

BIORREFINERÍAS FORESTALES

Clase 1

MAESTRÍA EN INGENIERÍA DE CELULOSA Y PAPEL



FACULTAD DE
INGENIERÍA



UNIVERSIDAD
DE LA REPÚBLICA
URUGUAY

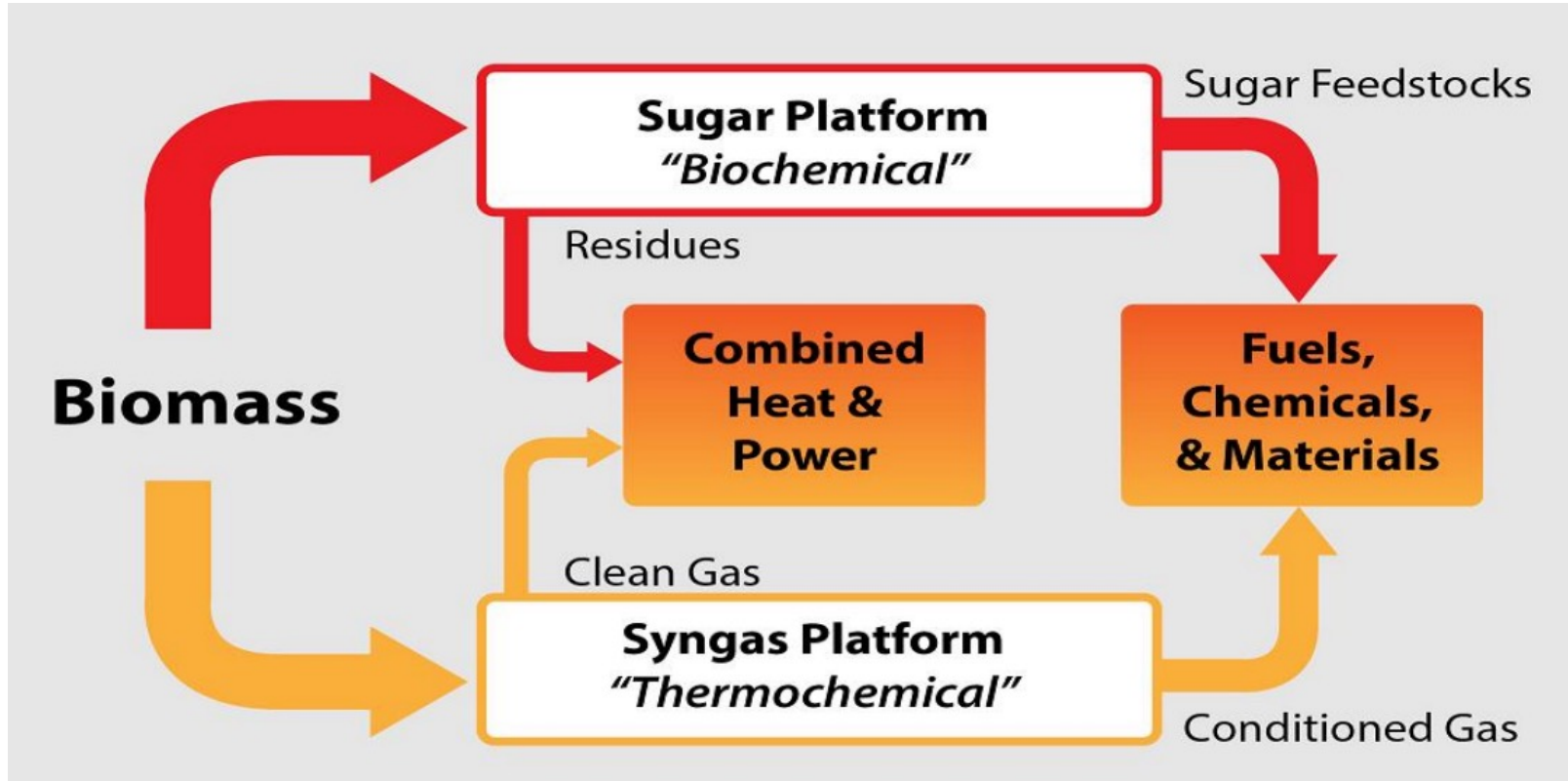


INSTITUTO DE
INGENIERÍA
QUÍMICA

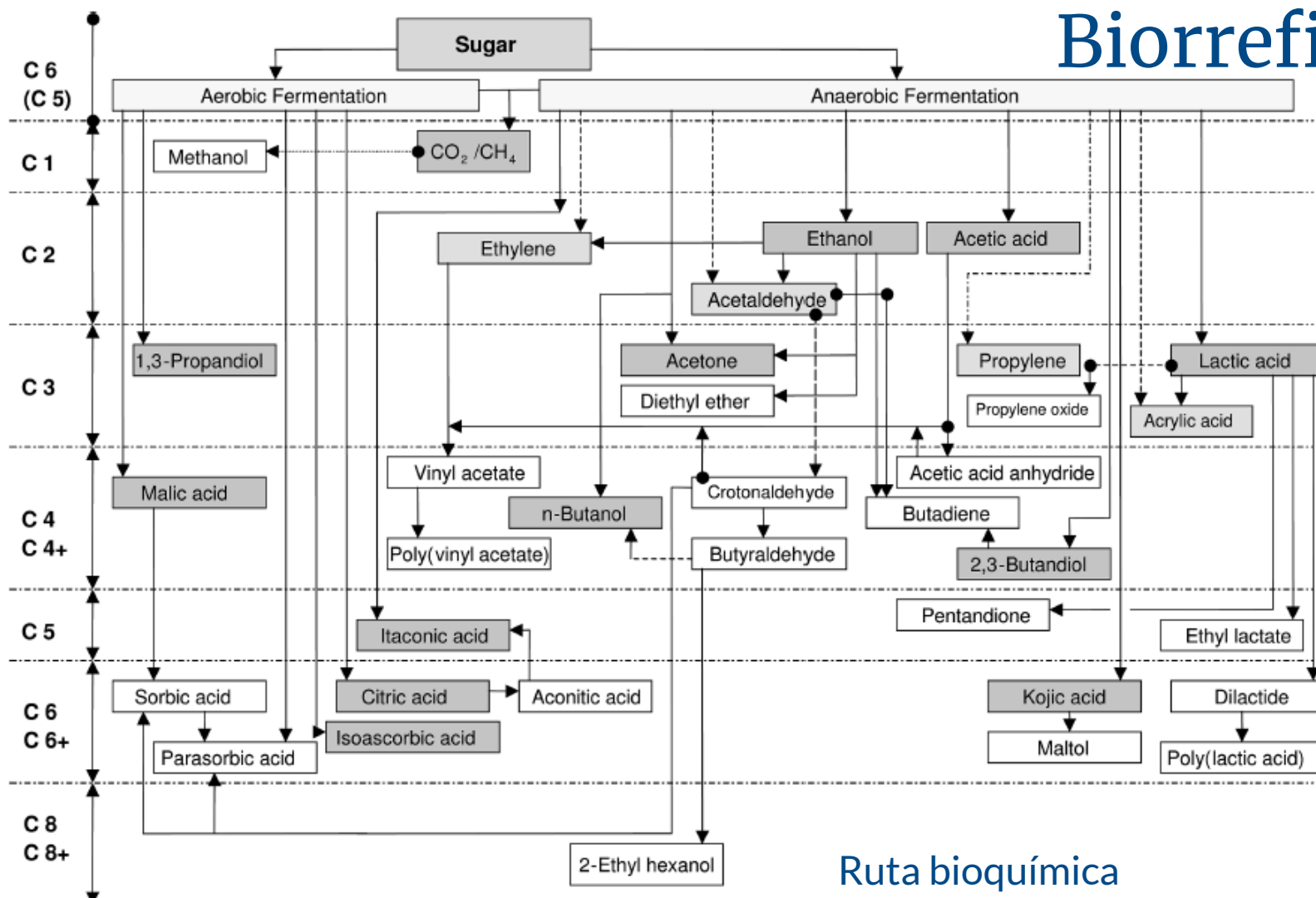


Ingeniería de
Procesos Forestales

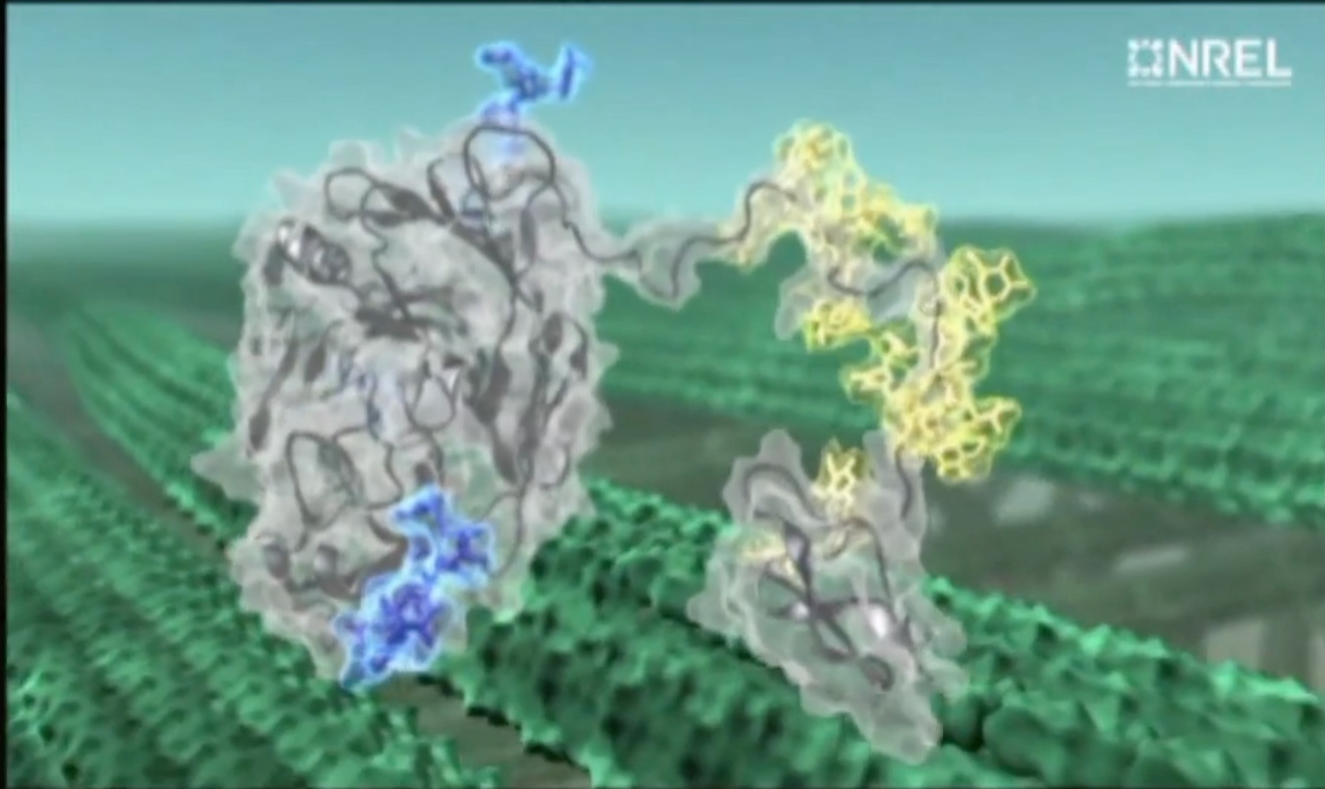
Biorrefinerías



Biorrefinerías



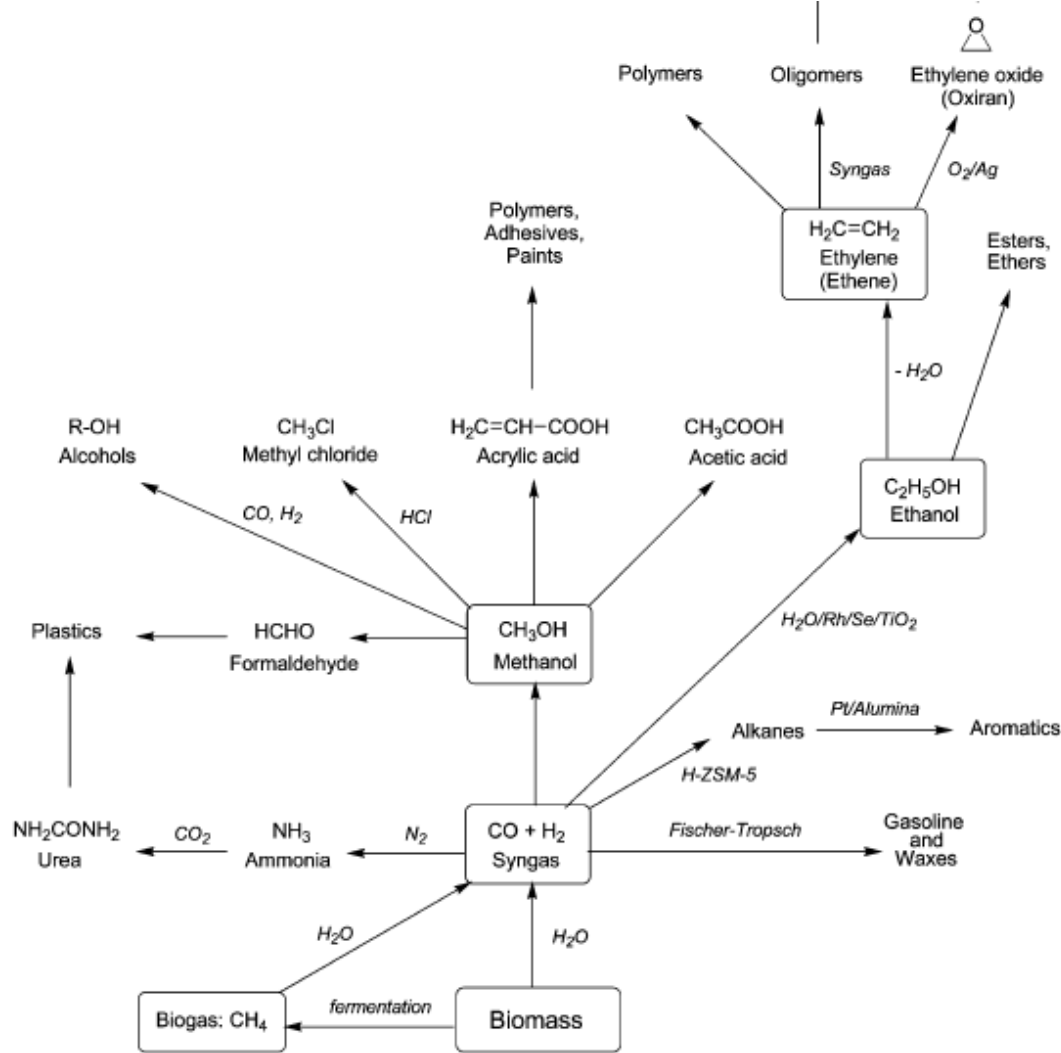
Ruta bioquímica



La conversión bioquímica utiliza enzimas y microorganismos para convertir la biomasa

Biorrefinerías

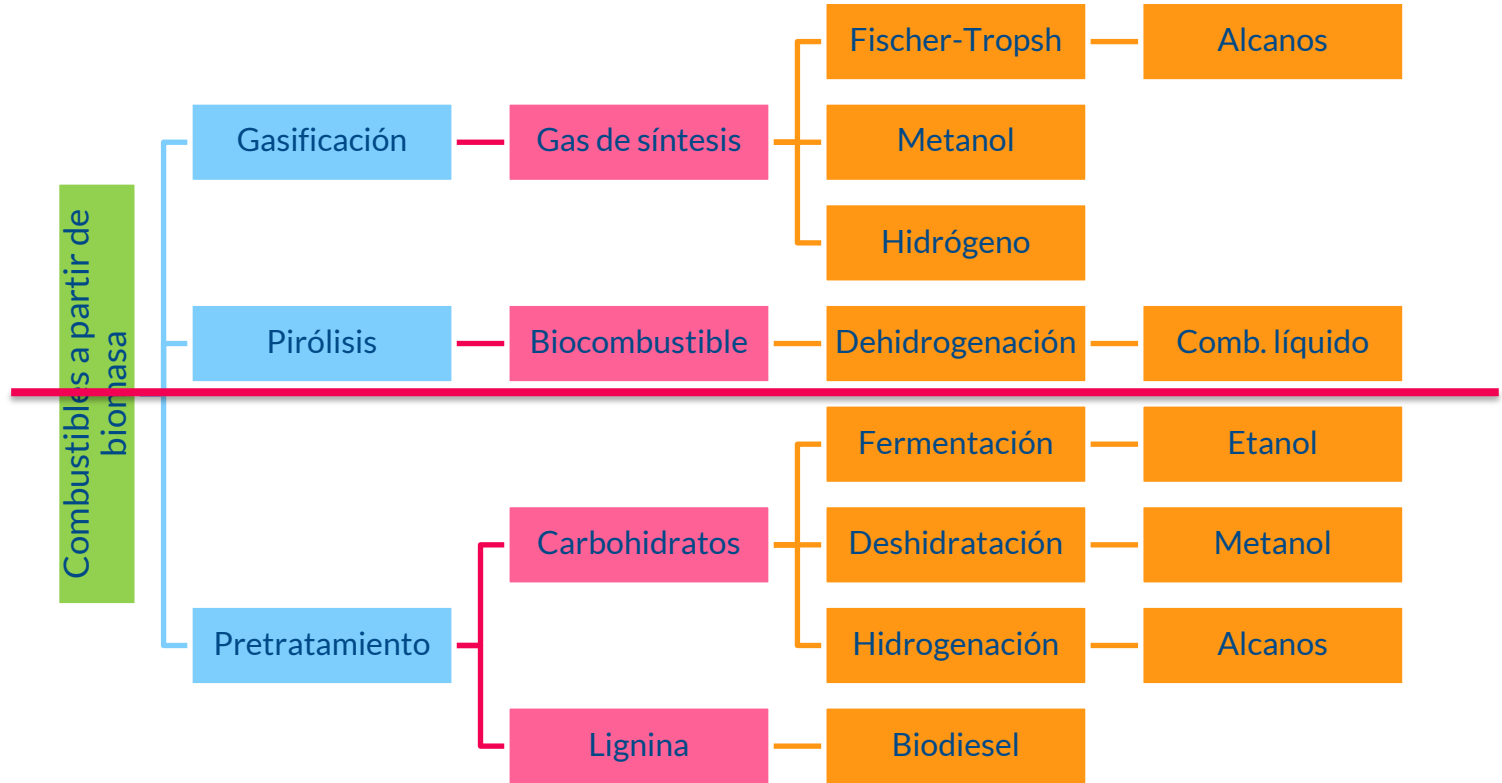
Ruta termoquímica



Biorrefinerías

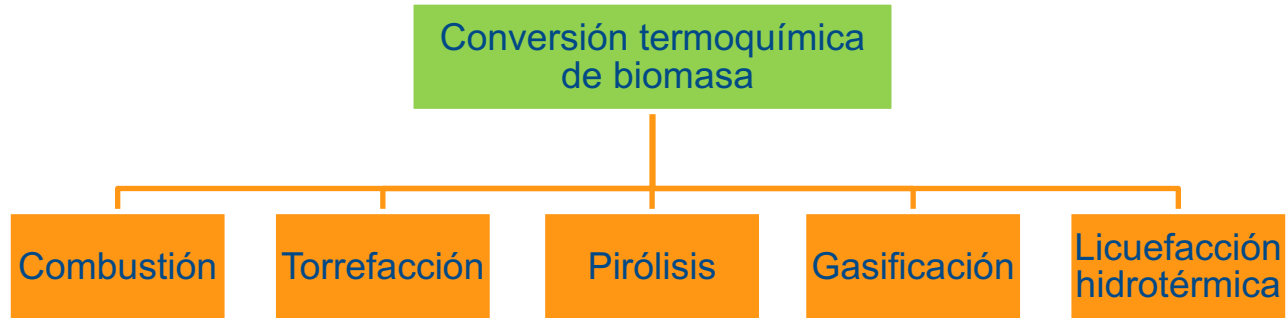
	Ruta termoquímica	Ruta bioquímica (fermentación)
Materia Prima	Lignocelulósicos	Azúcares (requiere un método de pretratamiento)
Producto final	Hidrocarburos (varios tipos) y alcoholes	Alcoholes
Selectividad	Baja	Alta
Condiciones de reacción	300 – 1200 °C, 1 a 250 atm	< 40°, 1 atm
Tiempos de residencia	0,01 s – 30 min	≥ 48 hs
Características	Altos costos energéticos Selectividad baja Pueden requerir catalizador	Métodos de pretratamientos costosos, altos costos de enzimas, dificultad para el procesamiento de pentosas, equipos grandes

Biorrefinerías



Ruta termoquímica

Ruta termoquímica



Torrefacción

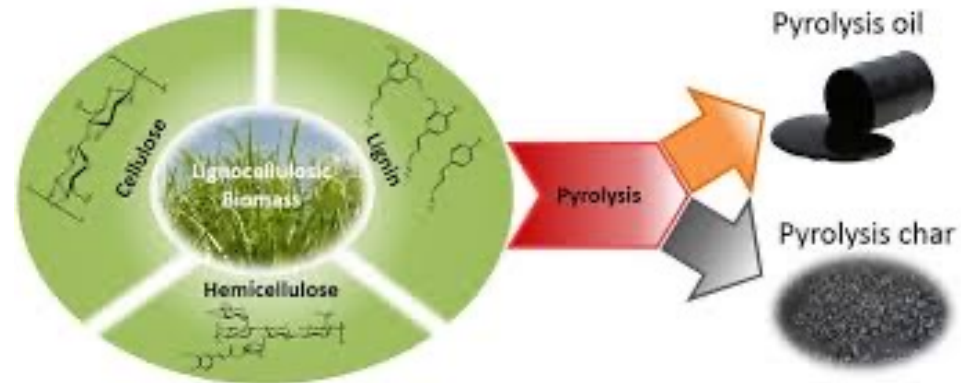
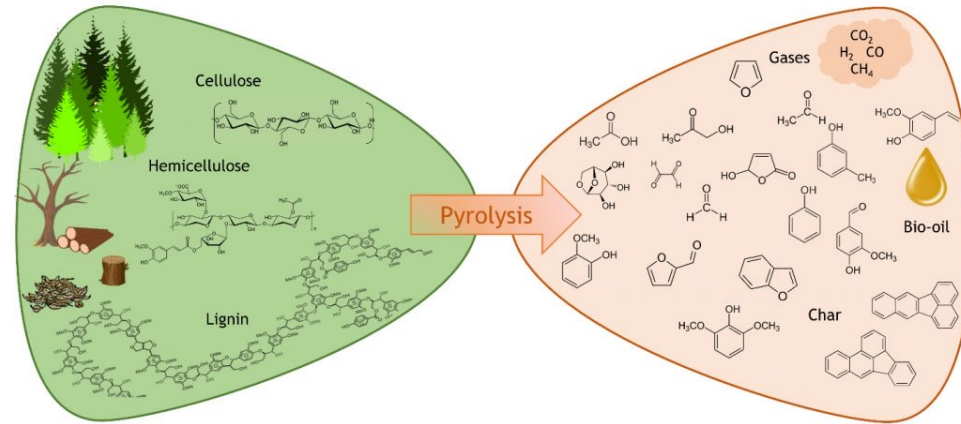
- La torrefacción es un proceso en el cual se trata la biomasa a baja temperatura (200-300 °C) en ausencia de oxígeno.
- La velocidad de calentamiento es lenta, a menos de 50°C/min, durante un período de 10 a 40 min.
- En este proceso, el interés es el producto sólido, que será un mejor combustible que la biomasa de partida.
- En una primera etapa se pierde agua, luego sigue la pérdida de CO, CO₂, H₂ y CH₄, en pequeñas cantidades, provenientes de la degradación de las hemicelulosas
- Aproximadamente el 70% de la masa se retiene con el 90% del contenido de energía. El material sólido es hidrófobo (poca atracción por el agua) y puede almacenarse durante un largo período de tiempo.





Pirólisis

- Es un proceso termoquímico que ocurre entre 400-600 °C en ausencia de oxígeno. El tratamiento de la biomasa a esta temperatura produce gases, un biocombustible líquido y un sólido carbonizado.
- La pirólisis se utilizó inicialmente para producir carbón vegetal.
- Históricamente, el metanol se producía a partir de la pirólisis de la madera.

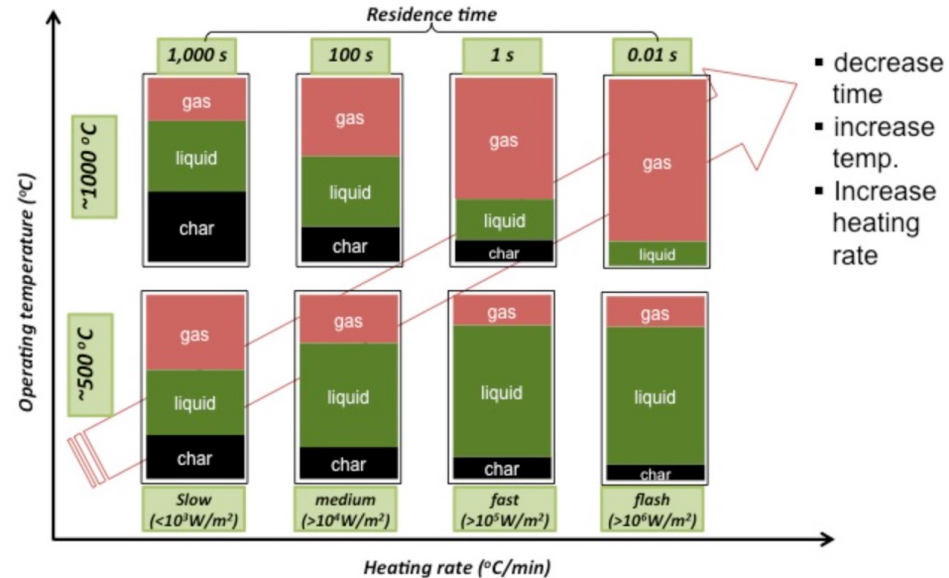


Pirólisis

Existen tres tipos de pirólisis:

- **Pirólisis lenta o convencional:** su objetivo principal es la modificación del sólido, minimizando el líquido producido.
- **Pirólisis rápida o termólisis:** busca maximizar la cantidad de líquido producido.
- **Pirólisis ultrarápida o flash:** busca maximizar la cantidad de gases producidos.

La pirólisis rápida es la más común de las 3.



Pirólisis

Lenta	Rápida	Flash
Bajas temperaturas (300 - 400 °C)	Temperaturas moderadas (400 - 500°C)	Altas temperaturas (600 - 700°C)
Bajas velocidades de calentamiento		Alta velocidad de calentamiento
Altos tiempos de residencia	Alto rendimiento fase líquida*	Tiempo de residencias bajos
		Alto rendimiento fase líquida*

* En realidad se obtiene una fase gaseosa que se condensa.

Pirólisis

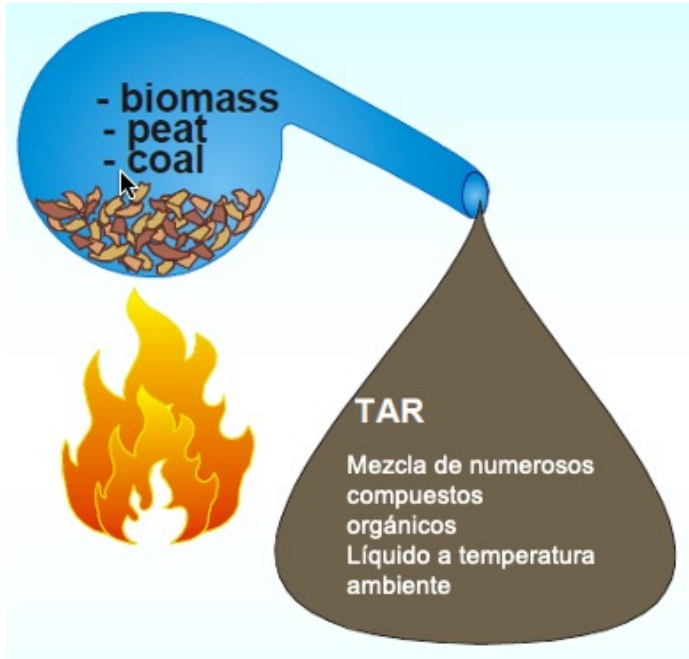
Método de pirólisis	T (°C)	Tiempo	Vel. de calentamiento (°C/s)	Productos principales
Convencional	400 - 500	5 - 30 min	2 - 10	Sólido carbonizado
Rápida	400 - 650	0,5 - 2 s	100	Biocomobustible
Flash	700 - 1000	< 0,5 s	> 500	Biocombustible

- El biocombustible formado en la pirólisis rápida o flash difiere considerablemente de los combustibles de origen petroquímico. Tienen un alto contenido de agua, son más densos que el agua, son corrosivos (pH ácido) y pueden ser oxidados, por lo que su utilización todavía presenta desafíos.

Pirólisis

Propiedad	Biocombustible de pirólisis de biomasa	Fuel-oil pesado
Humedad	15-30	0,1
pH	2,5	---
Composición elemental		
C (%)	54-58	85
H (%)	5,5-7,0	11
O (%)	35-40	1
N (%)	0-0,2	0,3
Cenizas (%)	0-0,2	0,1
Calor específico (MJ/kg)	16-19	40
Viscosidad (cP)	40-100	180
Cont. de sólidos (%)	0,2-1,0	1

Pirólisis



TAR

No tienen una definición explícita.

Su composición es muy dependiente de como se haga el calentamiento:

$T > 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

Se producen reacciones secundarias de los productos de pirólisis.

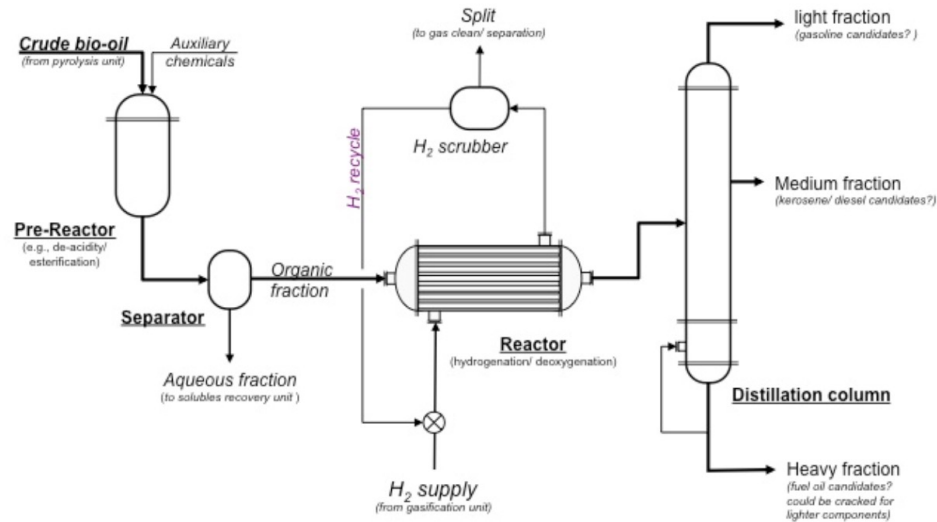
Componente mas abundantes: Benceno, Tolueno, Naftaleno, Fenantreno

$T < 750\text{ }^{\circ}\text{C}$

El líquido está compuesto por los productos de pirólisis.
Su composición es muy dependiente de la biomasa de partida.
En la madera gran cantidad de compuestos fenólicos

Pirólisis

- El biocombustible obtenido en la pirólisis debe ser transformado químicamente, antes de ser utilizado.
- Esterificación: tratamiento con alcohol para generar un biodiesel
- Hidrogenación catalítica: para eliminar oxígeno y dobles enlaces
- Craqueo térmico: para la producción de combustibles más volátiles
- Extracción: Ej. Extracción de fenoles con NaOH
- Producción de gas de síntesis.



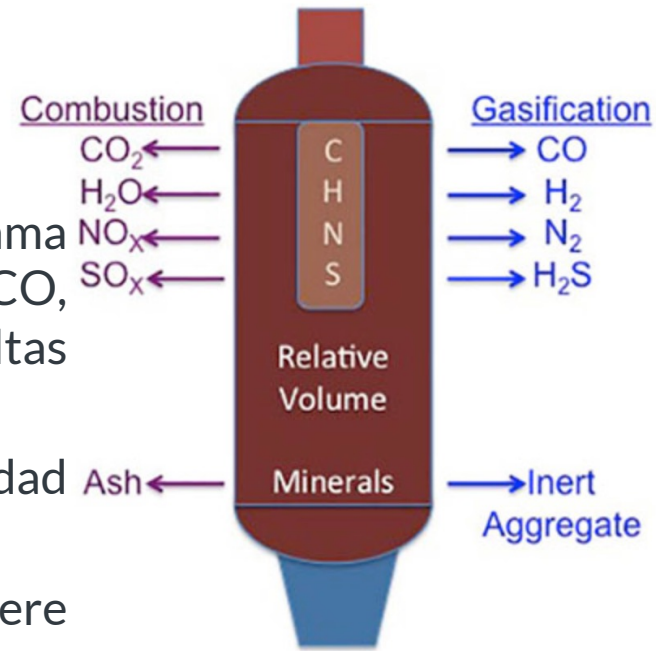


Fluidized bed and flow model

Subtítulos (c)

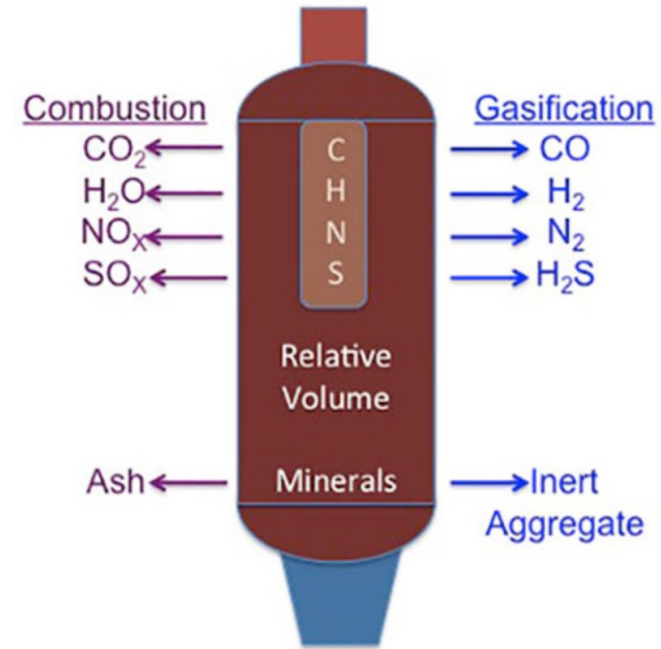
Gasificación

- La gasificación es un proceso que produce lo que se llama “gas de síntesis” o singas. Es una mezcla gaseosa de CO, CO₂, e H₂, a partir de materiales carbonosos, a altas temperaturas (750 a 1100°C).
- Es una combustión parcial, que requiere una cantidad limitada de oxígeno para producirse.
- Globalmente el proceso es endotérmico (requiere energía para proseguir).
- El proceso fue implementado en Inglaterra en 1807 a partir de carbón. Durante la segunda guerra mundial se utilizó en Alemania junto con el proceso Fischer-Tropsch para producir combustible ya que no tenían acceso a petróleo)



Gasificación

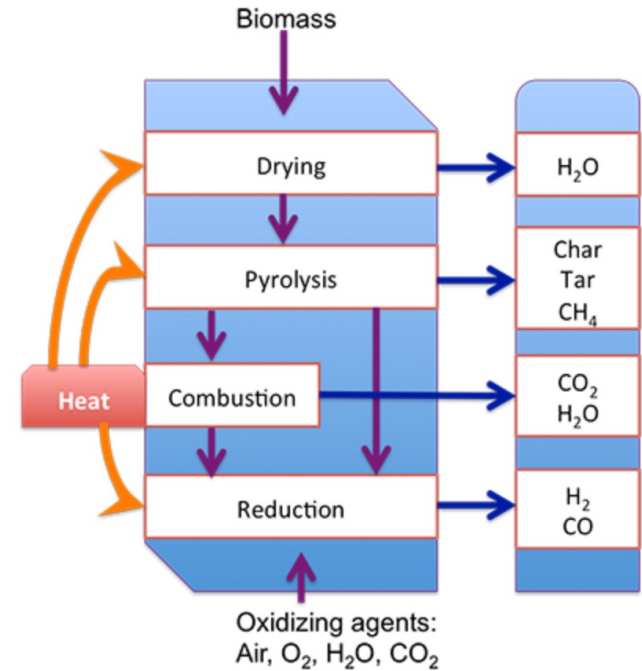
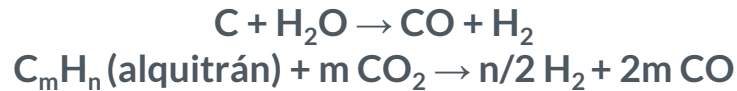
	Combustión	Gasificación
Uso de O ₂	En exceso	Cantidades limitadas
Proceso	Exotérmico	Endotérmico
Objetivo	Producir calor	Producir singas



Gasificación

A medida que la biomasa cae en el gasificador, se distinguen distintas zonas:

- 1) Zona de secado:** Ocurre la vaporización del agua de la materia prima.
- 2) Pirólisis:** La biomasa seca a 700°C se descompone. Del gas obtenido, parte condensa formando un alquitrán y los gases no condensables están formados fundamentalmente por CH₄. Queda un sólido carbonizado que pasa a la próxima etapa.
- 3) Combustión:** En esta etapa se quema el sólido carbonizado y el alquitrán, generando CO₂ y H₂O. Se obtiene aquí la energía que requieren las otras etapas.
- 4) Reducción:** Se dan condiciones en esta zona para que se favorezca la producción de H₂ y CO.



Gasificación

DRYING:
fuel \rightarrow H₂O + dry fuel

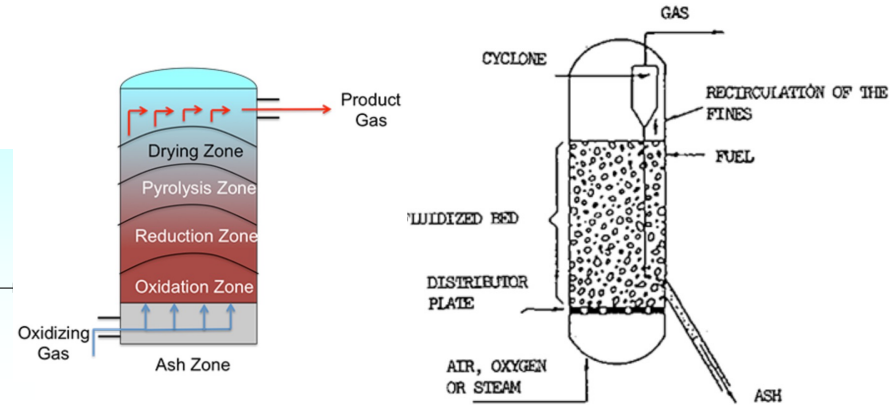
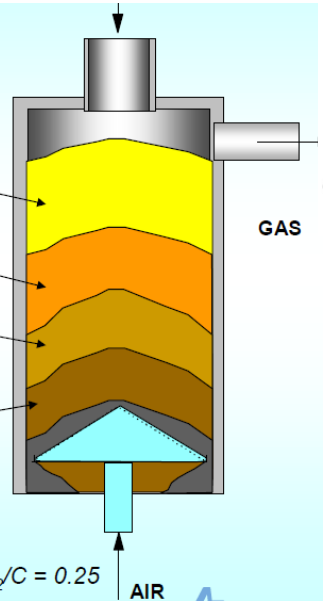
PYROLYSIS:
fuel \rightarrow tars + gases + carbon

GASIFICATION:

C + H₂O(g) \leftrightarrow CO + H₂ $\Delta H^\circ_{1000} = +135.9$ kJ/mol
 C + 2H₂O(g) \leftrightarrow CO₂ + H₂ $\Delta H^\circ_{1000} = +101.1$ kJ/mol
 C + H₂O(g) \leftrightarrow ½CH₄ + ½CO₂ $\Delta H^\circ_{1000} = +5.8$ kJ/mol
 C + CO₂ \leftrightarrow 2CO $\Delta H^\circ_{1000} = +167.7$ kJ/mol
 CO + H₂O(g) \leftrightarrow CO₂ + H₂ $\Delta H^\circ_{1000} = -32.2$ kJ/mol

OXIDATION:
C + O₂ \leftrightarrow CO₂ $\Delta H^\circ_{1000} = -395.2$ kJ/mol

thermoneutral reaction for carbon:
 1.34C + 0.34O₂ + H₂O(g) \leftrightarrow 0.34CO₂ + CO + H₂ \Rightarrow min. ratio O₂/C = 0.25

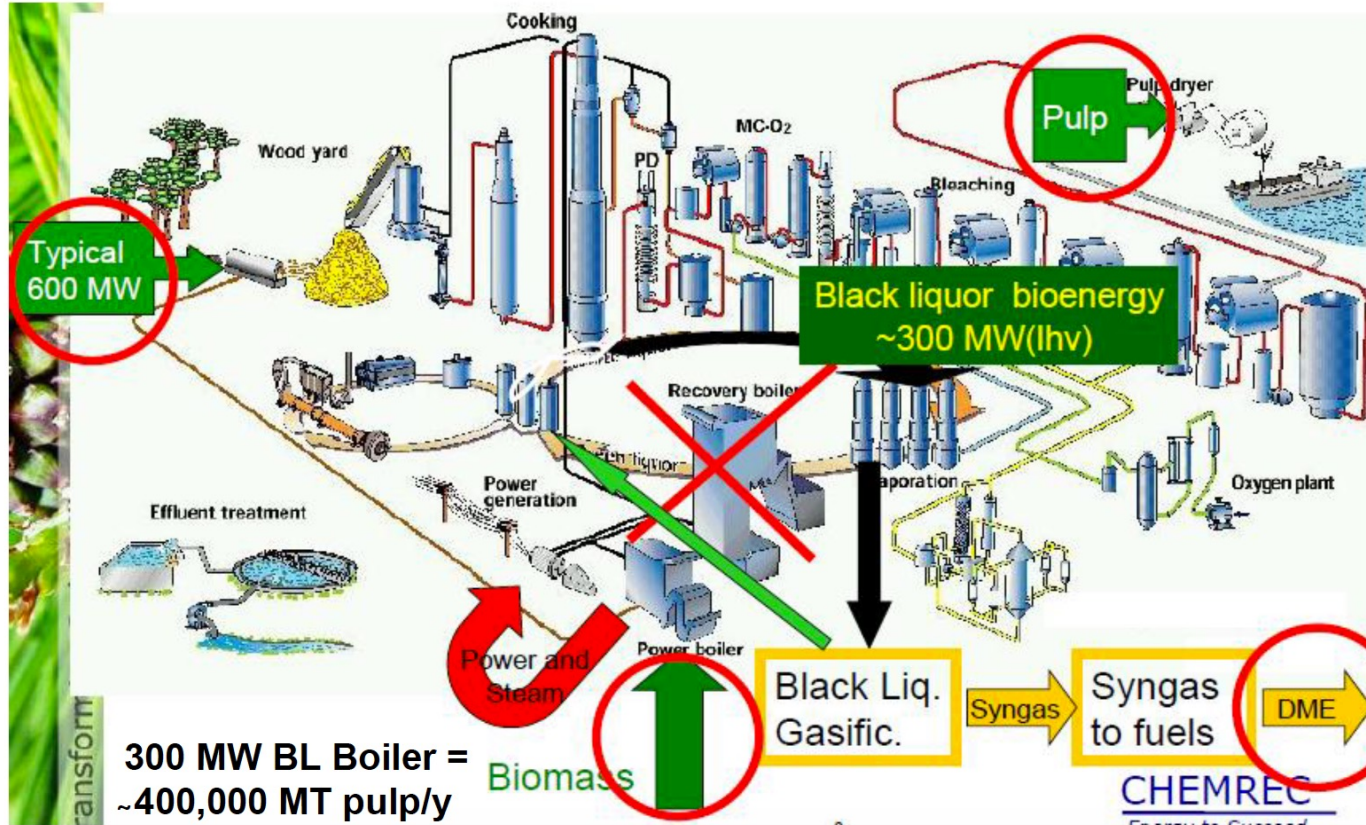


Gasificación

- El gas de síntesis puede ser utilizado para generar calor y energía. También puede utilizarse para la producción de combustibles mediante el proceso Fischer-Tropsch, para la síntesis de metanol o de dimetileter (DME), para la producción de glucosa para fermentar, y para la producción de hidrógeno.
- El CO₂ formado durante la gasificación normalmente se remueve de la corriente, ya que es un componente no deseado. Normalmente se adsorbe con cal: $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$
- Síntesis Fischer-Tropsch: $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow (-\text{CH}_2-)n + \text{H}_2\text{O}$
- Formación de metanol: $\text{CO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$
- Formación de dimetileter a partir de CO₂: $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$
- Formación de dimetileter a partir de Metanol: $2 \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OCH}_3 + \text{H}_2\text{O}$



Gasificación de licor negro



Gasificación de licor negro

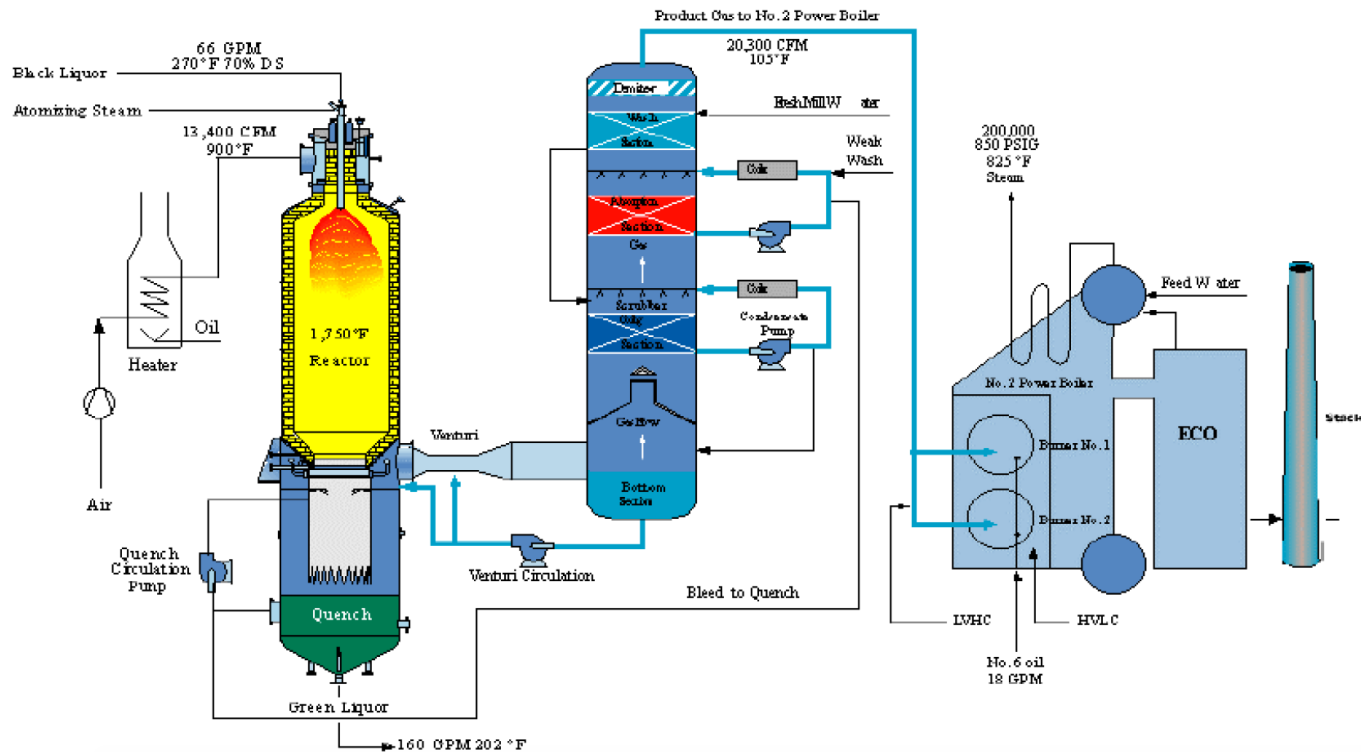
Gasificando el licor negro es posible obtener:

- Electricidad con el proceso IGCC (Integrated gasification combined cycle)
- Biocombustibles (DME: , FT: combustibles fisher-tropsh, etc)
- Es más fácil de presurizar que los sólidos
- Muy baja formación de gases

CHEMREC Atmospheric Booster in New Bern, VA, USA

Comenzó en Diciembre de 1996, en la planta de Weyerhaeuser, en la ciudad de New Bern.

Para aumentar la producción de celulosa.



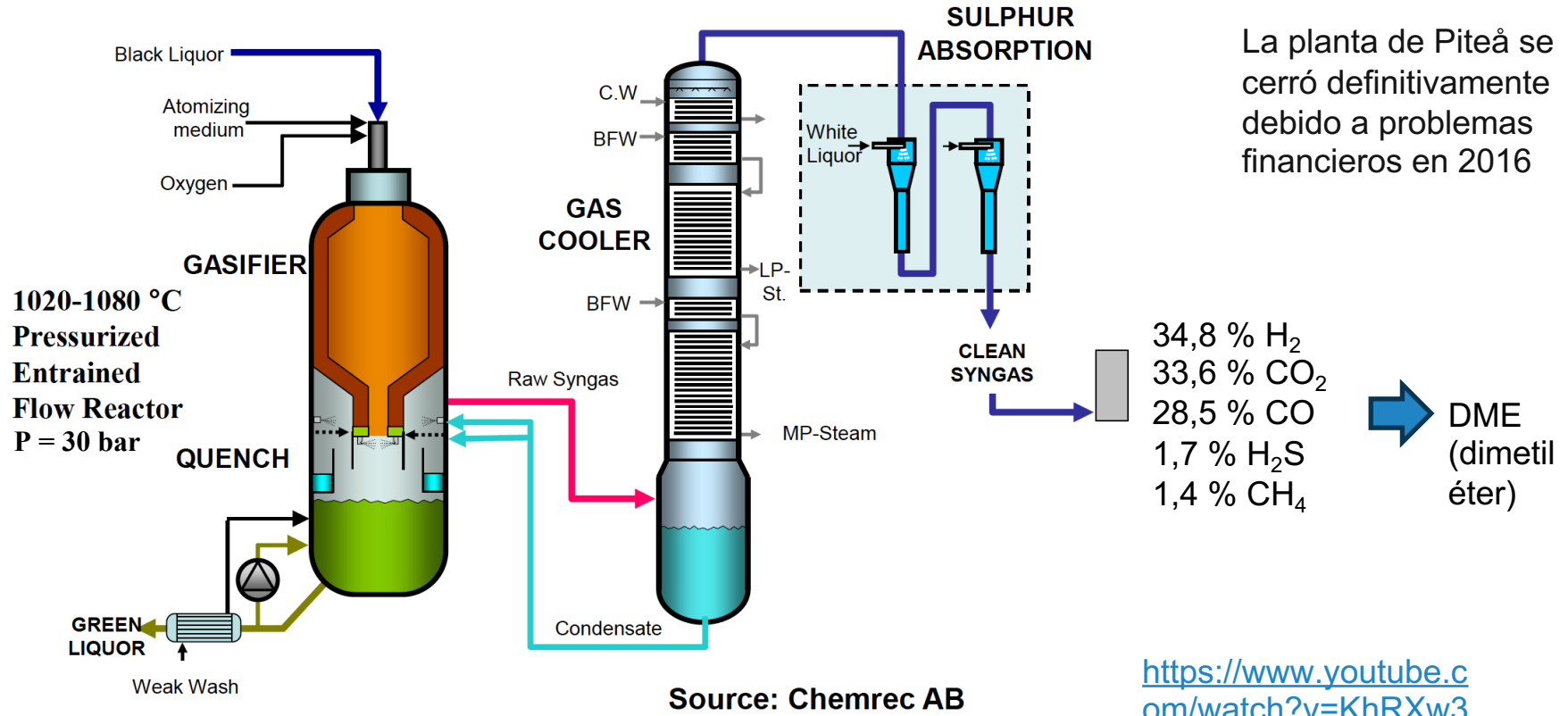
Craig Brown, Weyerhaeuser, 2005

Maestría en Ingeniería de Celulosa y Papel

Chemrec DP-1 in Piteå, Sweden

Inaugurada el
9/9/2010.

La planta de Piteå se
cerró definitivamente
debido a problemas
financieros en 2016



<https://www.youtube.com/watch?v=KhRXw3oMBYs>

Bio DME

Climate Neutral Truck Fuel

Reproducir (k)

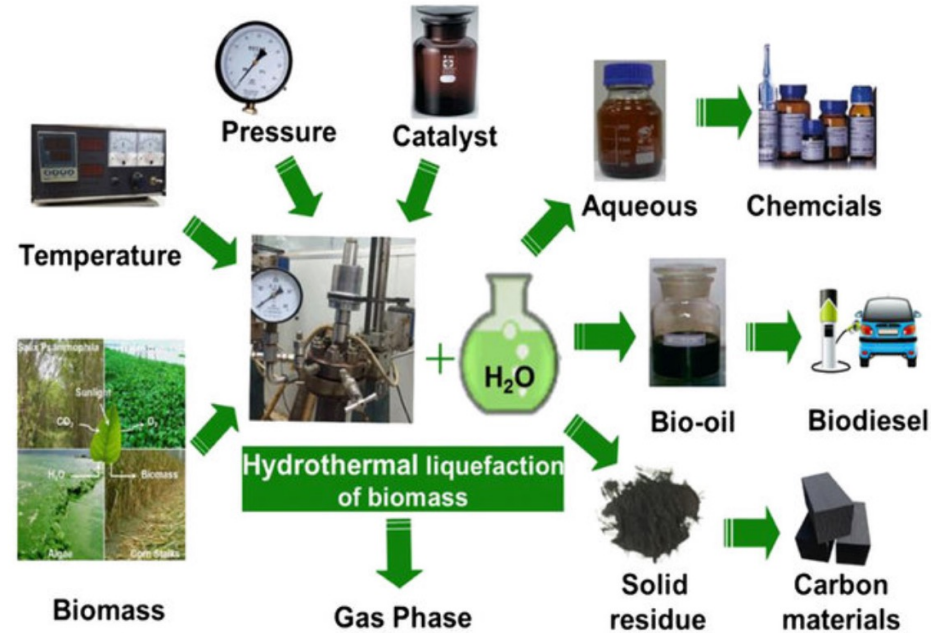
   0:00 / 3:30

Desplázate hacia abajo para obtener más información

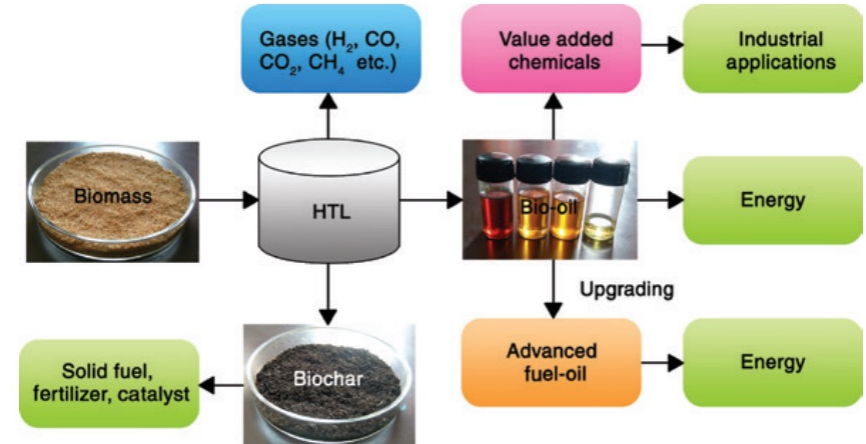
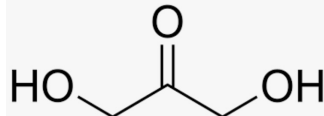
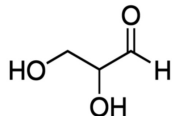
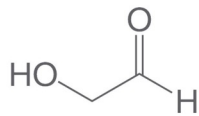
Licuefacción hidrotérmica de biomasa

- La licuefacción es un proceso que ocurre en una atmósfera reductora, donde el objetivo principal es convertir la biomasa en una corriente líquida rica en C e H, eliminando compuestos no deseables (O, S, N, metales, etc).
- La biomasa se alimenta en forma de barro.
- El principal proceso consiste en una descomposición térmica seguida de hidrogenación a presión.
- Normalmente se realiza a 300-400 °C y 100-200 bar, agregando H₂ o CO como agente reductor.



Licuefacción de biomasa

- Debido a las altas temperaturas y presiones utilizadas, los componentes de degradación de la biomasa son solubles en agua.
- La celulosa se descompone en glucosa, la que puede ser fermentada para obtener biocombustibles, o la degradación puede seguir más allá y obtenerse glicolaldehído, gliceraldehido y dihidroxiacetona





BIOFUELS ACADEMY

Dedicated to biofuels education in Chemical Engineering



TUSKEGEE
UNIVERSITY
1881



AUBURN
UNIVERSITY

Licuefacción

Propiedad	Biocombustible de HTL	Biocombustible de pirólisis	Fuel-oil pesado
Humedad	3-5	15-30	0,1
Composición elemental	C (%)	77-79	85
	H (%)	8-10	11
	O (%)	11-13	1
	N (%)	<0,1	0,3
	Cenizas (%)	0,3-0,5	0-0,2
Calor específico (MJ/kg)	28-30	16-19	40
Viscosidad (cP)	3000-17000	40-100	180
Cont. de sólidos (%)	1	0,2-1,0	1

En resumen

Torrefacción	Pirólisis	LHT	Gasificación
Ausencia de O ₂	Ausencia de O ₂	En presencia de O ₂	O ₂ limitado
Con secado biomasa (10%)	Con secado biomasa (10%)	Sin secado de la biomasa	Secado menos exigente (20-30%)
200- 300°C	300-700°C	280 - 370°C	750 - 1100 °C
Lenta*	Lenta, intermedia o rápida	Tiempos de residencia moderados, con alta velocidad de calentamiento	Rápida
Presión atmosférica	Presión atmosférica	Muy altas presiones	Altas Presurizado
Producto: Sólido hidrofóbico	Producto: líquido hidrofóbico	Producto: líquido hidrofóbico	Producto: gas de síntesis

*: velocidades de calentamiento mayores a la pirólisis lenta

Muchas gracias