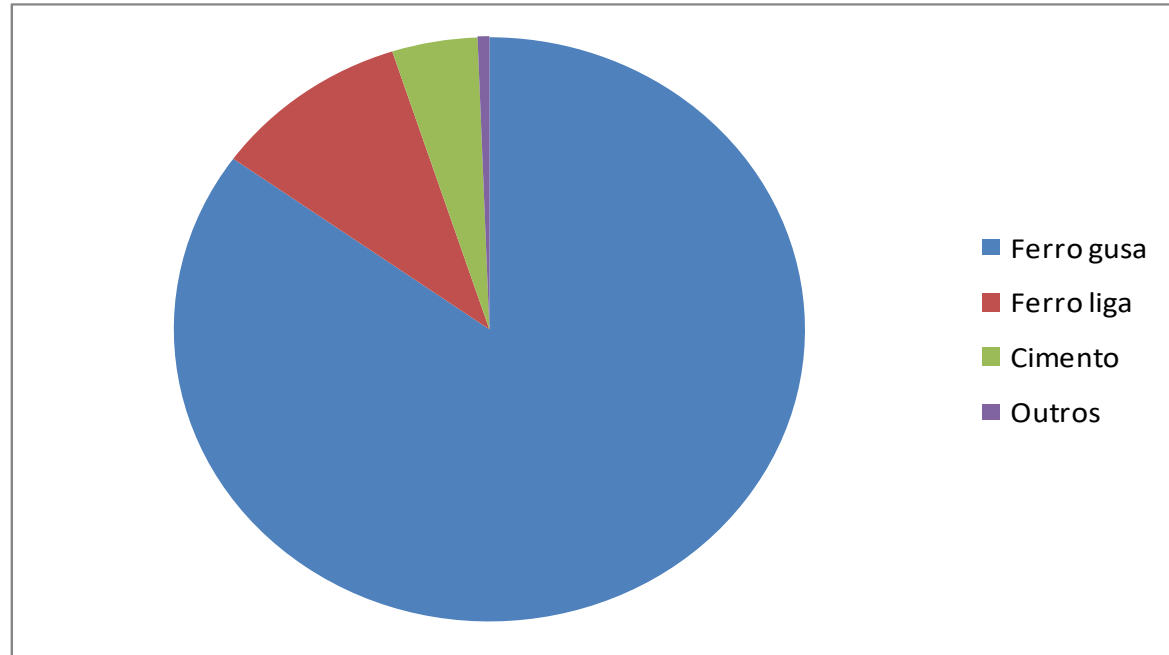


Produção de carvão em diversos países em 2006

(os países listados correspondem a 68% do carvão total produzido)

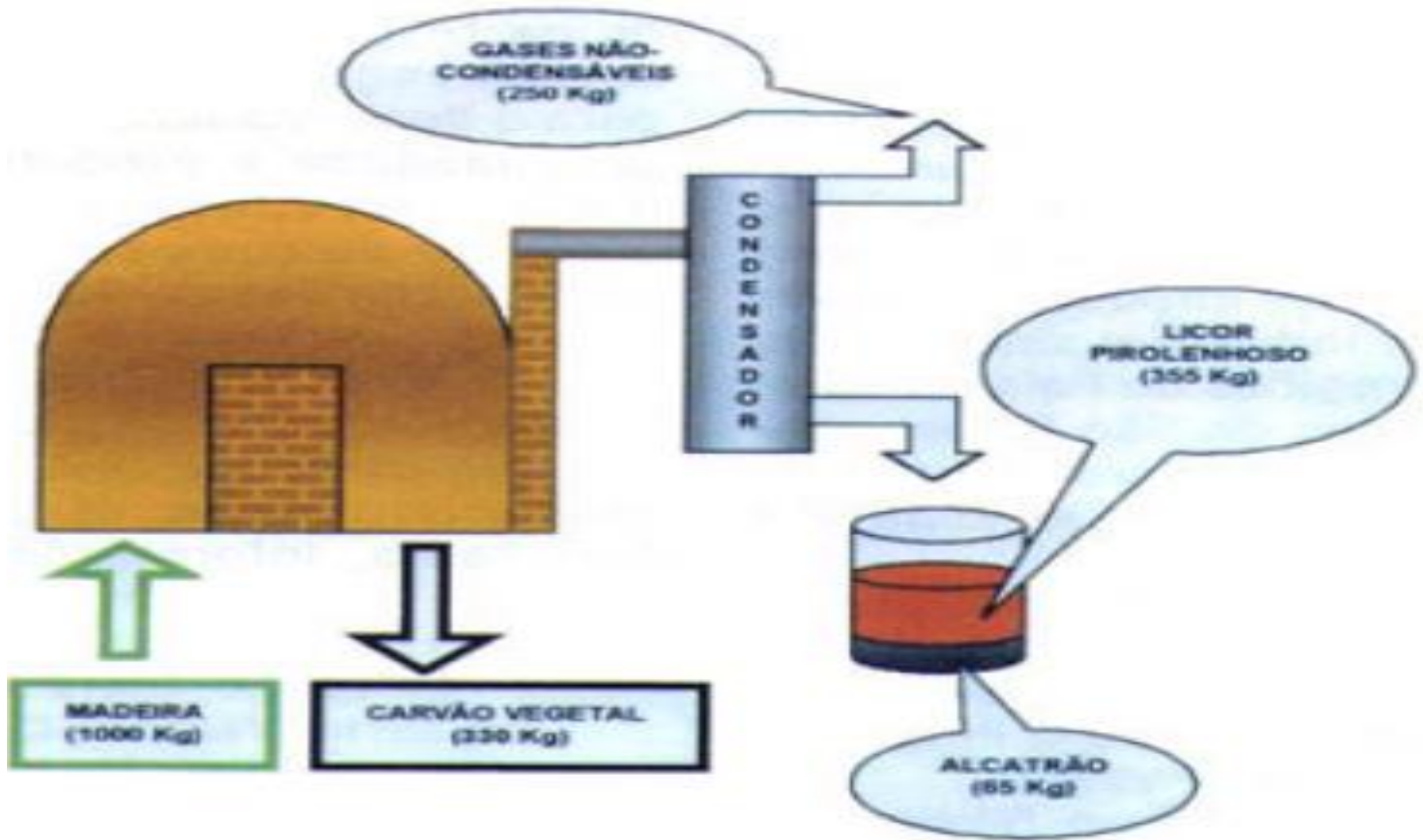
(Nota técnica X, Instituto de Eletrotécnica e Energia, CENBIO; trabalhos desenvolvidos em 2008, disciplina ENE5726: Biomassa como Fonte de Energia – Prof^a. Dr^a. Suani Teixeira Coelho, Programa de Pós-Graduação em Energia, Universidade de São Paulo)

- O destaque é para o setor de transformação, que corresponde à **transformação de lenha em carvão**
- O principal uso do carvão vegetal está voltado para a siderurgia.



- Na siderurgia, o carvão é usado como fonte de energia e como redutor para a produção de Ferro metálico. Embora se utilize carvão vegetal para essa finalidade, ainda predomina o uso de coque que tem origem no carvão mineral (fóssil)

Produção de carvão em fornos convencionais



O processo pode ser dividido em **4 fases**, dependendo da faixa de temperatura alcançada:

1) **Até 200°C**: Ocorre a secagem da madeira. O processo é endotérmico, e se verifica a liberação de H_2O , traços de CO_2 , $HCOOH$, CH_3COOH e glioxal.

2) **280°C**: O processo ainda é endotérmico, com a liberação de H_2O , CO_2 , $HCOOH$, CH_3COOH e glioxal e um pouco de CO . Nesta etapa, destaca-se o início da liberação de produtos com alto poder calorífico.

3) **500°C**: O processo é exotérmico e auto-sustentável. Ocorrem reações secundárias com os produtos da pirólise primária. Verifica-se a liberação de CO , CH_4 , $HCHO$, CH_3COOH , CH_3OH , H_2 e alcatrões. Forma-se efetivamente o resíduo sólido da pirólise: **o carvão vegetal**.

4) **Acima de 500°C**: Há diminuição do rendimento, pois pode ocorrer reação da H_2O e do CO_2 com o próprio carvão, produzindo CO , H_2 e $HCHO$. Ocorrem também reações de pirólise dos gases efluentes da etapa anterior.

Os **processos de produção** podem ser classificados em **dois grupos**, de acordo com a origem do calor:

a) Sistemas com fonte interna de calor ou por combustão parcial: o calor é fornecido mediante a combustão de parte da carga destinada para a carbonização. Há perda de 10-20% do peso da madeira que é utilizada para a combustão total, gerando o calor necessário para o processo.

Operacionalmente, se faz a **admissão controlada de ar no interior do forno no início do processo**. O processo é predominantemente artesanal.

b) Sistemas com fonte externa de calor: o calor é fornecido a partir de uma fonte externa (aquecimento elétrico ou mais comumente, introdução de calor na carga pela queima externa de combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos). Teoricamente toda madeira é convertida no máximo possível de carvão vegetal, o que resulta em um maior rendimento do processo.

Exemplos de fornos do tipos "a"- fonte interna de calor



Volume médio: 20 m³;

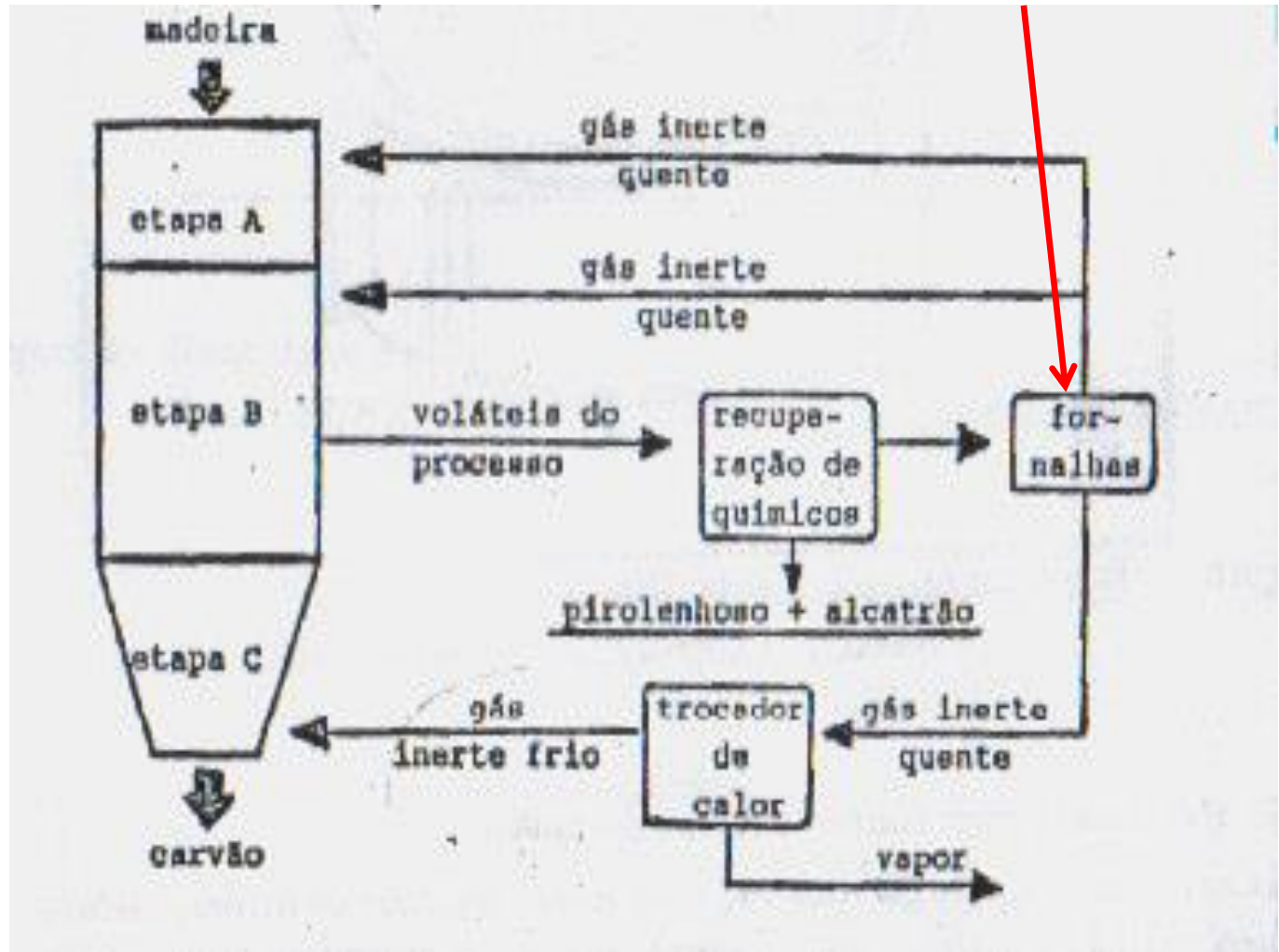
Ciclo total: 10 dias (240 h); rendimento gravimétrico: 0,16 (base seca)



Volume médio: 36 m³;
Ciclo total: 10 dias (240 h);
rendimento gravimétrico:
0,18 (base seca)



Exemplos de fornos do tipos "b" - fonte externa de calor - RETORTAS



Volume: 320 m³; Ciclo total: 12 dias;
rendimento gravimétrico: 0,27 (base seca)



- ✓ Retorta vertical standart;
- ✓ Produção anual de carvão coque de madeira 25.000 ton/ano;

Industrialmente, há retortas que produzem (por tonelada de madeira seca):

380 kg de carvão vegetal (rendimento 0,38)

100 kg de alcatrão;

65 kg de ácido acético;

25 kg de metanol.