



RETOS EN EL SIGLO XXI SOBRE NUEVAS LÍNEAS
ENERGÉTICAS A PARTIR DEL EXCEDENTE DE BIOMASA.

PIROLISIS | QUÍMICA VERDE | BIOREFINERÍA

Jordi Bartrolí
Dep. Química - UAB

Castellet i la Goral (Barcelona)
14-15 de noviembre de 2013

¿Qué hacer con los bosques?

- **No hacer nada.** Hay quien cree que es lo mejor.
- No hacer nada **significa hacer mucho** y con **pocos beneficios**.
 - Se dedican muchos esfuerzos en tareas de explotación y/o mantenimiento,
 - Pero, todos estamos convencidos que se genera mucha mas biomasa de la que extraemos.
 - El mantenimiento de las unidades para combatir el fuego tiene un coste muy elevado,
 - Los fuegos se apagan en invierno.
 - El riesgo de “el gran incendio” no hace más que aumentar...
 - La pesadilla del ministro; las condiciones del **30, 30, 30**

¿Qué hacer con los bosques?

- ¿Los que defienden la no intervención son conscientes del ciclo “natural” de un bosque mediterráneo?
 - Crecer, madurar, quemar, regenerar:
 - Un bosque maduro no fija CO₂ pero si que drena agua de los acuíferos
 - Quemarse forma parte del ciclo
 - La energía que se genera en un incendio es extraordinaria
 - También se genera CO₂ i muchos VOC's...
 - La regeneración es natural pero lenta...

La biomasa como fuente de materia primera i energía

Mejorar los usos “tradicionales”

- Favorecer la utilización de madera para la construcción y fabricación de muebles
- Favorecer otros usos como CORCHO, setas, servicios (ocio, educativos...)
- Reimplantar, introducir de nuevo, la silvi-horticultura (masías)
- Quemar con O_2
 - incentivar a quemar leña/astilla/ “pellets” en estufas y/o calderas particulares, industriales o infraestructuras públicas. (AAA)
 - Producción “industrial” de energía térmica (AA)
 - Redes de distribución de calor “District heating”
 - Producción de energía eléctrica (A)
 - Central termoeléctrica/Híbrida

La biomasa como fuente de materia primera i energía

NUEVOS USOS DE LA BIOMASA FORESTAL

- **Procesos químicos**
 - Aceites vegetales → biodiesel
- **Procesos bioquímicos**
 - Fermentación alcohólica → bioetanol
 - Digestión anaeróbica → biogas
 - Algas → bioetanol, biodiesel, etc.
- **Procesos termoquímicos**
 - Combustión directa
 - **Pirolisis** (baja, media, alta temperatura)
 - Gasificación (aire, O₂, H₂O)

¿Qué es la pirolisis?

“La pirolisis es la descomposición térmica de la biomasa forestal en ausencia de aire o oxígeno”

Introducimos **Calor**  Eliminamos **O₂**

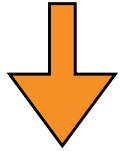
Es una Reacción Endotérmica

No se quema, se calienta en ausencia de O₂

- Química verde
 - Biocombustibles de 2ª Generación y/o productos químicos. Biorefinería.

Pirolisis de la Biomasa

CALOR



Biomasa



Vapor

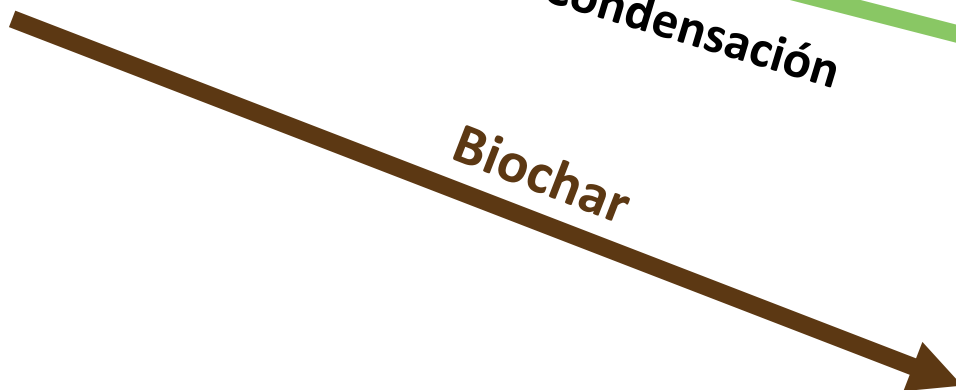


Gas Combustible



Bio-Oil

Condensación



Biochar

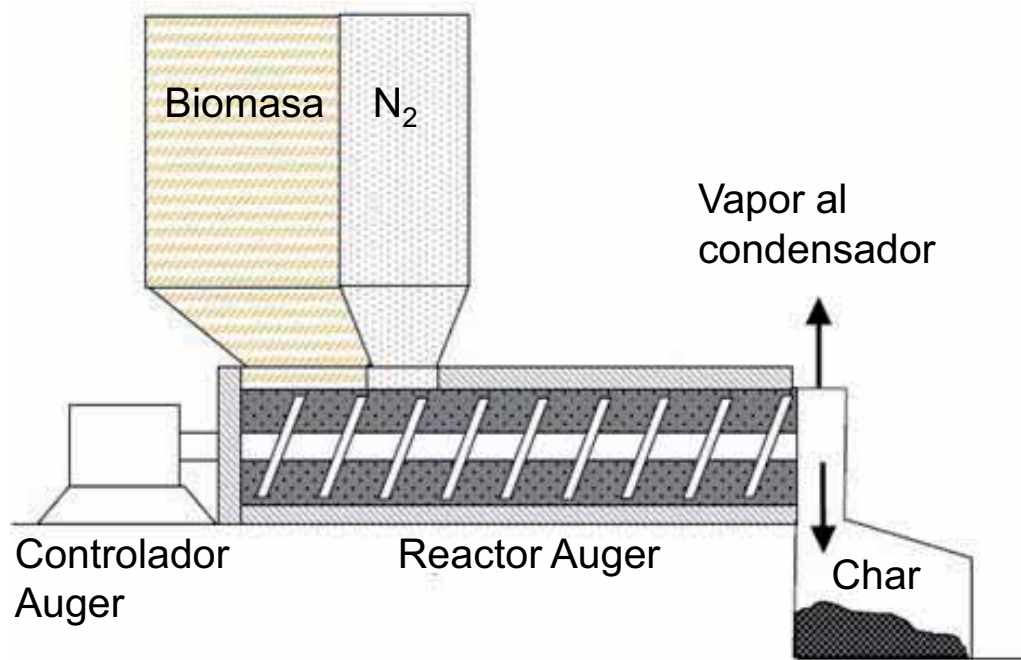


Secuestro de carbón



Sumidero de CO₂

Reactor Auger de pirolisis



- El nitrógeno y la biomasa se mezclan en el reactor
- Adecuado para pequeña y mediana escala
- Requiere un control preciso de los diferentes sistemas de calefacción y circulación de materia

Tecnología disponible actualmente, a escala semi-industrial

Universidad País Basco, Dept. Ingeniería Química
(Bilbao)



ENERG-bas. Universitat Autònoma de Barcelona
(Bellaterra)

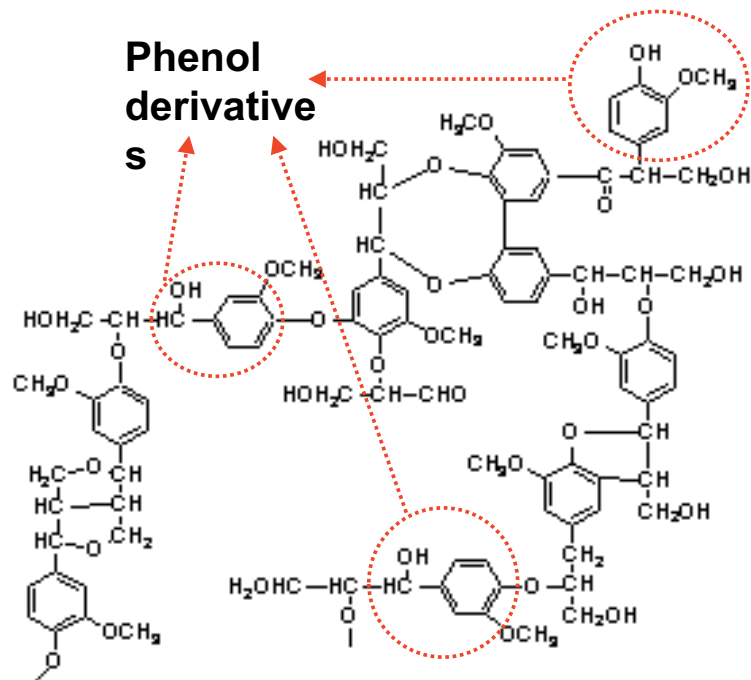


Pirolisis de Biomasa Forestal

Clases	Condiciones	Biooil	Char	Gas
Pirolisis lenta (torrefacción)	Baja temperatura (<300 °C) Tiempo de residencia (aprox. 5 min)	15%	75%	10%
Pirolisis rápida	Temperatura moderada (500°C) Tiempo de residencia bajo (aprox. 2 min)	75%	12%	13%
Gasificación	Temperatura alta (>800°C) Tiempo de residencia alto (30 – 40 min)	5%	10%	85%

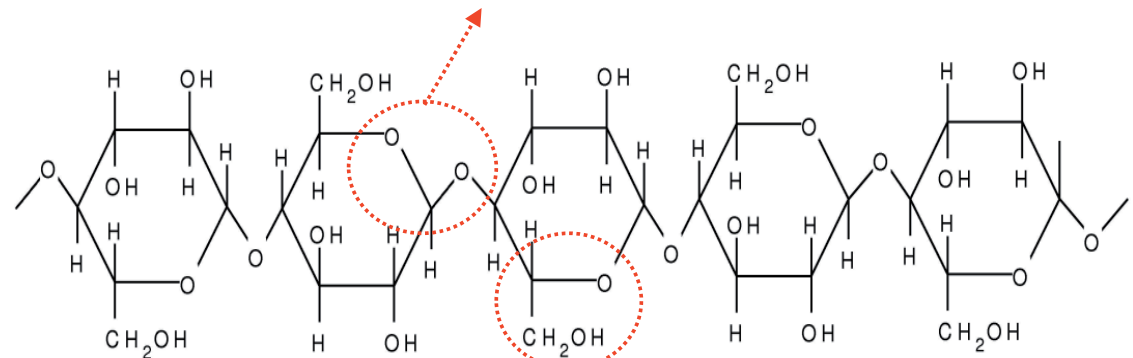
Estructura química de la biomasa

Lignin



Cellulose

Ketones, aldehydes, acids

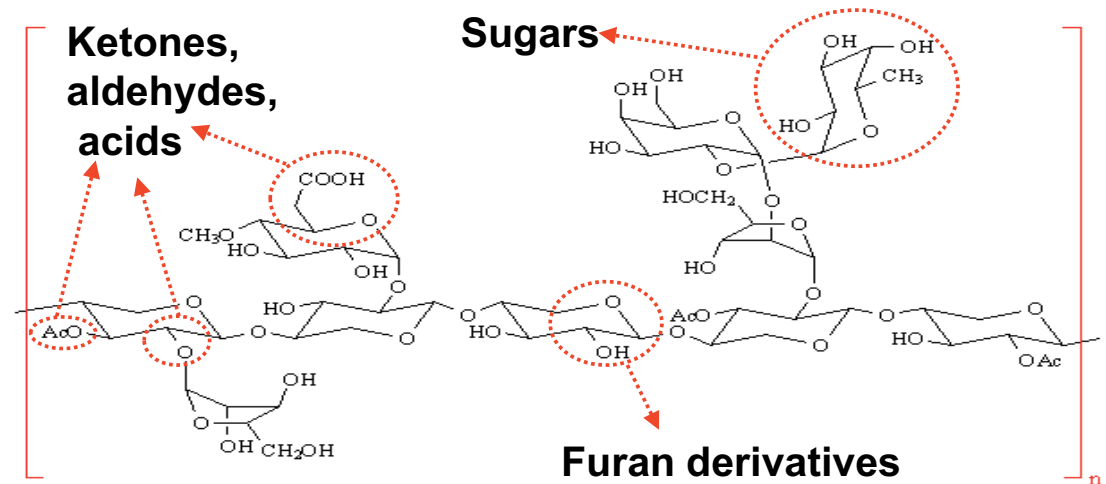


Furan derivatives

Hemicellulose

Ketones, aldehydes, acids

Sugars

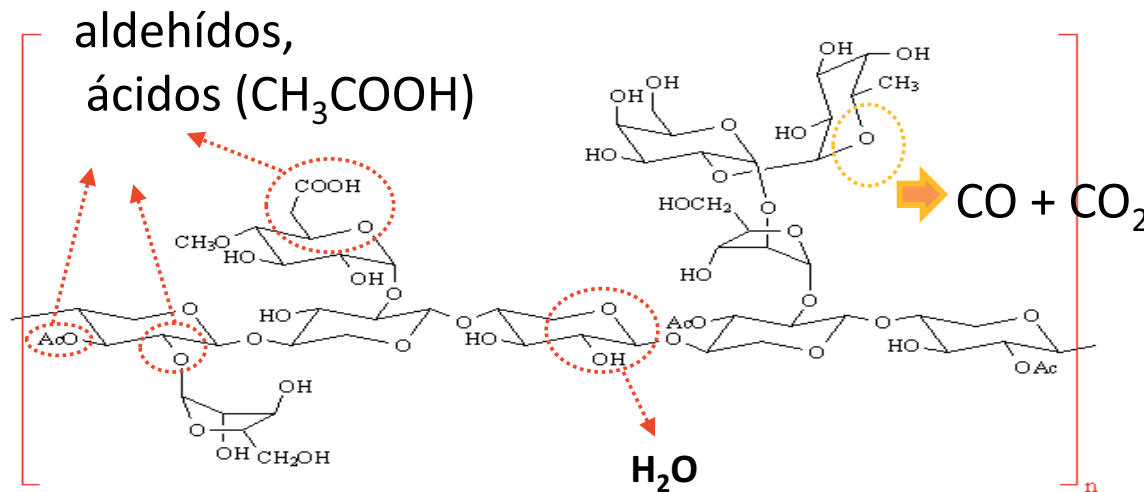


Furan derivatives

Torrefacción de biomasa

75 % Char

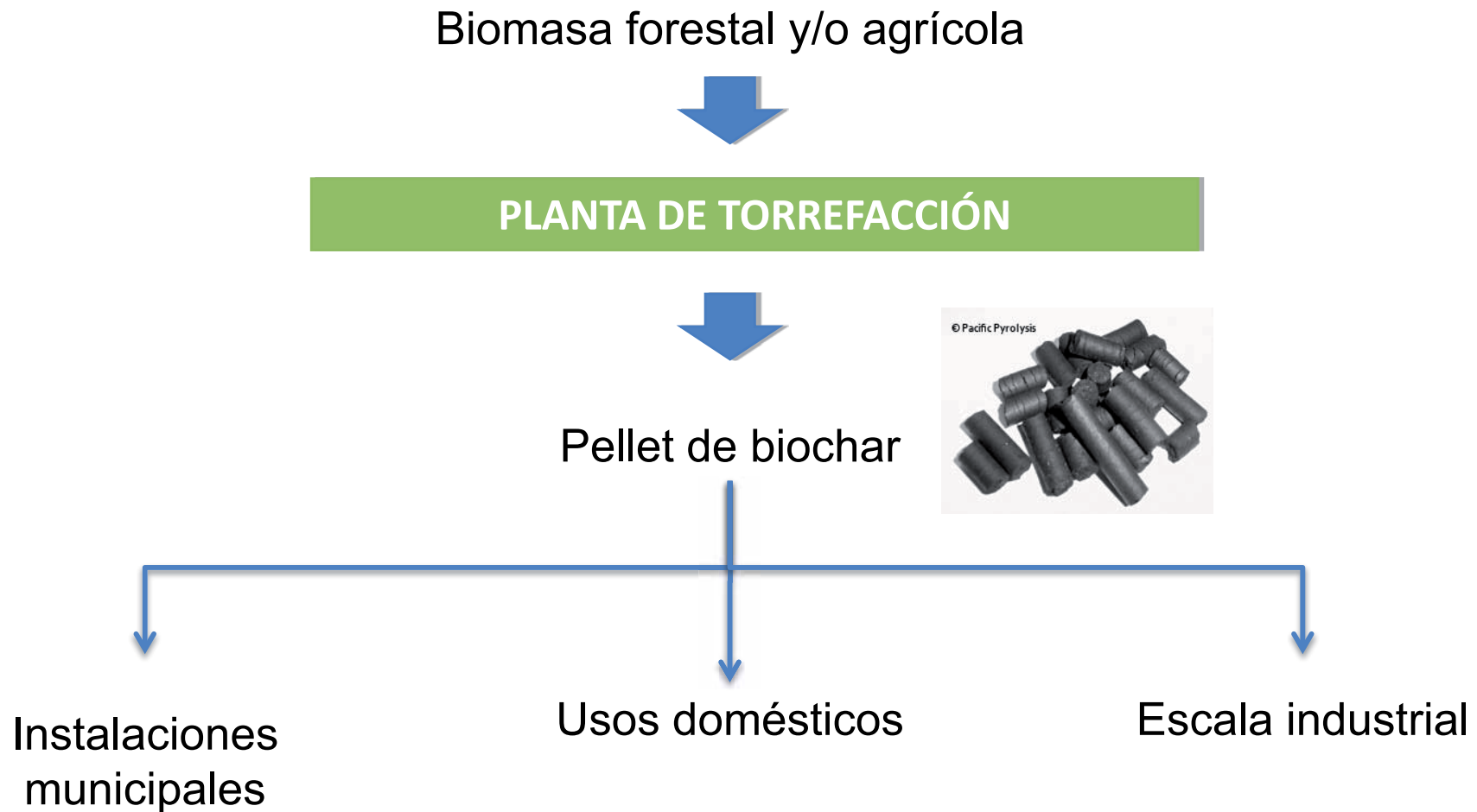
- Procesos de pirolisis más suave
 - 75% Char
 - La biomasa torrefacta es básicamente celulosa i lignina.
- En este proceso “sólo” la hemicelulosa se descompone:



- 15% Gases condensables (bio-oil): agua(60%), ácido acético (25%), MeOH, ácido fórmico i formaldehido.
- 10% Gases: CO_2 (80%), CO

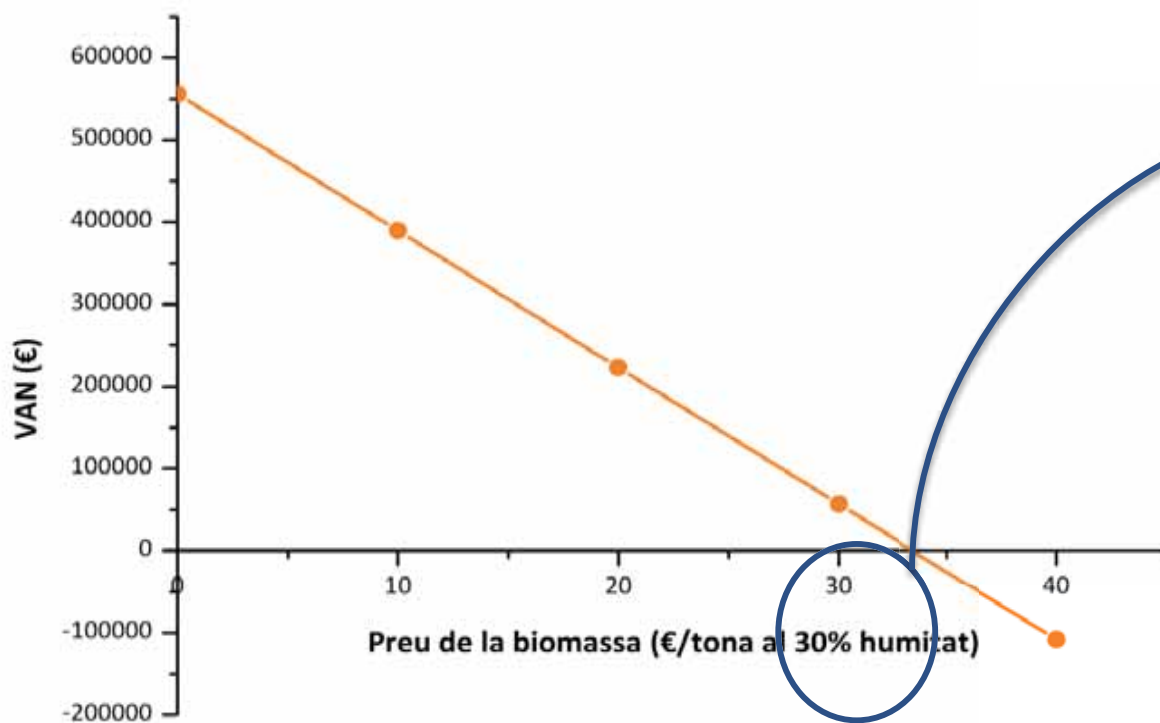
Torrefacción de biomasa

- Plantas pequeñas o medianas (modulares, flexibles, fáciles de operar)



Torrefacción de biomasa

ESCENARIO LOCAL APROVECHAMIENTO MODERADO



Precio máximo:
33 €/Tn

Precio biomassa	TIR
0 €/Tn	13,1%
10 €/Tn	10,9%
20 €/Tn	8,5%
30€/Tn	5,9%

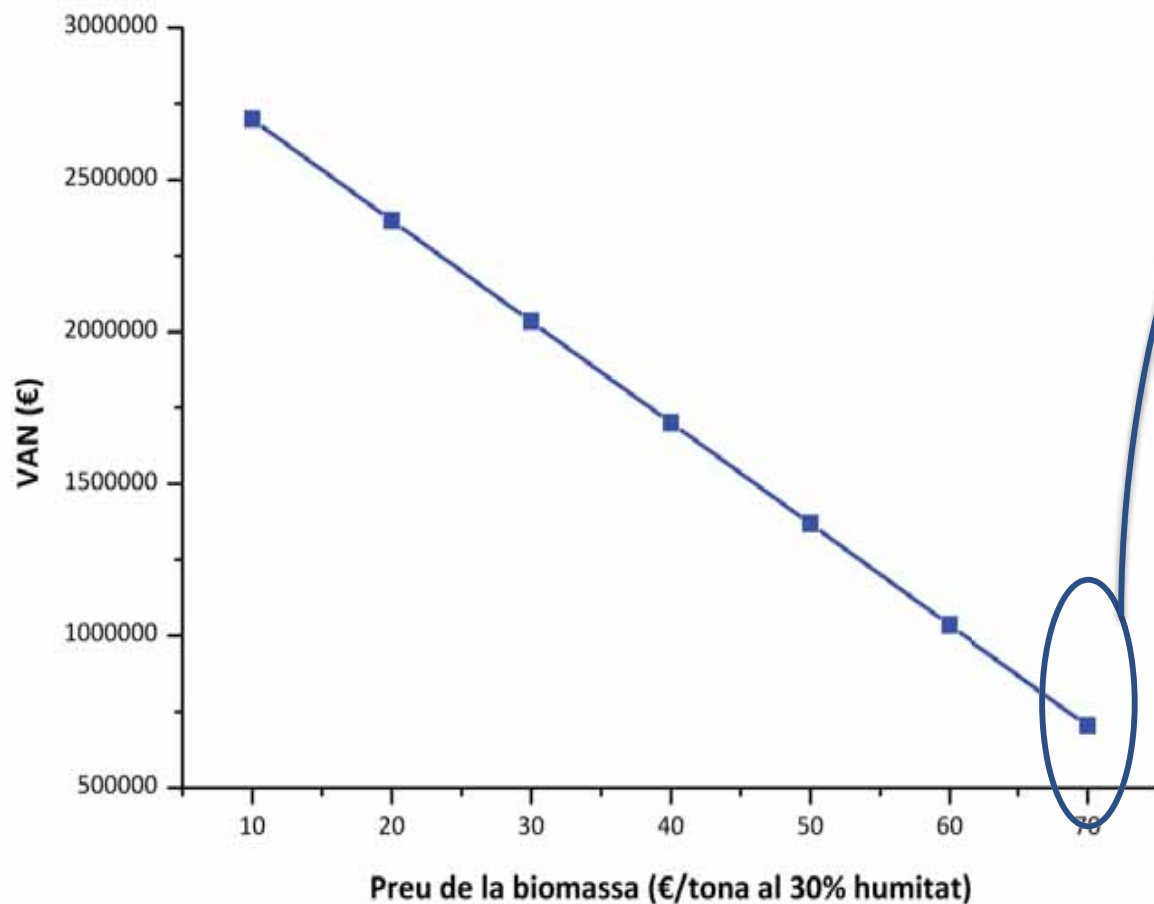


No seria un escenario viable



Torrefacción de biomasa

ESCENARI LOCAL D'APROFITAMENT INTENSIU



Precio máximo:
92 €/Tn

Precio biomassa	TIR
10 €/Tn	38,2%
20 €/Tn	34,6%
30€/Tn	30,8%
40 €/Tn	27,1%
50 €/Tn	23,2%
60 €/Tn	19,2%
70 €/Tn	15,1%

Aunque TIR > 0, el IR_f indica que se puede pagar máximo 60 €/Tn

IR_f : índice de rentabilidad financiera



Bio-oil research at UAB

Caracterización del Bio-oil

- Bio-oil properites:

physical property	Value		
	bio-oil	heavy fuel oil	
moisture content (wt %)	15–30	0.1	↑ water content
pH	2.5		↑ acidity
specific gravity	1.2	0.94	
elemental composition (wt %)			
C	54–58	85	
H	5.5–7.0	11	
O	35–40	1.0	↑ Oxygen compounds
N	0–0.2	0.3	
ash	0–0.2	0.1	
HHV (MJ/kg)	16–19	40	
viscosity, at 500 °C (cP)	40–100	180	
solids (wt %)	0.2–1.0	1	
distillation residue (wt %)	up to 50	1	

Source: Czernik, S. and A. V. Bridgwater (2004). "Overview of Applications of Biomass Fast Pyrolysis Oil." *Energy & Fuels* **18**(2): 590-598.

Caracterización del Bio-oil

- **Bio-oil characterisation:**
 - Chemical quantification by GC/MS
- **Bio-oil upgrading:**
 - Solid catalysts (zeolites, bentonite, etc.)
 - Nanoscience and nanotechnology



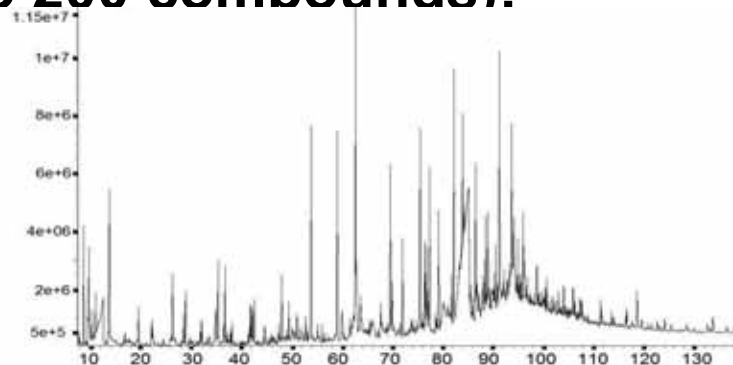
Caracterización del Bio-oil

- **Chemical composition assessment by GC/MS:**
 - Qualitative assessment:
 - Chemical families
 - Quantitative assessment:
 - Selected compounds
 - External calibration using internal standards
 - Precision study



Caracterización del Bio-oil

- **Main qualitative assessment (up to 200 compounds):**



Alcohols and Phenols

2-propen-1-ol
2-methoxy-4-methyl-phenol
Guaiacol
4-ethyl-2-methoxy-phenol
2-methoxy-4-propyl-phenol
Eugenol

Aldehydes

hydroxy-acetaldehyde
Furfural
Vanillin
5-(hydroxymethyl)-2-furancarboxaldehyde
2,3-dihydroxybenzaldehyde

Acids and esters

Acetic acid
Formic acid
Methyl acetate

Others

2-methoxy-1,3-dioxolane
2,5-dimethoxy-tetrahydrofuran

Ketones

1-hydroxy-2-propanone
2(5H)furanone
Acetovanilline
2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one
1-hydroxy-2-butanone
1-(4-hydroxy-3-methoxyphenyl)-2-propanone
2-butanone

Sugar

Levogluconan

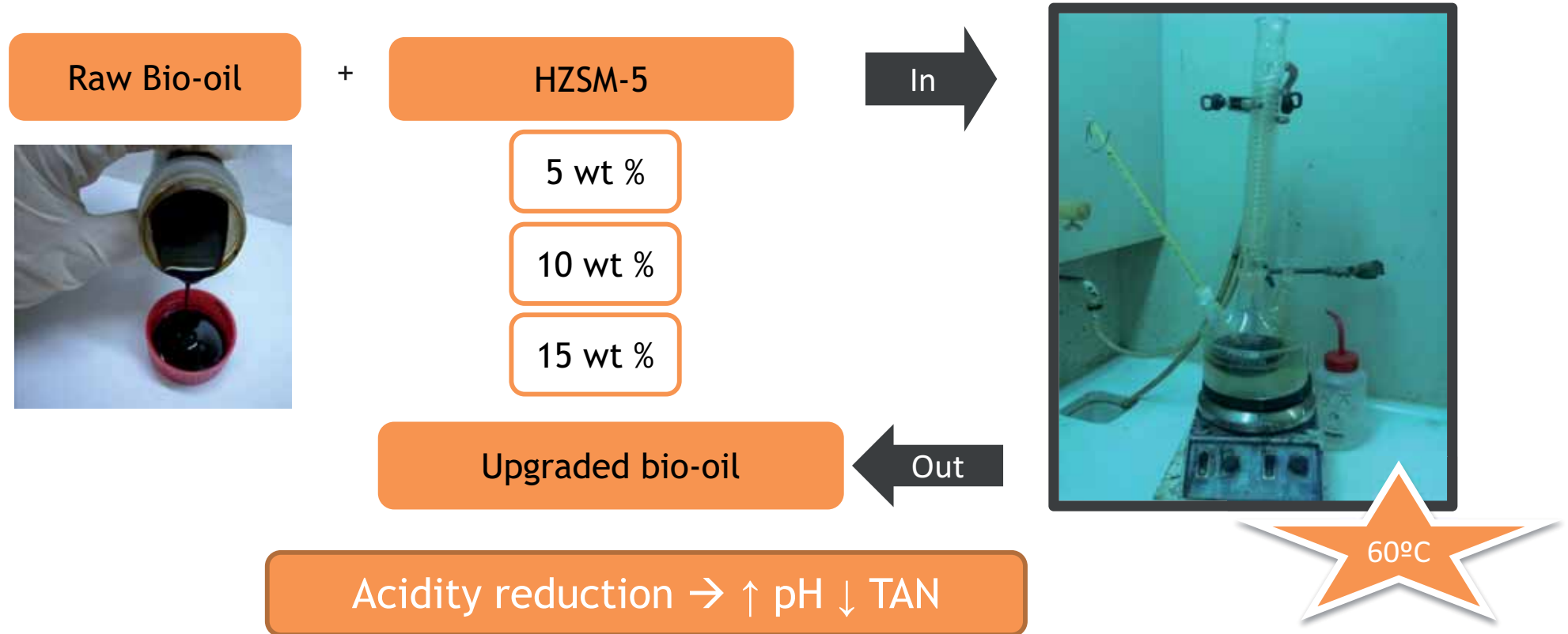
Caracterización del Bio-oil

- **10 compounds quantitative assessment:**

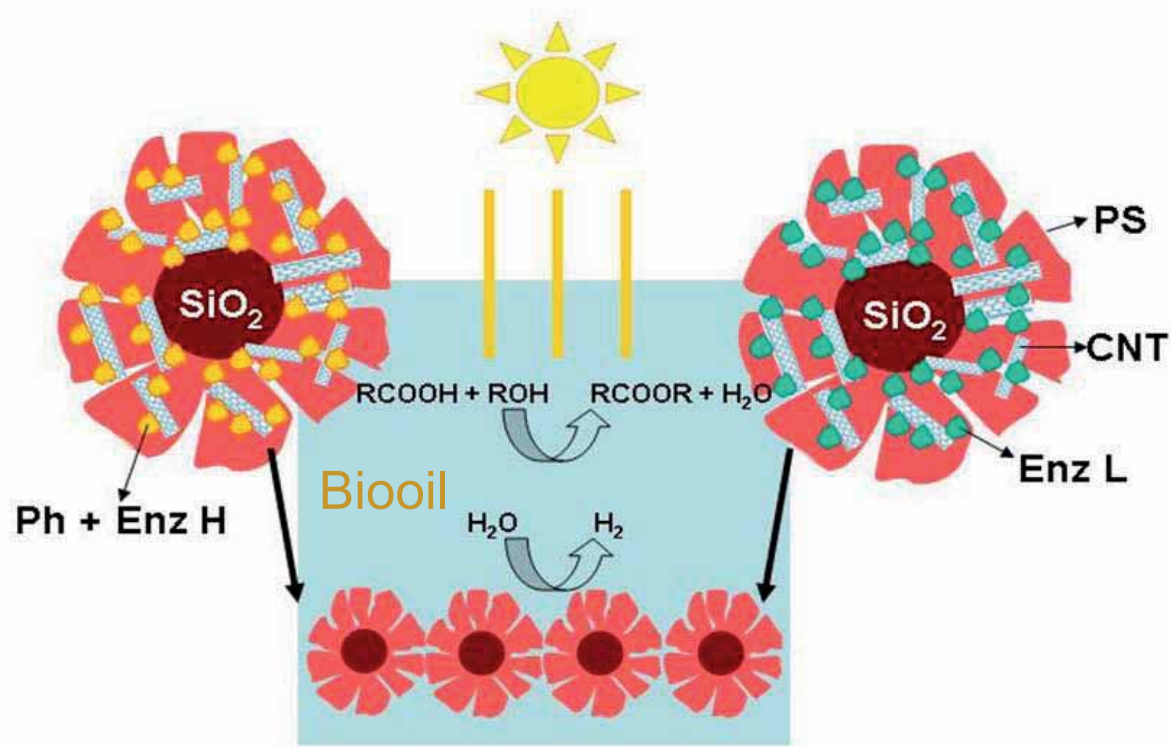
Selected compounds	RT	m/z	Concentration range (ppm)
2-propen-1-ol	10,97	57	275 - 360
2-butanone	12,27	43	700 - 1000
Acetic acid	14,30	60	40000 - 58000
Furfural	31,41	95	1750 - 2750
2(5H)furanone	37,46	55	7000 - 8000
2,5-dimethoxy-tetrahydrofuran	39,08	101	800 - 1200
2-hydroxy-3-methyl-2-cyclopenten-1-one	50,53	112	4300 - 6000
2-methoxy-4-propyl-phenol	77,47	137	500 - 750
Vanilline	78,43	151	6500 - 8600
Levogucosan	84,42	60	40000 - 60000

Mejora “upgrading” del Bio-oil

- Zeolite catalytic cracking:

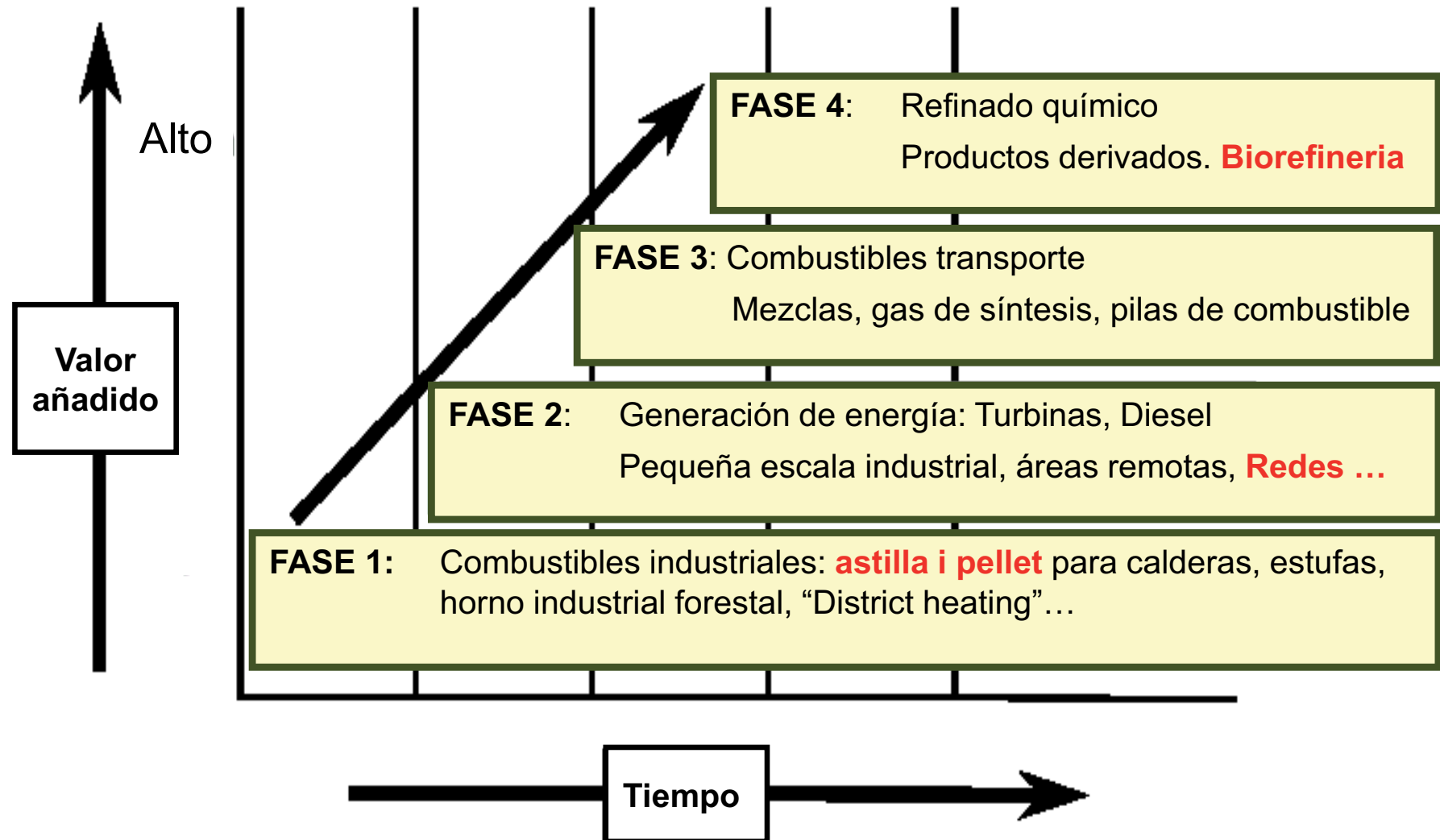


Nanociencias y nanotecnologías (NyN)

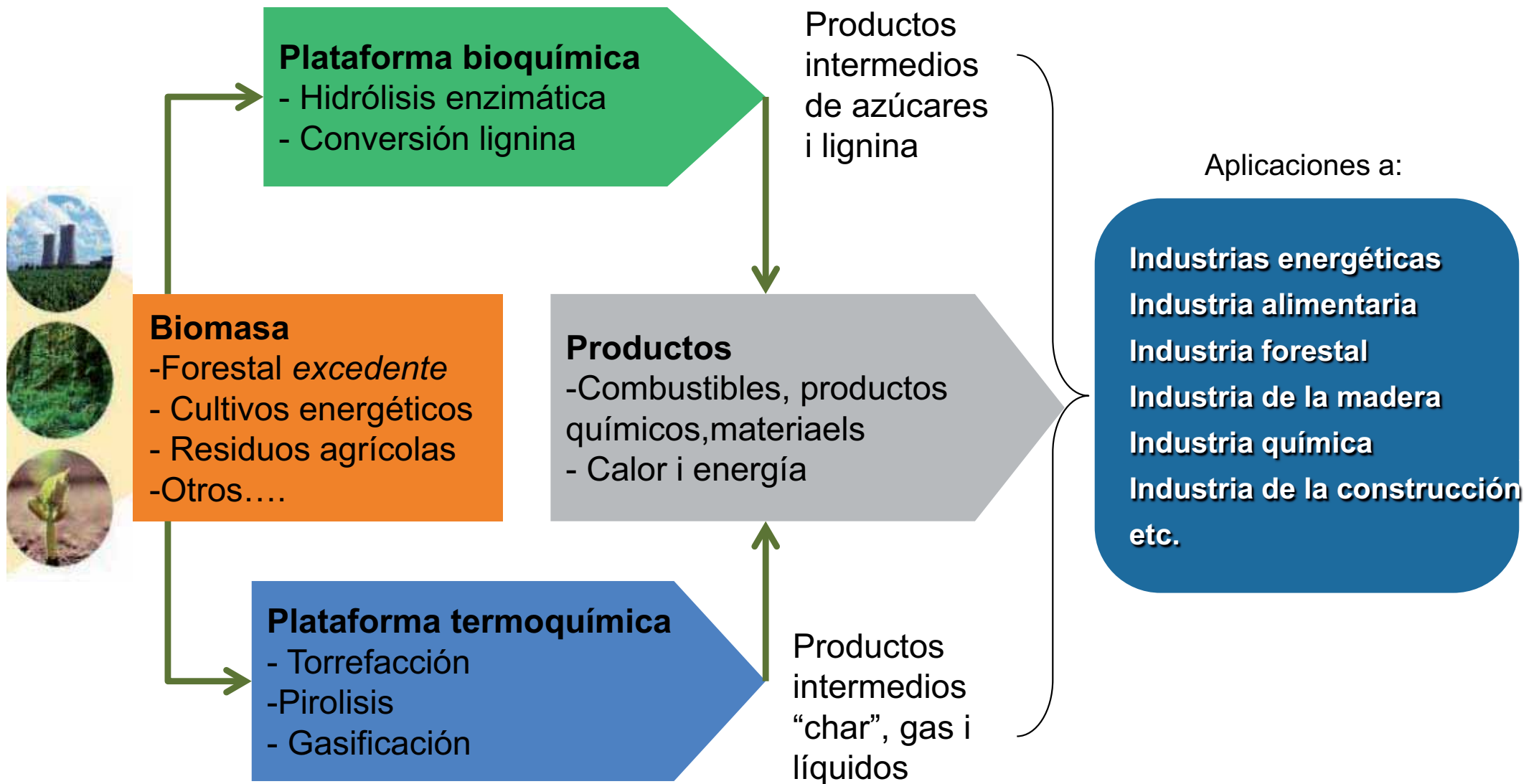


¿DONDE ESTÁ EL FUTURO DE LOS EXCEDENTES DE BIOMASA?

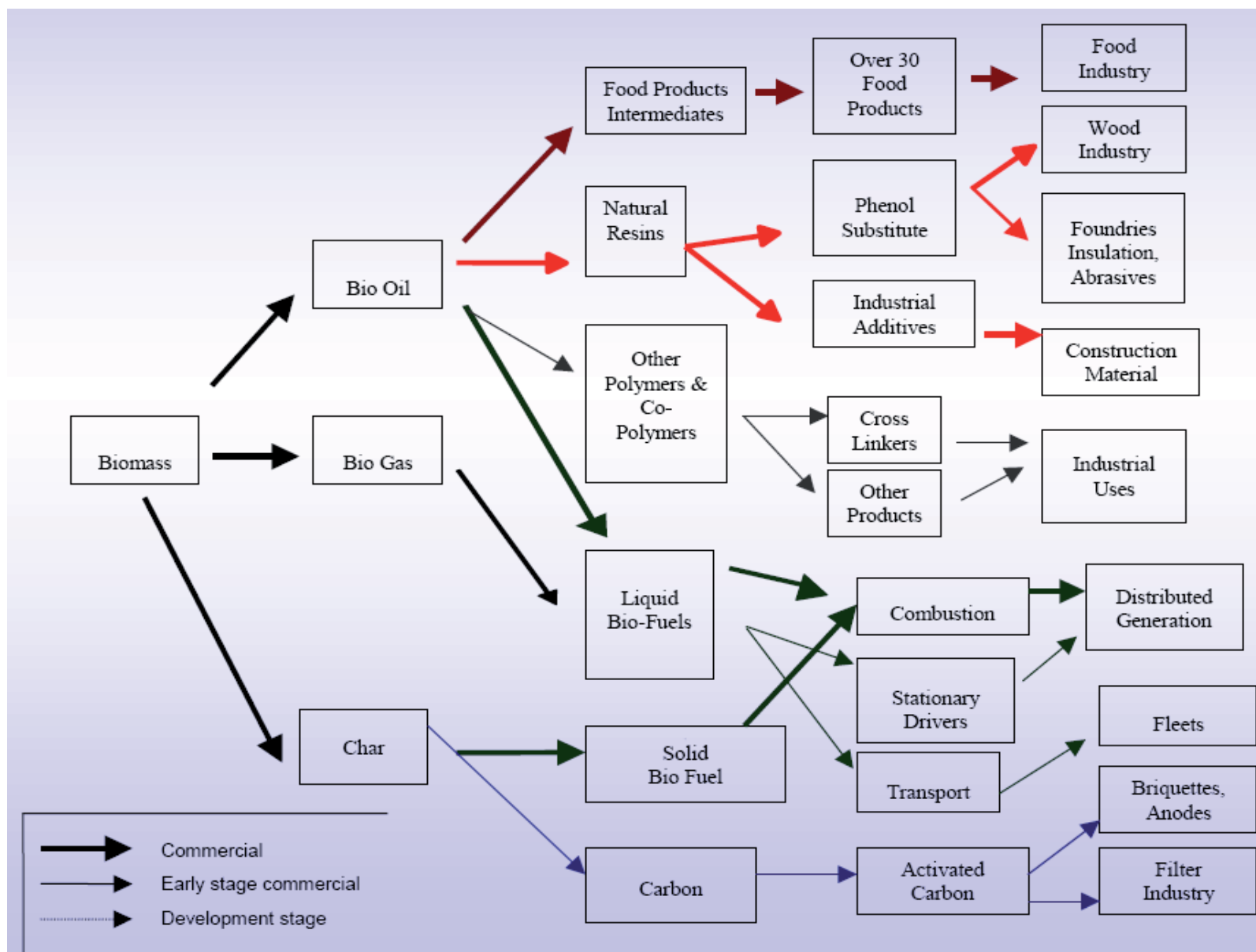
Prioridad de aplicación de la biomasa (Bio oil)



Química verde: Biorefineria



Applications of Pyrolysis Products



Mobile Pyrolysis Unit

Agri-THERM

300 kg/h Demo Unit





Fira de Biomassa Forestal de Catalunya

Vic. Recinte Firal El Sucre. 21-23 de febrer de 2013

**New business models and successful
projects related to forest biomass**

Timo Tahvanainen

Joensuu Science Park Ltd. (FINLAND)

timo.tahvanainen@carelian.fi

ORGANITZA



Wood used in all scales



Industrial scale
50 - 500 MW (69%)

CHP, co-generation
Substituting coal
Cofiring with coal & peat

Municipal scale
3 - 50 MW (22%)

CHP or heat only
Substituting coal & oil
Cofiring with peat



Heat entrepreneur scale
0,25 - 3 MW (9%)

Heat only
Substituting light fuel oil



Large building / micronet scale
25 - 250 kW (<1%)

Public/industrial buildings, farms,
row houses, micronets for one-family houses
Chips/pellets substituting oil & electricity



Domestic scale
5 - 25 kW

Firewood and pellets
Substituting light fuel oil
& electricity



Fira de Biomassa
Forestal de Catalunya
Vic, Plaça del O Secre, 21-22 de febrer de 2013

CASE – Fortum Joensuu Pyrolysis oil plant

- Retrofit of existing CHP plant
 - Main BFB boiler: $180 \text{ Mw}_{\text{fuel}} / 50 \text{ Mw}_e + 30 \text{ MW}_{\text{th}}$ HOB (heat-only)
 - Current fuel: 60% wood / 40 % peat, HOB uses only wood
- Technology: Fast Pyrolysis process, technology provider Metso Ltd.
- Capacity: 50 000 tons of pyrolysis oil
- Fuel for pyrolysis: wood chips, about $250,000 \text{ m}^3/\text{year}$ (almost doubles the current use in CHP production)
- Investment: 30 M€
- New jobs: 10 + 80
- Pyrolysis oil:
 - substitute for heavy fuel oil in energy production
 - can be refined for traffic fuels
- By-products: non-volatile compounds are burned in main boiler





Fira de Biomassa
Forestal de Catalunya
Vic, Plaça del Firal 01. 21-22 de febrer de 2013

Other biorefinery concepts in forest industry

- UPM – in Pulp and Paper mill in City of Lappeenranta
 - Raw material: pine oil from several UPM pulp mills
 - Capacity: 120 mill. litres of diesel oil
 - 150 M€ investment, 50 + 150 new jobs
 - Starts in 2014
- VAPO Ltd. – Stand-alone FT-biodiesel project in Kemi in North Finland
 - Raw material: 1,3 – 1,5 Mm³ of round wood
 - Capacity: 120 mill. litres of FT-diesel
 - NER 300 investment subsidy from EU, total funding still open
 - 100 + 400 new jobs
- Green Fuel Nordic Ltd.
 - Plans to build 3 pyrolysis oil units in East Finland using Honeywell's technology, capacity of each unit 90 000 tons

Algunas ventajas de la pirolisis de la Biomasa

- Energía neutra en Carbono y/o SUMIDERO
- Se pueden utilizar otras biomásas (cultivos energéticos, restes agrícolas...). Silvicultor o payés?
- Disminuye el volumen y aumenta la densidad energética de la biomasa
- Al obtener sólidos (biochar) o líquidos (biooil) fácilmente transportables se puede desacoplar i temporizar el tratamiento de la Biomasa de su utilización
- Materia primera(biooil) para obtener productos químicos valiosos (Biorefineria)

La BIOMASA FORESTAL como fuente de materia primera y energía

- Siglo XX .Montseny/Sant Celoni.
 - Carbonera. Carbón vegetal (energía) i alquitrán (materia primera)
 - Derivados Forestales (materia primera)
- **Siglo XXI. Red de reservas de la biosfera. Pirolisis**
 - Biochar: energía (pellet +) i sumidero de CO₂
 - Biooil (petróleo “Beaujolais”): energía térmica y/o eléctrica
 - Biooil mejorado (“upgrading”): biorefineria, biocombustibles de segunda generación.
 - Nanociencias y Nanotecnologías (NyN).