

Aprovechamiento integral de la madera de pino bajo un enfoque de biorrefinería basada en procesos hidrotérmicos

Carmina Reyes Plascencia

Matías Cagno

Pierre Cabot

Nestor Tancredi



RED IBEROMASA



Unesp - Dracena

UNESP - DRACENA

13 de Septiembre 2022



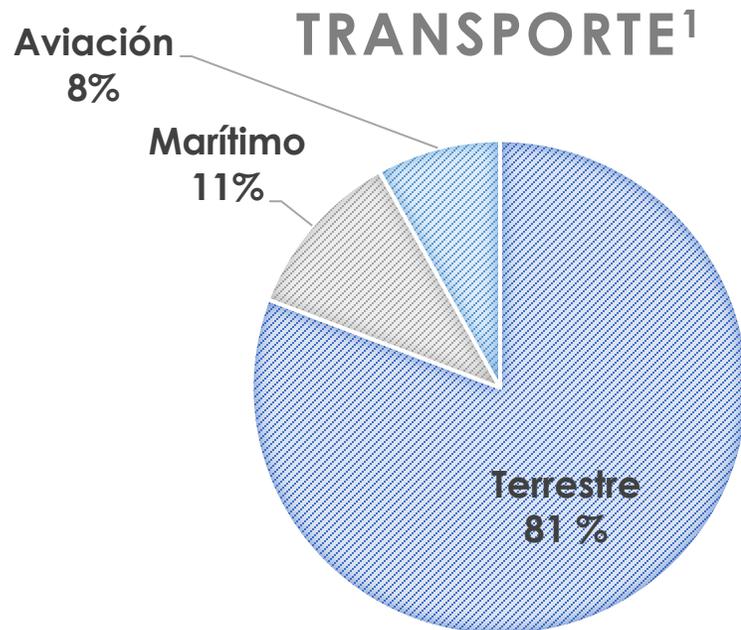
Energías
Renovables



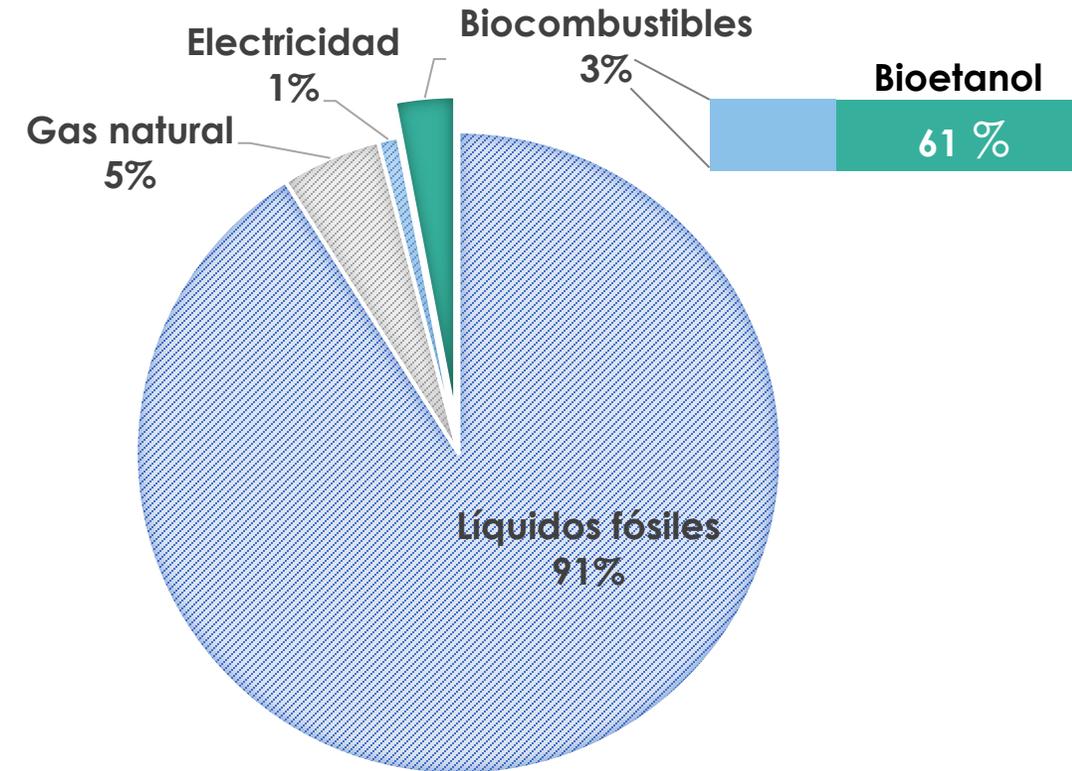
BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS

Transporte:

- Representa una cuarta parte del consumo mundial de energía ^[1]
- Alrededor de 21 % de emisión de CO_{2eq} ^[1]



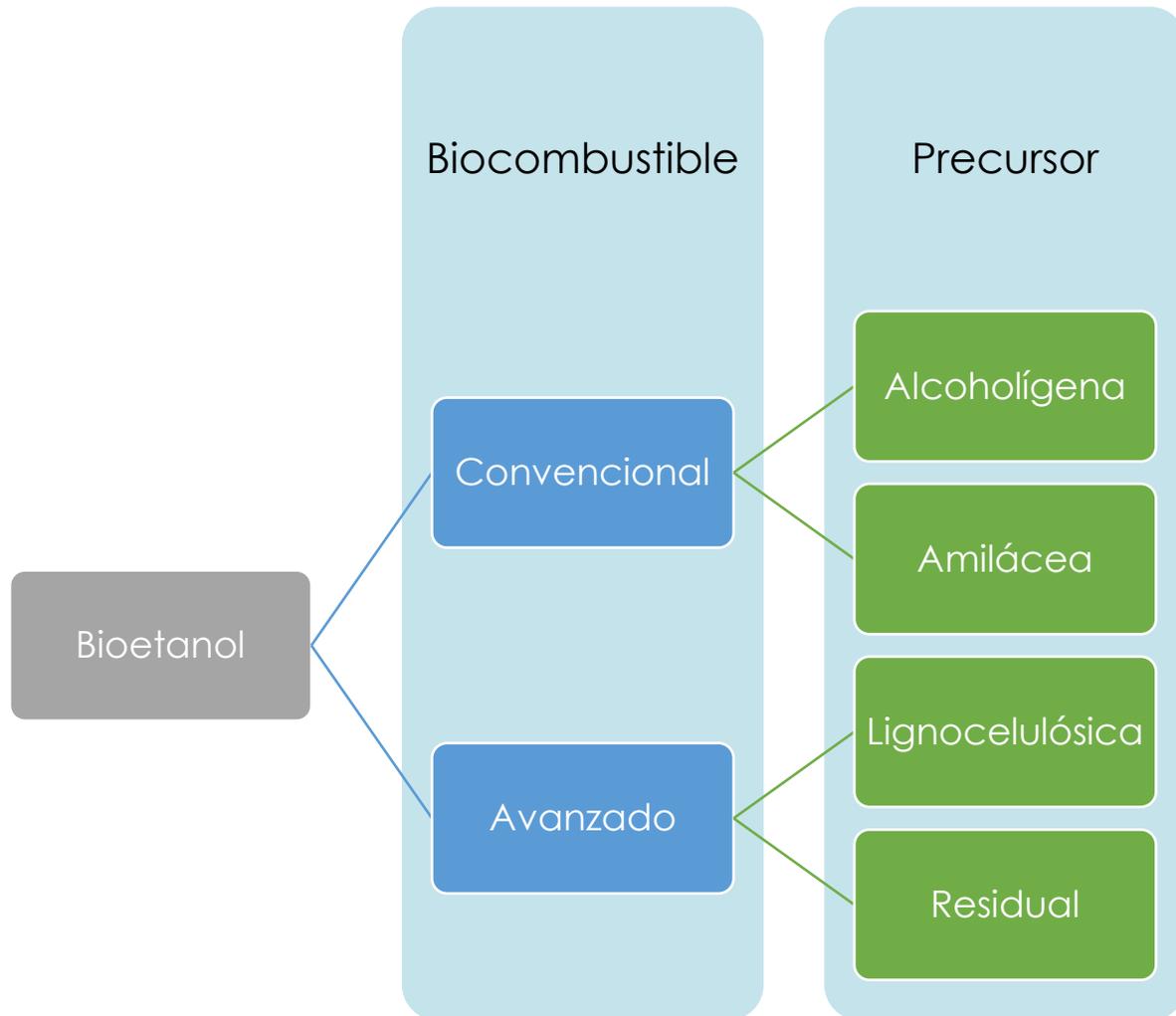
COMBUSTIBLE EN TRANSPORTE^[2]



Única alternativa práctica al combustible fósil para camiones de carga, aviones y barcos

^[1] IRENA, 2022

^[2] IEA, 2021



Madera de Pino en Uruguay

- En el 2017 el volumen de madera rolliza procesado en Rivera y Tacuarembó se estimó en unos 650.000 m³[3].
- Principalmente destinada a la producción de madera rolliza, aserrado de tablas y uso en contrachapado.
- Residuos de madera de pino reportados por los principales aserraderos del país ascienden a 477 090 toneladas al año de material anhidro [4]

Biomasa sostenible, disponible, bajo costo y en el caso uruguayo focalizada

Ruta de explotación integral de este recurso para la producción de biocombustibles líquidos

[3] Uruguay XXI, 2018

[4] Böthig, 2021

BIOETANOL LIGNOCELULÓSICO

Biomasa
lignocelulósica

Pretratamiento

Hidrólisis

Fermentación

Explosión con
vapor

Ácido

Alcalino

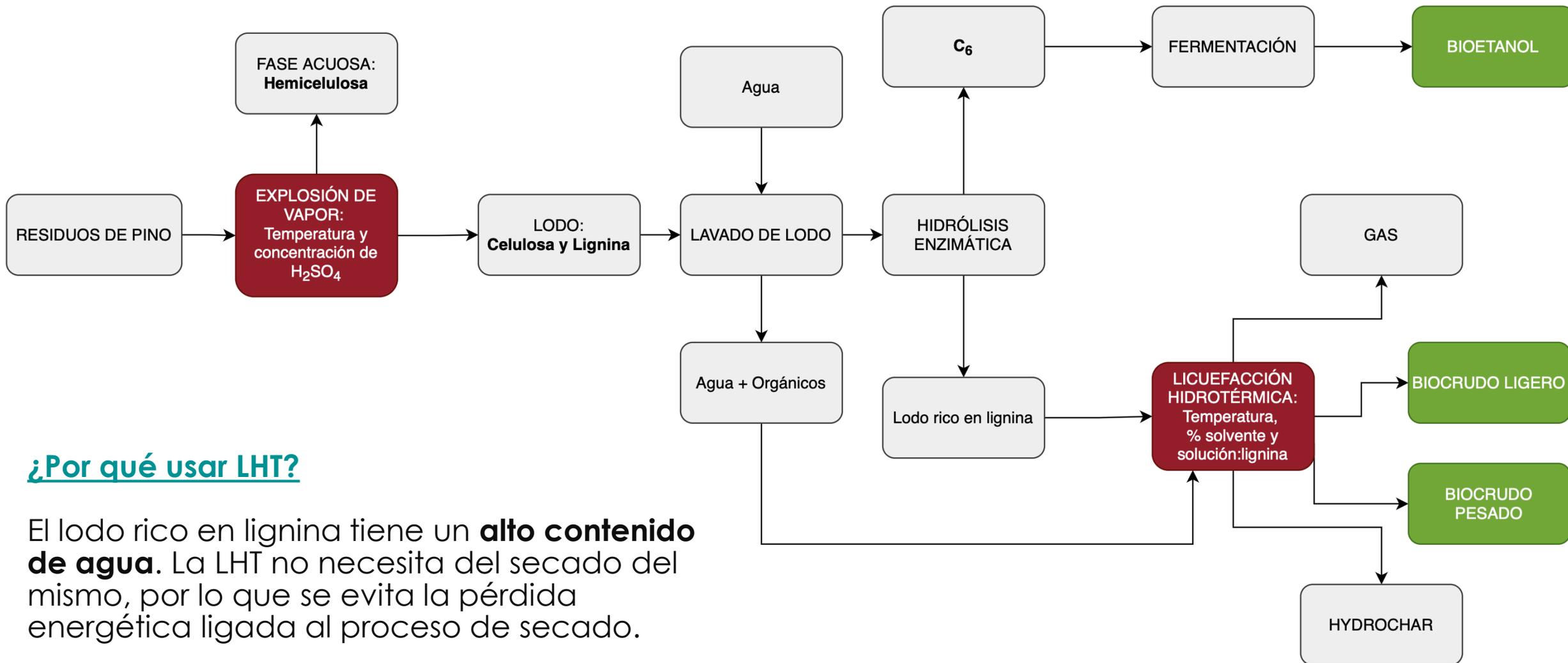
Hidrotérmico

Organosolv

Amoníaco

- Rentable
- Alto rendimiento de glucosa
- Eliminación de lignina y hemicelulosa
- Bajor impacto ambiental

BIORREFINERÍA BASADA EN PROCESOS HIDROTÉRMICOS

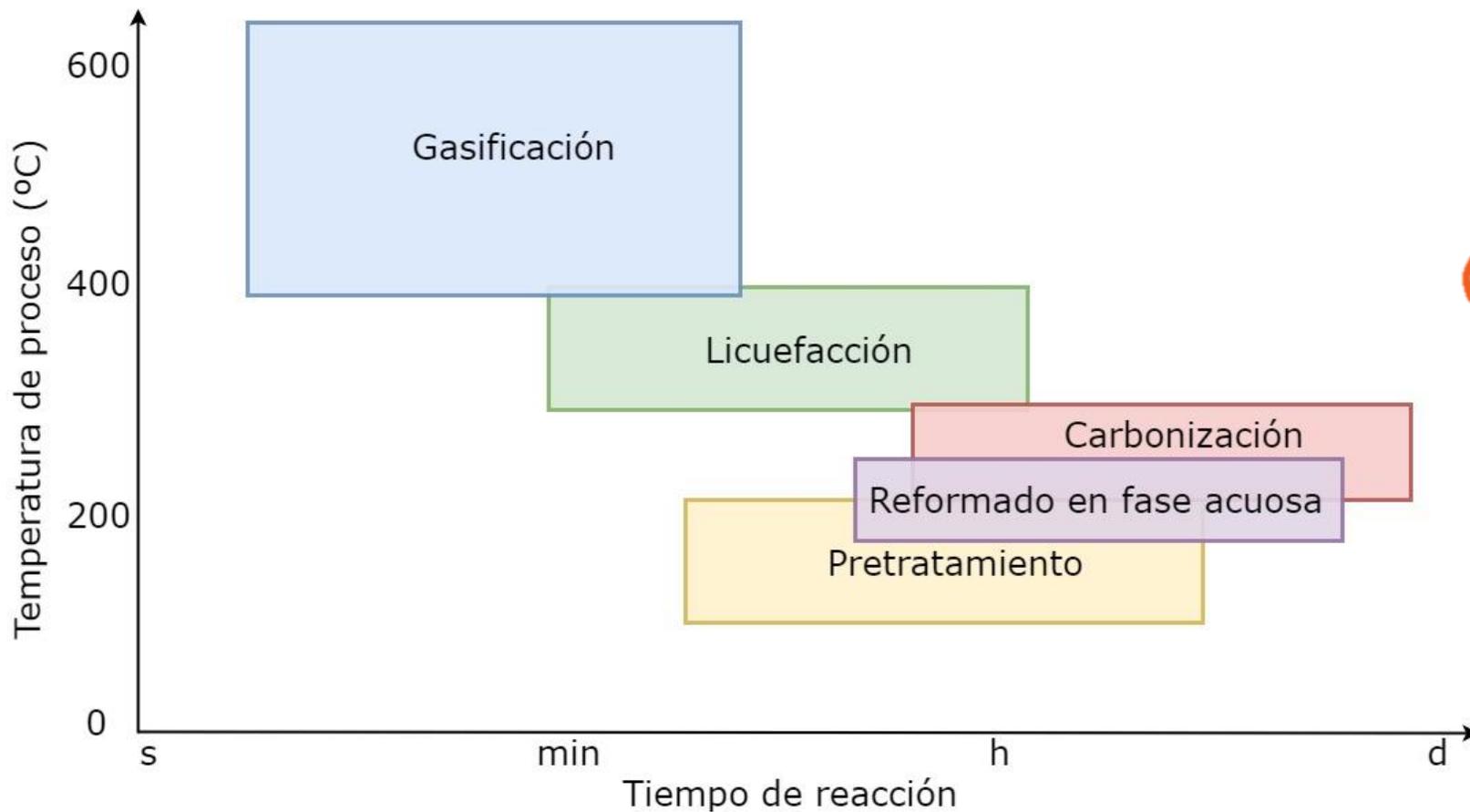


¿Por qué usar LHT?

El lodo rico en lignina tiene un **alto contenido de agua**. La LHT no necesita del secado del mismo, por lo que se evita la pérdida energética ligada al proceso de secado.



PROCESOS HIDRÓTERMICOS



Medio acuoso



150 a 600 °C



**Alta presión
(autogenerada)**

**Punto crítico del
agua**



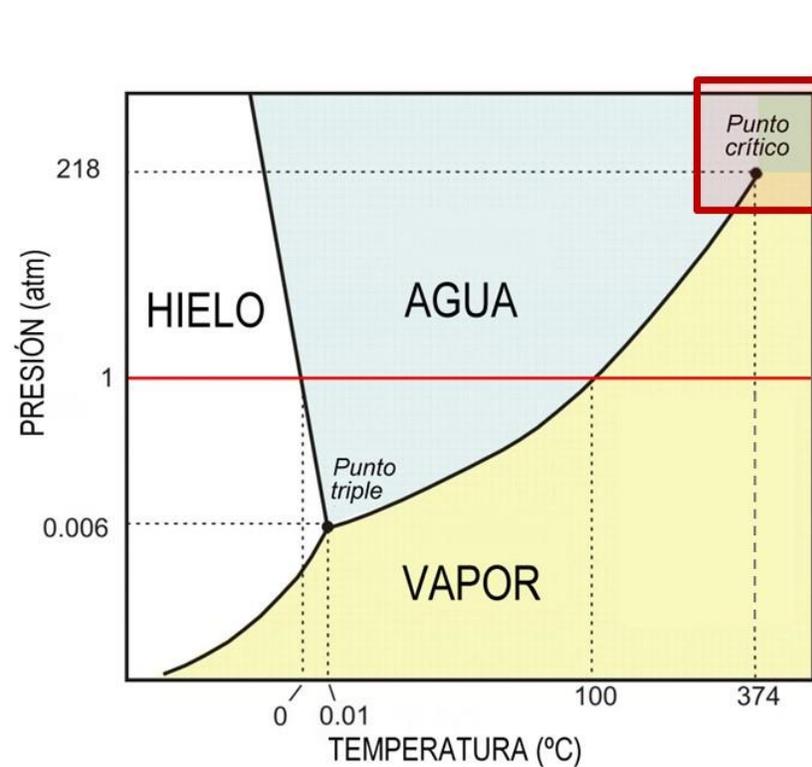
374 °C



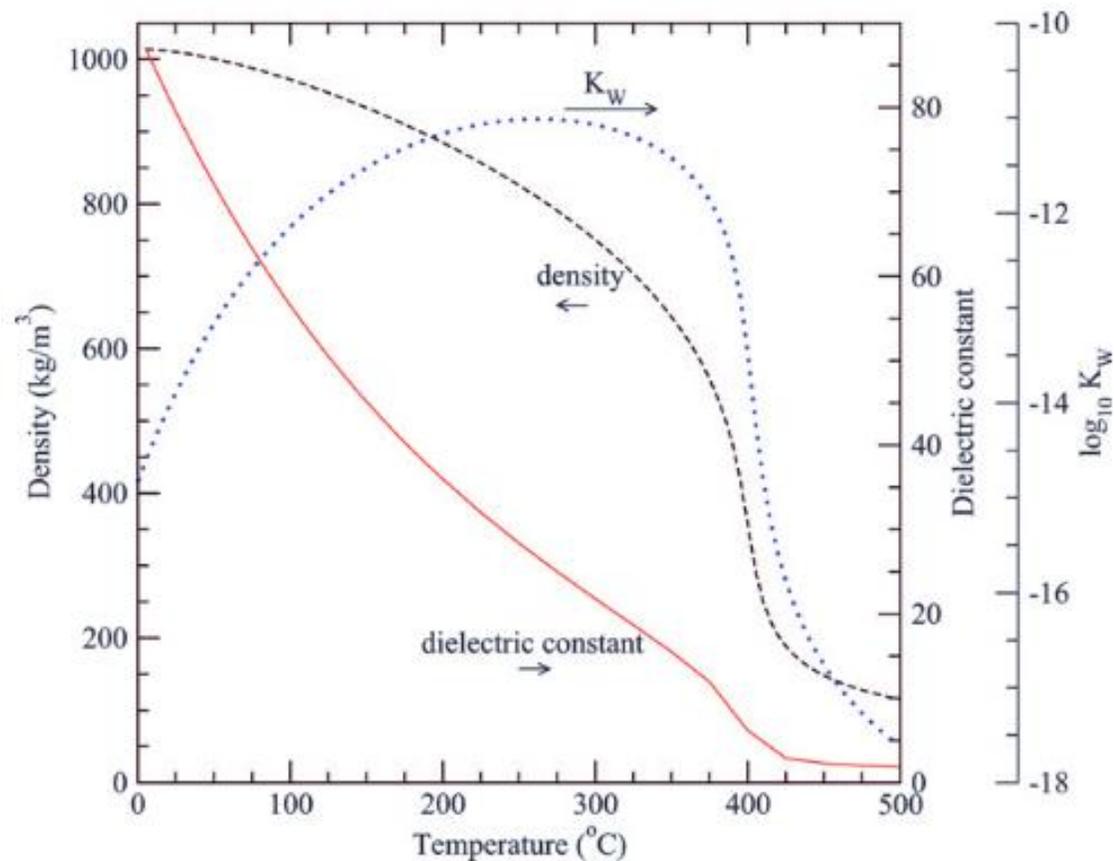
22 MPa



ROL DEL AGUA



- Disminución de la densidad
- Disminución de la constante dieléctrica
- Mayor disociación de H^+ y OH^- que favorecen las reacciones iónicas (subcrítica)
- Baja viscosidad y alto coeficiente de difusión
- Baja tensión superficial





EXPLOSIÓN CON VAPOR (EV)

Temperatura: 160 a 260 °C

Presión: 0.69 a 4.83 Mpa (disminución rápida)

Tiempo de reacción: minutos

BIOMASA
+
AGUA



**Disrupción mecánica de la matriz
lignocelulósica**

**Autohidrólisis debido a los ácidos
orgánicos generados a partir de los
grupos acetilo de las hemicelulosas**

Fracción líquida

- **Hemicelulosas** parcialmente hidrolizadas
- **Productos de degradación:** ácidos orgánicos, fenoles, furfural e hidroximetilfurfural

Fracción sólida

- **Celulosa**
- **Hemicelulosa** residual
- **Lignina** químicamente modificada



LICUEFACCIÓN HIDROTÉRMICA (LHT)

Temperatura: 240 a 380 °C

Presión: 5 a 20 MPa

Tiempo de reacción: minutos

BIOMASA
+
AGUA



Despolimerización por
hidrólisis

Degradación de los
monómeros

Deshidratación

Descarboxilación

Aromatización

Craqueo/Gasificación

Condensación/

Repolimerización

Gas



OSA



Biocrudo



Hydrochar





OBJETIVOS

- 1** Estudiar el efecto de las condiciones operativas (temperatura, concentración de H_2SO_4) del pre-tratamiento por EV en las características del lodo
- 2** Estudiar el efecto de las condiciones de EV en la hidrólisis enzimáticas
- 3** Estudiar el efecto de las condiciones operativas (temperatura, % etanol, solución:biomasa) de la LHT en la distribución de productos y sus características

METODOLOGÍA

01

RECOLECCIÓN, ACONDICIONAMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE BIOMASA

- Recolección de 200 kg de aserrín verde
- Secado a 40 °C hasta 10 % de humedad
- Molienda y tamizado (3 mm)
- Caracterización



02

EXPLOSIÓN CON VAPOR

- Temperatura: 180-200 °C
- Tiempo: 10 min
- Catalizador H₂SO₄: 0-1% (w/w)
- Humedad de biomasa: 30 % (b.h.)

HIDROLIZADO

- Procedimiento NREL TP-5100-63351
- Cellic CTec2 –Sigma Aldrich

Máximo rendimiento de glucosa

Temperatura 200 °C
Catalizador 1%

Humedad (b.h.): 75.47 %
Lignina insoluble en ácido: 58.7 %



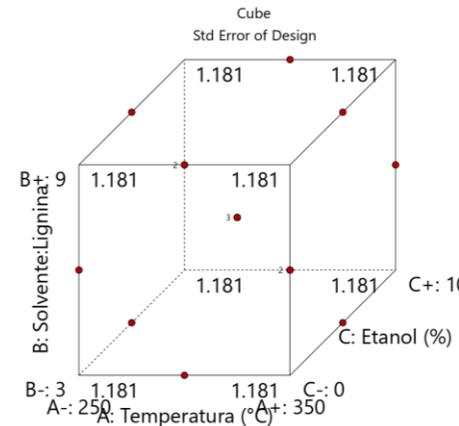


METODOLOGÍA

01

DISEÑO EXPERIMENTAL

Diseño experimental de Box–Behnken con tres réplicas centrales



Variables de estudio

Temperatura	250-350 °C
Etanol en el medio	0-100 %
Solución:Lodo (S:L)	3:1-9:1

02

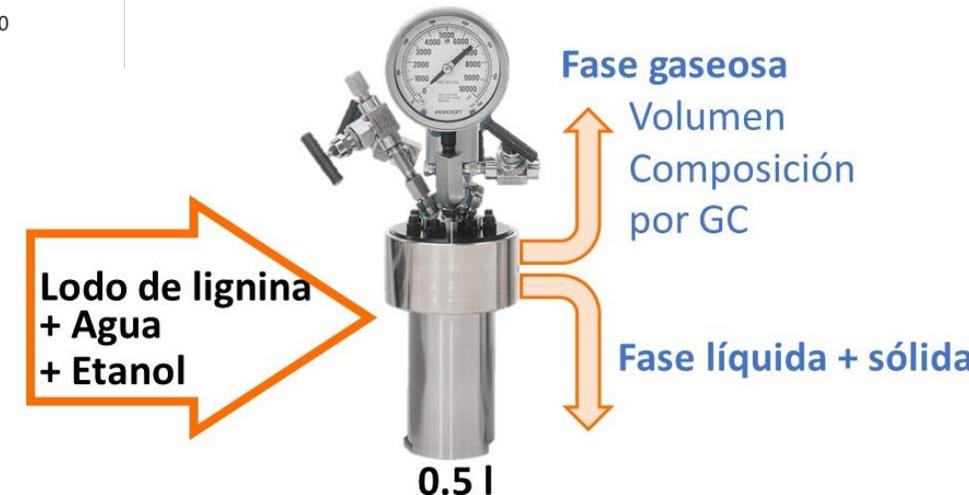
LHT

Atmosfera: N₂

P = P agua + P etanol + P productos

Tiempo: 90 min

Masa de lodo rico en lignina (b.s.) = 22.5 g

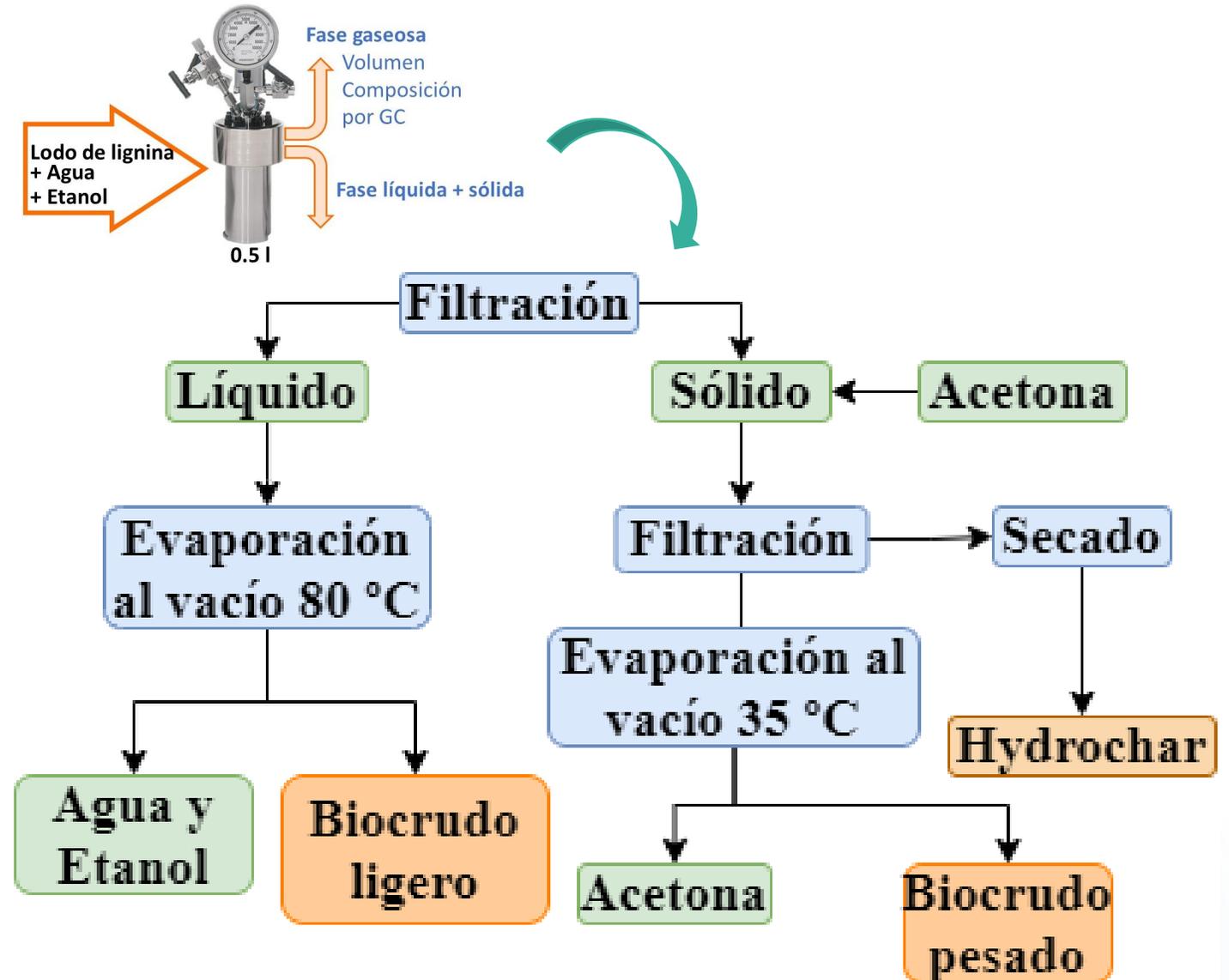




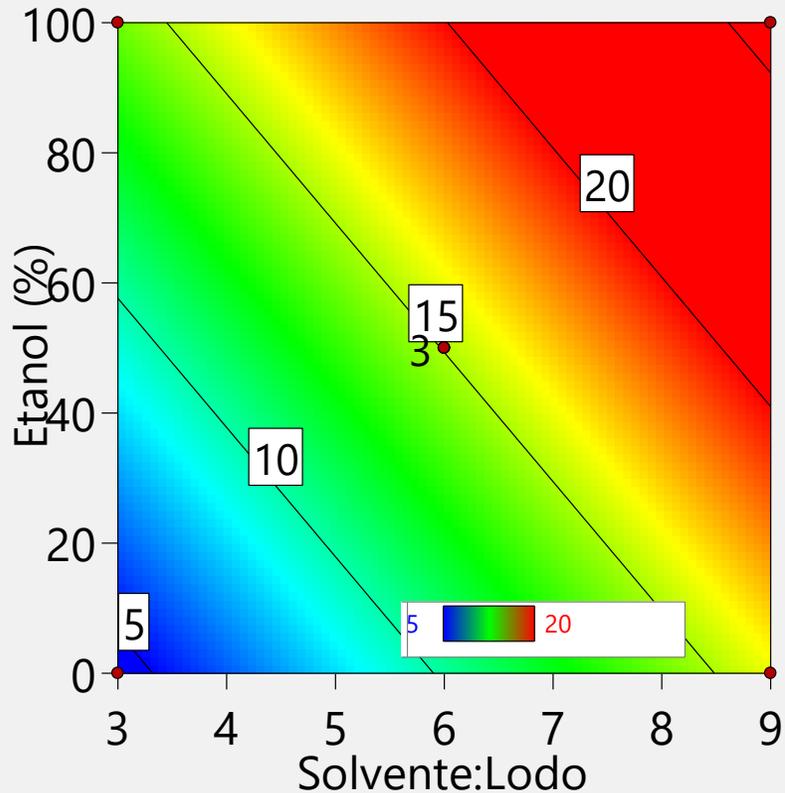
METODOLOGÍA

03

SEPARACIÓN



BIOCRUDO LIGERO



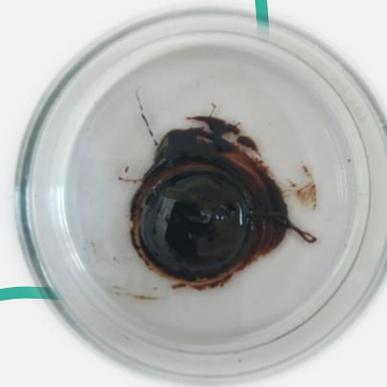
Etanol

100 %

Solvente:Lodo

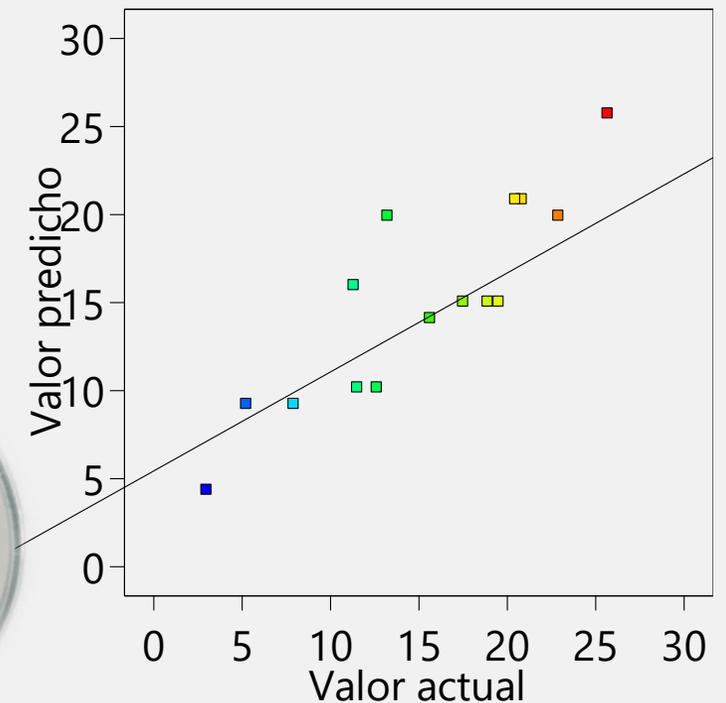
9:1

- **Rendimientos:** 3.0 - 25.7 %
- La **temperatura no** es un parámetro estadísticamente **significativo** en el modelo
- **PCI:** 16.1- 26.1 MJ/kg

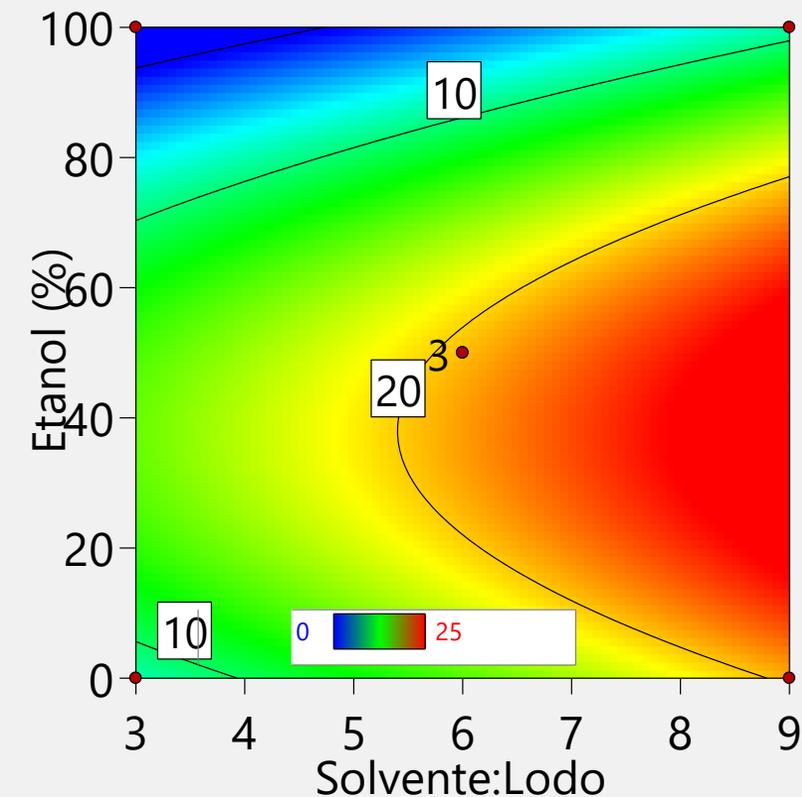


$$y \text{ Biocrudo ligero (\%)} = -1.43 + 1.94(S:L) + 0.10(\% \text{ Etanol})$$

Predicciones de rendimiento de biocrudo ligero



BIOCRUDO PESADO



Etanol

40 %

Solvente:Lodo

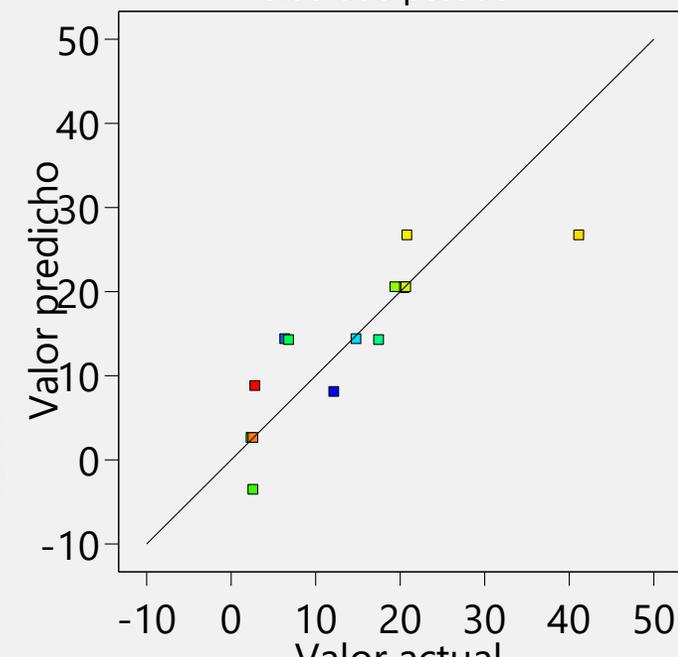
9:1

- **Rendimientos:** 2.4-20.8 %
- La **temperatura no** es un parámetro estadísticamente **significativo** en el modelo
- **PCI:** 23.4 – 33.3 MJ/kg



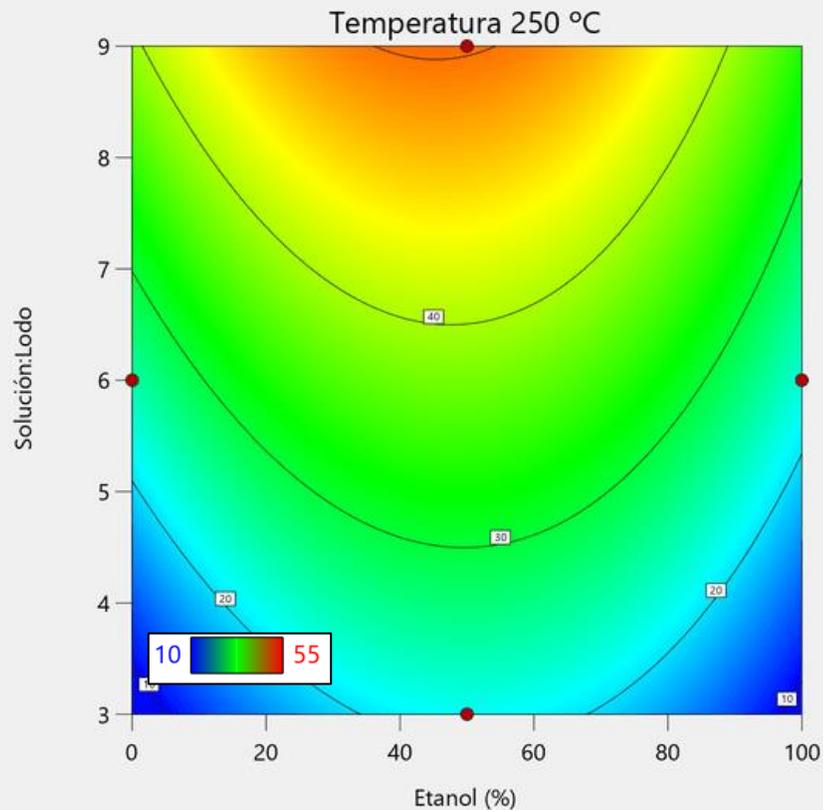
$$y \text{ Biocrudo pesado (\%)} = 1.92 + 2.06(S:L) + 0.37(\% \text{ Etanol}) - 0.005(\% \text{ Etanol})^2$$

Predicciones de rendimiento de biocrudo pesado





BIOCRUDO TOTAL



Etanol

50 %

Solvente:Lodo

9:1

Máximo rendimiento: 41.3 %

Familias de compuestos:

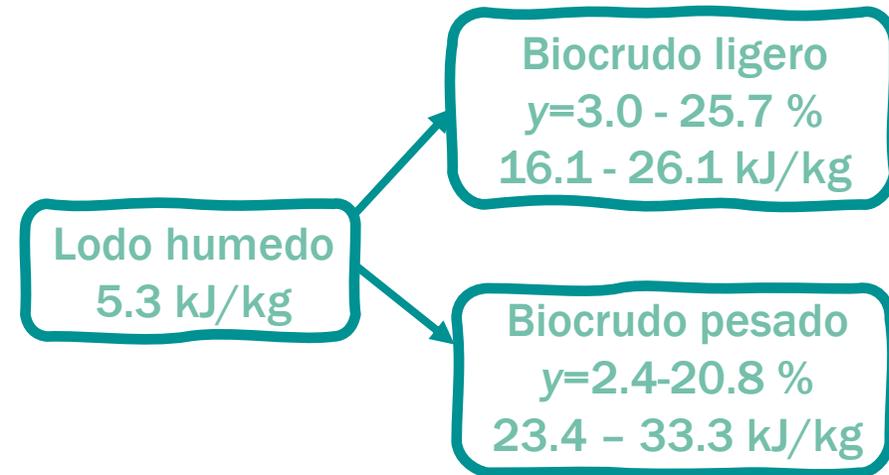
- Ácido fenantrenocarboxílico (ambos)
- Poliaromáticos (biocrudo pesado)
- Fenoles (biocrudo ligero)
- Dimetilbenceno (biocrudo ligero)
- Benzaldehído (biocrudo ligero)

Conclusión

Explosión con vapor: Optimización de las condiciones del proceso para maximizar el rendimiento de glucosa ($T = 200\text{ °C}$ y H_2SO_4 1 % w/w)

Licuefacción hidrotérmica: Optimización de las condiciones para maximizar el rendimiento de biocrudo pesado (50% etanol y solvente:lodo 9:1) y ligero (100 % etanol y solvente:lodo 9:1)

Biocrudo: Máximo rendimiento 41.3 %
Compuestos de interés como fenoles y benzaldehídos





GRACIAS POR SU ATENCIÓN

Agradecimientos



AGENCIA NACIONAL
DE INVESTIGACIÓN
E INNOVACIÓN



FRUTIFOR
LUMBER COMPANY



PEDECIBA

Dra. Carmina Reyes Plascencia

Laboratorio de Energías Renovables

Facultad de Química

Universidad de la República

carmina@fq.edu.uy



Energías
Renovables

