

II CONGRESO
LATINOAMERICANO

Bio refinerías

Material es y Energía

4, 5 y 6 de mayo de 2009. Concepción, Chile.

Abstracts book

www.biorrefierias.cl

Organiza:




Patrocina:



Auspicia:





Unidad de Desarrollo Tecnológico UDT
www.udt.cl
www.biorrefinerias.cl



Conferencistas

Aplicaciones Industriales de los Taninos Vegetales

Eduardo Cassel

Laboratório de Operações Unitárias – Faculdade de Engenharia – PUCRS, Ipiranga, 6681
– Prédio 30 – Bloco F – Sala 208, Porto Alegre – Brasil, cassel@pucrs.br

Los productos naturales son materias primas muy importantes para las diferentes industrias, debido a que presentan en su composición un gran número de principios activos entre los que se encuentran los taninos vegetales. Por esta razón los objetivos principales de este estudio son la búsqueda de nuevas fuentes de taninos económicamente viables, el desarrollo de nuevos procesos productivos y la introducción de nuevas tecnologías en la producción de taninos específicos para nuevas aplicaciones.

El Proyecto Aplicaciones Industriales de los Taninos Vegetales ha desarrollado investigaciones aplicadas a los taninos vegetales mediante la interacción de 05 centros de investigación, 09 universidades y 04 empresas, que representan a 11 países iberoamericanos. Los resultados de 03 años de trabajo de este proyecto están publicados en dos libros: Aplicaciones Industriales de los Taninos Vegetales: productos y procesos (2007) y Aplicaciones Industriales de los Taninos Vegetales: desarrollo y análisis de productos (2008).

Los estudios sobre taninos vegetales están organizados en 05 temas principales: nuevas fuentes de taninos vegetales con interés industrial, desarrollo de procesos industriales e introducción de nuevas tecnologías, aplicaciones de los taninos en la industria de cueros, nuevas aplicaciones de los taninos vegetales y análisis químico de los taninos vegetales. Cada tema involucra más de un grupo de investigación y el objetivo final es definir una cadena productiva que permita el desarrollo de nuevas tecnologías en países iberoamericanos.

Entre los resultados obtenidos en los tres primeros años de acción del proyecto, dentro de cada uno de los temas presentados previamente, se pueden destacar:

- Nuevas fuentes: obtención de taninos de residuos maderables del bosque boliviano; obtención de extractos purificados de valonea con potencial para el curtido de cueros; utilización del líquido residual del procesamiento del coco verde (*Cocos nucifera*); introducción de arbustivas nativas productoras de taninos como forma de evitar deterioro de la Región del Bajío – México;
- Desarrollo industrial: evaluación de agentes entrecruzantes alternativos al formaldehído en la producción de resinas termocondensables en base a taninos; influencia de la incorporación de aditivos al solvente en la extracción de taninos de corteza de pinus (*Pinus pinaster*), estudio de la morfología de los taninos de tara, acacia y pinus por MEV, estudio de procesos extractivos aplicados a obtención selección de una metodología adecuada para la extracción de taninos a partir de plantas medicinales de interés farmacológico; Extracción fraccionada de taninos condensados de subproductos de *Pinus pinaster* y *Sambucus nigra* L.;
- Aplicaciones de los taninos en la industria de cueros: extracción, concentración y curtido de pieles con el extracto tánico obtenido de semillas de uvas; comparación entre los extractos de taninos de tara, mimosa y pino como recurtientes.
- Nuevas aplicaciones de los taninos vegetales: actividad insecticida - acaricida de los taninos vegetales; utilización tanatos de tara como anticorrosivos; uso de los taninos en fertilizantes como agente de quelación de micronutrientes y elementos secundarios; usos de extractos polifenólicos de corteza de *Pinus radiata* D. como base de la fabricación de adhesivos termocondensables;
- Análisis químico de los taninos vegetales: ensayo interlaboratorial de taninos en un extracto vegetal.

Biofuels as part of future biorefineries - Concepts under European conditions

Franziska Müller-Langer a,*; Arne Gröngröft a, Martin Kaltschmitt a, b
 a DBFZ – German Biomass Research Centre gGmbH, Torgauer Straße 116, D-04347 Leipzig, Germany,
 b IUE – Institute of Environmental Technology and Energy Economics, Hamburg University of Technology, Eißendorfer Straße 40, D-71073 Hamburg
 *Author for correspondence: Phone: +49-341 2434-423, Fax: +49-341 2434-133, e-mail: franziska.mueller-langer@dbfz.de

Most of the biomass processing sectors, such as biofuel, pulp and paper, sugar, starch and chemical industry, are striving for a more efficient utilisation of their feedstock. The goal is to turn all biomass fractions and byproducts into value added products such as biofuels, bulk or fine chemicals, food, fodder and materials or to use them for heat or electricity provision. Based on the different nature of biological feedstocks and the multitude of possible conversion pathways, there are many of these integrated concepts for biomass usage, called biorefineries.

The term “biorefinery” relates to a concept of biomass utilisation rather than to a specific process. It sums up all of the biomass conversion processes, where fuels, chemicals, material and/or other products are manufactured at the same plant. In the development of future biorefinery concepts, two basic approaches can be distinguished: the “bottom up” approach, where existing technologies and plants are optimised and improved to produce more high value products and the “top down” approach, where new pathways of biomass conversion are developed theoretically and are implemented in new plants. The more practical approach is the “bottom up” approach, because it can be realised with less economic risks by supplementing existing plants with new technology. Apart of the two approaches of concept development, biorefinery concepts may be categorised by the following characteristics: (i) product orientation: Most of the existing biomass processing sectors are working on improving their processes to become biorefinery as they produce a larger variety of side products. The most important sectors are the pulp and paper, sugar, starch, biofuel and chemical industries. (ii) process orientation: The biorefinery concepts may further be distinguished by the process technology for the conversion steps such as biological, chemical, thermo-chemical, thermal or physical conversion and hybrids thereof. (iii) feedstock orientation: Finally, a distinction by the types of feedstock can be made for lignocellulose, sugar, starch and oil containing bio-mass fractions.

Purpose of this work is to summarise the state-of-the-art of major biorefinery concepts, highlight the impact of biofuel production and indicate perspectives for further technological development of those. An overview of biorefinery concepts, currently implemented or at an advanced stage of development will be presented. The focus will lie upon concepts for European feedstock.

Biogas Technology for the Energetic Utilization of Biomass, By-Products and Waste

Dr.-Ing. Stephan Kabasci, Fraunhofer-Institute for Environmental, Safety, and Energy Technology UMSICHT, Oberhausen, Germany; stephan.kabasci@umsicht.fraunhofer.de

Biogas is a mixture of methane (50 - 65 %) and carbon dioxide. It is the final product of anaerobic digestion processes of organic matter which is being produced by anaerobic bacterial populations. A lot of different source materials can be used for biogas production. Generally suitable are wet (> 40 % water content) organic materials with small lignocellulosic fractions. Among them are agricultural materials like liquid manure, dung or feed residues as well as by-products or wastes from food processing like stillage, pomace, whey, residues from meat or vegetable processing,

grease trap contents and sludges. Finally, municipal waste, predominately separately collected organic waste. An additional source for biogas is waste water with organic contents of more than ca. 2 g COD/L, which can be found e. g. in food processing, vineries or sugar production.

Prior to energetic utilization biogas has to be purified, because of its contaminant content. Biogas cleaning at least comprises of drying and hydrogen sulfide removal. After that the gas mixture can be used in internal combustion engines, micro gas turbines or furnaces for the production of heat and electricity. If carbon dioxide is additionally being removed from the gas (biogas upgrading), the resulting methane can be used as a substitute for natural gas, i. e. it can be used as a fuel for CNG-vehicles or it can be fed into the natural gas grid. In Europe, standard processes for biogas cleaning and upgrading have been developed. More than 50 biogas plants producing substitute natural gas are already in operation, mainly in Sweden, Germany, Switzerland and Austria.

From an ecological point of view, biogas production is an effective means to reduce climate gas emissions, especially if applied to organic waste, which would otherwise be dumped. In this case CO₂-credits are created mainly from the avoided methane emissions emerging from landfills. In the transport sector biogas is a very efficient biofuel, regarding its productivity in fuel equivalents per hectare.

The economics of biogas projects are governed by different factors depending on the type of raw material to be used and the revenues for the production of energy. Using municipal organic waste e. g. means, that complex pretreatment steps for the removal of plastics, metals and minerals must be installed. Using agricultural products results in a less complex biogas plant, but on the other hand requires payments for the source materials.

Biogas production has got a huge potential to play a major role in future sustainable energy supply systems because different storable fuels (renewable resources) or organic wastes can be converted to valuable energy. Biogas plants can be operated weather independent for base load energy supply and they can be seen as state-of-the-art technology in Europe. Because of the low energetic density of the source materials, biogas should be used in decentralized power plants. Biogas feeding into the gas grid is a promising new option opening the doors for centralized energetic utilization. Local and regional concepts should be used to fulfill (inter-)national renewable energy and greenhouse gas reduction goals.

Bioplastics - Products from Renewable Resources

Dipl.-Ing. Carmen Michels, Fraunhofer-Institute for Environmental, Safety, and Energy Technology UMSICHT, Oberhausen, Germany; carmen.michels@umsicht.fraunhofer.de

The total global production of plastics grew 2007 to 260 million tonnes with upward trend. In Latin America 4.0 % (10.4 million tonnes) thereof are produced. Most of these plastics are based on fossil resources. Since these will run short in future and become more expensive, alternatives are demanded.

Plastics based on renewable resources – bioplastics – can make valuable contributions to reducing the CO₂ emissions and to becoming independent from imported fossil raw materials. Bioplastics have to face up to competition against conventional plastics. They must fulfil the required properties, be sold with comparable prices and be available in reproducible quality.

Often bioplastics are used in short-lived products, e. g. packaging or carrier bags. Other fields of application can presently be seen in catering, e. g. cutlery or cups, agriculture, e. g. mulch films or plant pots, and medical technology. For these products biodegradability is an important material property, since it safes working steps or avoids environmental pollution by plastic waste.

For the substitution of technical plastics, e. g. in automotive or electronics applications, bioplastics

that are not biodegradable have to be developed. For these applications the use of renewable resources is more important. The properties of these bioplastics have to fulfil strong requirements, e. g. durability, corrosion or heat resistance.

Presently, first applications are being tested in the automotive industry. For example the Japanese company Mazda is involved in a project using a biobased alternative to polypropylene (PP) for car interiors. The new bioplastic is made of 88 % polylactide acid (PLA) and 12 % petroleum-based polymers. According to Mazda the new material has improved surface quality and does not only have three times the impact strength and 25 % higher heat resistance than conventional bioplastics, but additionally is even stiffer than PP. Therefore, Mazda believes that this new product can be used to substitute PP with thinner part designs using less material.

BioPlastics - Next generation polymer materials for reducing carbon and environmental footprint

Dan Graiver and Ramani Narayan (narayan@msu.edu)
 Department of Chemical Engineering & Materials Science
 Michigan State University, East Lansing MI 48824 USA

Bioplastics from renewable resources offer the intrinsic value proposition of a carbon neutral footprint and in complete harmony with the natural biological carbon cycle. This presentation explains the fundamental principles on which this is based. To be classified as "bio" or biobased, the bioplastic or bioproduct must be organic and contain recently fixed (new) carbon from annually renewable resources. Identification and quantification of bio (biobased) content is based on the radioactive C-14 signature associated with (new) bio carbon and is measured as the percent weight of bio carbon to the total organic carbon present in the product. This approach has been codified in ASTM standard D6866, and forms the basis of U.S. Federal law mandating the procurement of biobased products. This presentation explains the principles of this test method, and provides examples of the experimental and theoretical calculations.

Using biocarbon content analysis, one can calculate the intrinsic material carbon footprint reductions achieved. Process carbon footprint is determined using LCA methodology based on (ASTM D7075, ISO 14040). The presentation will illustrate this using PLA (poly (lactic acid)) and starch foam products as examples.

Biobased and biodegradability are not the same -- not all biobased products are biodegradable, and not all biodegradable products are biobased. Complete biodegradability in conjunction with disposal systems like composting, anaerobic digestors provides an ecologically sound end-of-life option by ensuring complete removal of the product from the environment through the microbial food chain. However it is very important to ensure that any degraded fragments generated are completely consumed by the microorganisms within a short time in the specified disposal environment, otherwise there are serious environmental and health consequences.

1. Ramani Narayan, Biobased & Biodegradable Polymer Materials: Rationale, Drivers, and Technology Exemplars; ACS (an American Chemical Society publication) Symposium Ser. 939, Chapter 18, pg 282, 2006; Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry) (2005), 46(1), 319-320

Biorefinery - A production system for the future A success story for a medium enterprise

Eckhard Weidner
 Fraunhofer UMSICHT - Environmental, Safety and Energy Technology Oberhausen,
 Germany Eckhard.weidner@umsicht.fraunhofer.de

For the usage of biomass for generating energy, chemicals and goods for our daily life and comfort, two basic concepts are being discussed:

Platform chemicals (mostly small molecules obtained by thermochemical treatment of biomass), are used as so called building blocks, providing a versatile basis for a multitude of different products. This approach typically requires facilities with high throughput, as economy of scale effects are an important boundary condition for economic success.

Biorefineries with smaller capacities may become economically feasible if a highly integrated use of biomass is realized. An example from a farm near Oberhausen will be presented, which illustrates that and how a successful company has been in operation for more than 10 years. Manure from pig breeding is used as a starting material for a biogas plant which sells electricity. The co-generated heat is used for climatization purposes and for generating advanced materials from biomass. Meanwhile more than 250,000 m³/a of packaging materials are produced from maize starch. Maize starch is also used for generating "Playmais" which is a biodegradable tool for kids of over 3 years of age. Further examples for biobased materials will be presented in the lecture.

As both the oil price and the prices for biomass are highly fluctuating, biorefinery concepts have to find answers to highly dynamic markets. Research is the basis for flexible and versatile technologies and fast development times for new products, providing a product portfolio of biorefineries that can easily be adapted to changing boundary conditions.

Biorefinery Opportunities for the Pulp Industry

Herbert Sixta, Department of Forest Products Technology, Chemical Pulping and Wood Refinery, TKK, Espoo, FI-02015, Finland, herbert.sixta@tkk.fi

The recent decision of the European Commission and the European Member States to agree on a binding target to reach a 20% share of renewable energy sources (RES) in the total energy output of the European Union by 2020 should, however, be seen as an opportunity for the pulp and paper industry rather than a threat since it has the infrastructure in place for biomass sourcing as well as the assets and locations on which to build the future production of bio-energy and chemicals. The strong position of the pulp and paper industry to support the European Union in reaching the RES targets has to be utilized to develop a new business model that will create value by allowing mills to convert non-pulp constituents of the raw material to value-added products. Chemical pulping serves as the most suitable basis for translating the wood-refinery concept into practice. Following the principle of resource efficiency, it is advisable to preserve cellulose either as a fibre network for paper production or as biopolymer for the manufacture of pure cellulose for subsequent conversion to textile fibres and valuable chemicals for the food and pharmaceutical industry.

Nearly 25% of the wood yield loss during paper pulp kraft cooking comprises carbohydrates which are burned together with the degraded lignin in a conventional recovery boiler. The partial removal of this carbohydrate fraction in different ways gives access to a sugar-rich feed stock which can be converted into ethanol or building block chemicals while preserving paper pulp properties. In addition to the fermentation of the six-carbon sugars into ethanol, other routes of conversion to chemicals and bio fuels are being pursued. Furanic compounds produced by catalyzed conversion of monosugars can be regarded as key intermediates, likewise for the production of polyester and hydrocarbons. Pentoses in oligomeric form are discussed as food additives with prebiotic properties and pentoses in monomeric form are converted into either xylitol, an anticariogenic sweetener. The principal pathways of isolation and conversion to high-value products are highlighted by the preliminary results of our studies.

Adopting the biorefinery concept into practice was, amongst others, the reason for the survival of

some acid sulfite pulp mills. A short presentation of selected acid sulfite pulp mills demonstrates the possibilities of improving the overall economy of pulp production by converting non-cellulosic wood polymers into high-value added products.

Efecto de los plastificantes citratos en las propiedades térmicas y reológicas de ácido Poliláctico

Juan D. Sierra, María Noriega, Silvio Ospina y Elkin Cardona, Instituto de Capacitación e Investigación del Plástico y del Caucho (ICIPC), Medellín, Colombia

La principal motivación para la realización de la presente investigación, radica en el interés de explorar la utilización de citratos para conferir una mayor flexibilidad de uno de los polímeros biodegradables más promisorio, el ácido Poliláctico PLA. Como una primera etapa de este proyecto de investigación se evalúa el efecto que tiene los plastificantes citratos en las propiedades térmicas y viscoelásticas del ácido Poliláctico PLA. Como es de esperarse la transición vítrea disminuye con la adición de citratos, demostrando la efectividad de los citratos como plastificante del PLA. Se observó que la disminución en la transición vítrea con el incremento de citratos puede modelarse de manera exponencial, de una manera mejor a la correlación de Gordon-Taylor tradicionalmente utilizada para correlacionar el cambio en la transición vítrea en mezclas poliméricas. La viscoelasticidad del PLA se afecta considerablemente por la presencia de los plastificantes citratos. La disminución en la viscosidad a cero velocidad de cizalladura y en el índice de pseudoplasticidad se pueden correlacionar con el contenido de plastificante usando una función exponencial.

High integrative, CO₂ negative, high efficient power generation from ash rich biomass coupled with production of algae based bio oils as well as black earth avoiding effluents at Hainhaus/Odenwald using the BtVB process

A. Hornung, A. Apfelbacher, S. Sagi
European Bioenergy Research Institute, Aston University Birmingham, B4 7ET

Pyrolysis of non-woody biomass and the application of its products have been far more complicated compared to the pyrolysis of woody biomass. A new type of pyrolysis is the intermediate pyrolysis, operating between the reactions conditions of slow and fast pyrolysis offering much different product qualities. The intermediate pyrolysis offers reaction conditions preventing formation of high molecular tars and offering dry and brittle chars suitable for different applications like fertilisation or combustion. An advantage of this type of processing is the non milling character and the applicability of larger size feedstock, which offers the opportunity to separate easily the char from the vapours and to reach a coupled gasifier with low ash feed independent of the ash content of the feed before pyrolysis.

Aston University recently applied for a new patent for the BtVB process – Biothermal Valorisation of (ash rich) Biomass, that is able to process all kinds of biomass and biogenic residues, highly flexible for different feed sizes and moisture contents. The BtVB process is coupling residues and effluents of a biogas unit to a thermal line consisting of a pyroformer (pyrolysis reactor) and gasifier as well as an algae production to generate new feedstock. Finally the minerals present in the charcoal from pyrolysis, is used for carbon sequestration and refertilisation of soils. The CO₂ negative (by sequestration of char) and high integrated approach at a small to medium scale for power generation, from ash rich biomass with high electric power output and integrated fertilizer recycling, is a “first” in the global market. Also important to note is that this concept does not require the adaption of biomass based intermediates i.e. pyrolysis oil, gases and char, slag, effluents or biogenic residues to existing refinery concepts because it integrates all those in a new holistic approach via the coupling of pyroformer to a Güssing type gasifier.

The pyrolysis vapours with no filtration or condensation pass directly to a gasifier for gasification. The pyrolysis char, rich in ash is used in a different ways, and the gasified gases are used to power a gas or dual fuel engine. The ash remains in the char, which can be used as such for fertilization or even combustion. If the remaining pyrolysis char is used to fertilize fields, which produces something commonly known as “Black Earth”, a high added value based on the fertilizer content and the carbon sequestered can be achieved. This utilization of char is the only way to convert CO₂ via plants to stable carbon and furthermore, to remove it from the atmosphere. Alternatively the char can even be used for combustion in biomass power plants. A very efficient fertilizer cycle can be achieved by introducing algae cultivation into the process and using lignin rich residues from biogas processes. The fertilizer as well as the heat and the CO₂ required are delivered by the different process stages (biogas, gasifier, engines) and thereby cutting the costs of algae production. Based on this knowledge Aston University and the Odenwald district in Germany will realise a 10 MW power plant based on energy grass, residue wood and algae with combined production of biochar for application.

Processes and Products in Wood-Based Biorefineries

Dietrich Meier

vTI-Institute of Wood Technology and Wood Biology, Hamburg, Germany,
e-mail: dietrich.meier@vti.bund.de

In general, biorefineries are facilities that integrate biomass conversion processes and equipment to produce fuels, power, and chemicals from biomass. The biorefinery concept is analogous to today's petroleum refineries, which produce multiple fuels and products from petroleum. By producing multiple products, a wood-based biorefinery can take advantage of the differences in wood components and intermediates and maximize the value derived from the biomass feedstock.

Existing pulping plants are already vivid examples of a biorefinery. They fulfill most the objectives of a typical biorefinery concept: it produces a high value product (pulp) while generating electricity and process heat for its own use. However, the selected wood species for pulping are limited to mainly softwood (pine, spruce) and eucalyptus as representative of a hardwood. To broaden the palette of usable wood, new basic concepts are under investigation and discussion:

(1) Organosolv pulping of beech and poplar wood (any other hardwood is also possible) to obtain preferably clean fractions of the three wood constituents cellulose, hemicelluloses and lignin with subsequent processing to chemical feedstocks or platform chemicals. This concept allows for the simultaneous utilization of all three fractions.

(2) Thermochemical conversion of any wood or even bark into a bio-crude oil (BCO) via pyrolysis technologies, preferably fast pyrolysis technologies. The BCO contains multiple valuable components, which can be used in chemical or food industry comprising aldehydes, organic acids, phenols, anhydrosugars and even oligomeric lignin moieties.

The opportunities of the two biorefinery concepts will be presented and discussed.

Upgrading of biogas to biomethane - basics, technical solutions and examples

Dipl.-Ing. Christoph Zimmermann
UTECH GmbH, Bremen, Alemania

The presentation gives an overview of the basics of biogas-production and biogas-qualities, the different systems and various steps of purification and upgrading and the connection to the

public grid. The fundamental basics are combined with actual examples of existing plants and an economic evaluation.

Key Words:

Biogasproduction; gas-qualities; purification; upgrading; methane-losses, connection to gas-grid; economic aspects





Expositores

Análisis cinético de la generación de metano en base a desechos orgánicos generados por la industria cervecera artesanal

J. E. Gontupil¹, C. A. Ulloa² y G. G. Merino¹

¹Facultad de Ingeniería Agrícola; ²Centro de Ciencias Ambientales EULA- Chile.
Universidad de Concepción

La industria agroalimentaria artesanal soporta altos costos energéticos y además debe tomar medidas relativas a la disposición de los residuos de proceso, de carácter orgánico. Esto conduce a la necesaria integración en la solución de ambos problemas mediante alternativas de aprovechamiento energético a sus residuos orgánicos.

En el caso de la industria cervecera artesanal existen distintas etapas del proceso, que generan residuos orgánicos y que requieren aportes energéticos bajo la forma de calor. Así, se perfila la posibilidad de generar energía a partir de estos desechos al tiempo que se minimiza la generación de éstos. Esto puede ser llevado a cabo generando gas metano mediante descomposición anaeróbica.

El diseño de los procesos de digestión anaeróbica a pequeña escala se basa normalmente en criterios empíricos sin considerar rigurosamente aspectos fundamentales del proceso entre ellos la dinámica de la población presente en el reactor, la cual se manifiesta a través de la cinética del proceso anaerobio.

Se desarrolló un modelo cinético para la biometanización de residuos procedentes de una cervecería artesanal de la región del Bio-Bio, y se analizó el efecto de la temperatura y de la concentración de sólidos totales en la generación de metano.

Objetivos

Realizar análisis cinético de la degradación anaeróbica de residuos orgánicos de una cervecería artesanal determinando la influencia de los parámetros considerados más relevantes: temperatura y concentración de sólidos suspendidos totales

Metodología

Los estudios se llevaron a cabo en el Laboratorio de Termofluidos, Facultad de Ingeniería Agrícola, Universidad de Concepción, utilizando un digestor anaerobio de tipo batch, con contenidos de sólidos totales de 3, 6 y 10% y a temperaturas de digestión de 20, 30 y 40°C. Como sustrato se utilizaron los desechos orgánicos vegetales de la cervecería y como inóculo líquido ruminal. En cada experimento se midió el volumen de metano generado así como el contenido de SV y ST a distintos tiempos de reacción. Finalmente se aplicó un modelo cinético del tipo "sustrato limitante" para el ajuste de los datos de generación de gas y degradación de la materia orgánica.

Resultados y Conclusiones

En la digestión anaerobia de residuos provenientes de la industria cervecera la temperatura afecta la velocidad inicial de generación de metano la cual es mayor a medida que aumenta la temperatura de digestión. A su vez, ésta presenta su valor más alto para una concentración del 6% y el más bajo para una carga del 10% de sólidos totales lo que indicaría una probable inhibición a altas concentraciones de sólidos totales. El tiempo requerido para lograr la generación máxima de metano a partir del material biodegradable está entre las 48 y 72 horas para todas las condiciones estudiadas.

El modelo cinético fue validado comparando los valores teóricos obtenidos con los valores experimentales medidos de metano generado en distintas condiciones experimentales. Al respecto se observa un adecuado grado de ajuste, concluyéndose que este tipo de modelo (sustrato limitante) puede ser usado para predecir la generación de metano para los desechos de cervecería bajo las condiciones estudiadas.

Análisis computacional de las reacciones de gasificación: biomasa vs carbón mineral

Álvaro Felipe Silva Villalobos,^a Verónica Jiménez Curihual,^b Ljubisa R. Radovica,^c

^aDepartamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile

^bDepartamento de Química Orgánica, Universidad de Concepción, Chile

^cDepartment of Energy and Mineral Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA

La gasificación o combustión de biomasa es un proceso industrial importante para aprovechar, por ejemplo, desechos de aserraderos o de plantas de celulosa. Interesa su comparación respecto a la gasificación de carbón mineral, cuyas características son mucho más conocidas. En este trabajo teórico se analizan moléculas representativas de biomasa y carbón, con el objetivo de empezar a formular mecanismos detallados de las reacciones de adsorción del reactivo (O_2) en los sitios activos y de desorción de productos (CO_2 y/o CO).

El análisis de las reacciones es realizado sobre bordes de láminas de grafeno debidamente acotadas. Éstas se distinguen en dos tipos: una representando la 'molécula' típica del producto carbonizado de biomasa, cuya diferencia respecto al carbón se supone ser la presencia de oxígeno en el sistema aromático y cercano al sitio activo; la segunda corresponde al carbón, que en igualdad de condiciones de pirólisis contiene menos oxígeno y está presente en grupos funcionales. Radovic y Bockrath [1] proponen dos tipos de sitios activos para los bordes de grafeno: tipo carbeno en terminaciones 'zigzag' y tipo carbino en terminaciones 'armchair'.

Se dispone de los programas ChemOffice® y Gaussian® para definir las estructuras iniciales, de transición y finales de las moléculas representativas de biomasa y carbón. Usando la teoría del funcional de la densidad (B3LYP/6-31G(d)), se realizó la optimización y se calcularon las propiedades termoquímicas de cada molécula representativa. Se siguió con la búsqueda de estados de transición que unen los reactivos con los productos para cada una de las etapas del proceso. En la tabla 1 se resumen algunos de los resultados.

Tabla 1

Barreras energéticas y constantes cinéticas (298 K y 1 atm) para la adsorción de oxígeno y desorción de CO_2 en sitios zigzag.

Estructura	Etapas	ΔG (kcal/mol)	k (s^{-1})
Biomasa	Adsorción	-9,10	$2,9 \cdot 10^{19}$
	Desorción	13,0	$1,8 \cdot 10^3$
Carbón	Adsorción	-20,5	$6,3 \cdot 10^{27}$

Al suponer la existencia de sitios 'zigzag' y sitios 'armchair', la adsorción de O_2 en los sitios activos no presenta una barrera energética, lo que concuerda con los datos experimentales al constatar que la adsorción es muy exotérmica y ocurre a alta velocidad. En presencia de oxígeno adyacente al sitio activo (en biomasa) disminuye tanto la exotermicidad como la constante cinética de adsorción. Por otra parte, Las entalpías de reacción estándar que generan dióxido de carbono son más exotérmicas que aquellas que liberan monóxido de carbono, tal como se esperaba.

En la desorción de CO_2 en biomasa ocurre una ruptura simultánea de los dos enlaces de carbono en el estado de transición. Para carbón, en cambio, se encontraron dos caminos posibles en la desorción de CO_2 : uno donde se rompen simultáneamente los enlaces del carbono unido a la estructura principal y otro en que primero se rompe un solo enlace del carbón, que tiene menor energía y por lo tanto es el más probable.

En las moléculas con sitio 'armchair' se encontraron estados de transición para la adsorción y

la desorción. En la adsorción, se encontró un mecanismo donde la molécula de oxígeno entra paralela al sitio activo y luego se disocia, tanto en la biomasa como en el carbón. Se hallaron dos mecanismos para la desorción de CO, una en la cual primero se rompe el enlace carbono-carbono del sitio y otro en el que se separa sólo una molécula de CO.

Agradecimientos. Este estudio, siendo parte de la memoria de título de AFSV (Ingeniería Civil Química), ha sido co-financiado por el proyecto del Centro de Excelencia de Ciencia y Tecnología de UDT-UdeC PFB-27 y el proyecto Fondecyt No. 1080334.

I. Radovic, L.R. and B. Bockrath, On the Chemical Nature of Graphene Edges: Origin of Stability and Potential for Magnetism in Carbon Materials. J Amer Chem Soc, 2005. 127: pp 5917-5927.

Análisis experimental de sistemas de combustión y gasificación de pellets a escala residencial

O. Farías, A. Devenin, C. Rodríguez
Depto. Ingeniería Mecánica, Universidad de Concepción.

Se presenta un conjunto de experiencias realizadas en el Laboratorio de Combustión de la Universidad de Concepción, tendientes a caracterizar alternativas de calefacción residencial, desde el punto de vista de rendimiento térmico y emisiones gaseosas, basadas en uso de pellets. En primer término, se evalúan y comparan dos estufas automáticas, de procedencia china e italiana, cuyo consumo térmico varía entre 8 y 10 kW. En una segunda parte, se muestra el avance en diseño y pruebas con gasificadores experimentales cuyo objetivo es caracterizar el gas de síntesis obtenido, validar modelos numéricos y diseñar aplicaciones de tipo residencial de potencia inferior a 30 kW. Los resultados con estufas a pellets muestran que esta tecnología cumple con estándares internacionales de emisiones con rendimientos térmicos superiores a 78% y puede ser una excelente alternativa de reemplazo de estufas a leña convencionales, contribuyendo a la descontaminación en ciudades del centro-sur de Chile. Concerniente a los gasificadores, se han construido prototipos de lecho fijo, con flujo ascendente y descendente, cuyos resultados permitirán validar modelos desarrollados con métodos CFD. Posterior a la validación, se procederá a trabajar en una fase de optimización que permita desarrollar prototipos comerciales.

Biogas production from organic wastes -Mass and energy balances-

Claudia Gallert and Josef Winter
Institute of biology for engineers and biotechnology of wastewater and waste treatment.
University of Karlsruhe, Germany

Solid waste collection and treatment are the major goals of an executable waste management system in industrialized as well as in developing countries. In many European member states, waste separation is installed in order to handle the different waste fractions in an ecological friendly and an economic way. To ensure an optimal treatment process, different regulations and laws must also be installed. The most significant change in waste management was the installation of the European landfill directive (EC 1999) with the consequence, that untreated wastes can not be deposited at a landfill site. Thermal and high-quality mechanical-biological processes are recognised as pre-treatment processes.

Separation of municipal waste into a source-sorted organic fraction (OFMSW or biowaste) is a common practise of waste management in many European countries. In Germany, around 8.45 million tons of OFMSW were collected and treated in 1787 biological treatment plants (composting, anaerobic digestion and mechanical biological treatment). A fraction of OFMSW is biowaste, which can either be composted or digested anaerobically in biogas fermenters. The advantage of the anaerobic digestion process is the production of the renewable energy source

methane. Depending on the moisture content of the organic waste, dry or wet fermentation processes can be used.

In Karlsruhe, a city in Germany with 250000 inhabitants, source separated collection of biowaste (~12000 tons per year) was realised several years ago. The wet fermentation according to the BTA-process is installed at a former landfill site. The separately collected biowaste is unloaded into a housed underground bunker. By a moving floor it is portioned onto a conveyer band and transported via a grinding mill to the hydropulper. Six m³ of grinded biowaste are suspended in 12 m³ of process water (clarified effluent of the anaerobic digester) and disrupted for 0.5 – 1 h. After removal of the floating light weight fraction from the top and the heavy weight mineralic fraction from the bottom, the biowaste suspension is pumped into an interim storage tank where residual fine sand is removed by circulating the suspension through a hydrocyclone. The sand-free biowaste suspension is then pumped into the methane reactor (total volume 1350 m³). At 37 °C, the biowaste suspension is digested anaerobically (HRT of 6 days). The reactor contented is intensively mixed with compressed biogas through six bottom inlet valves. The digested suspension is withdrawn and separated into process water and particulate residues in a centrifuge.

The particulate residues are composted together with structured material for several weeks. The biogas is burned together with sanitary landfill gas in a high-temperature-furnance to generate steam and electricity in a steam engine. The off-heat is used to temperate the reactor and to supply heat to a nearby settlement. This integrated energy concept (combined use of landfill- and biogas) enables the city of Karlsruhe to produce 3 Mio KWh electricity per year.

Biomass torrefaction: a technical evaluation

Rodrigo Navia¹ & Raida Jirjis²

¹Department of Chemical Engineering, University of La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile (rnavia@ufro.cl).

²Department of Energy & Technology, Swedish University of Agricultural Sciences, Box 7032, 75007 Uppsala, Sweden (raida.jirjis@et.slu.se)

The use of raw biomass as fuel encounter several problems, such as a high bulk volume, low energy density, high moisture content (10% even after drying) and biological attack. Besides, the difficulty to grind biomass in fine particles makes it an expensive fuel to transport.

There are nowadays three main approaches to deal with and partially solve these difficulties: The production of densified pellets, biomass torrefaction and mild pyrolysis.

Three zones may be distinguished in weight loss curves of wood: Hemicelluloses, the most reactive compounds, decompose at temperatures in the range of 225-325°C, cellulose at 305-375°C and lignin gradually over the temperature range of 250–500°C. The decomposition of hemicellulose in the relatively low temperature range of 225–300°C is known as torrefaction.

Torrefaction produces a solid uniform product with low moisture content and a high energy density compared to fresh biomass. The solid product i.e. roasted or torrefied wood, may be attractive in the future as a renewable fuel with increased energy density (compared to raw wood) for gasification and/or co-combustion processes. Pre-treating biomass through torrefaction can increase the energy density, hydrophobic nature and grindability properties of biomass. Torrefied biomass typically contains 70% of its original mass and 90% of the energy content. During torrefaction, biomass loses relatively more oxygen and hydrogen compared to carbon. Subsequently, the calorific value of the product increases. Due to the dehydration reactions during biomass torrefaction, the moisture uptake of torrefied biomass is very limited, varying from 1% to 6%. In addition, non-polar unsaturated structures are formed which makes the torrefied biomass hydrophobic. The torrefied biomass also becomes more porous with a volumetric density of 180–300 kg/m³, depending on the initial biomass density and torrefaction conditions. Due to loose in mechanical strength, the torrefied material becomes easier to grind or pulverise. Torrefaction

Expositores

technology is not yet commercially available and pilot plant processes have shown that heat exchange area may be a limiting factor, while feed biomass moisture content should be also limited, depending on torrefaction mass flow rate output.

Acknowledgements: This work was partially funded by the Chilean FONDEF project D07I1096.

Biomethane and biohydrogen -production and utilization

Rasi, S*, Tähti, H., Pakarinen, O. & Rintala, J.
University of Jyväskylä, Department of Biological and Environmental Science
P.O.Box 35, FI-40014 University of Jyväskylä, Finland. saija.rasi@jyu.fi

Demand of renewable vehicle fuels is increasing with growing concern about climate change, air quality and energy dependency. Biologically produced methane and hydrogen are interesting opportunities as the energy production and consumption could be located in same area. Biogas is produced in different environments, e.g., in landfills, waste water treatment plants and biowaste digesters during anaerobic degradation of organic material. For heat and electricity production there is a wide range of technologies available for biogas utilization. Interest in the use of biomethane and biohydrogen as vehicle fuel and in fuel cells has also increased and upgraded biogas (biomethane) is increasingly used both in large and small scale units. Biogas is considered a carbon dioxide-neutral biofuel and if used as vehicle fuel, emit lower amounts of nitrogen oxide, hydrocarbon and carbon monoxide emissions than petrol or diesel engines.

Biogas produced from conventional biogas plants contains usually from 50 to 60 % methane and about 40 % carbon dioxide. One of the intermediate products in the process is hydrogen, which is in conventional anaerobic digestion process consumed by e.g. methanogens. Biogas contains also hydrogen sulphide and other sulphide compounds and sometimes small amounts of siloxanes, ammonia and halogenated compounds. If biogas is produced in two phase process both hydrogen and methane can be produced. First phase is thus optimised for hydrogen and VFA production, and in the second stage VFAs are further degraded into methane. Methane production from organic materials is more studied while hydrogen production has been studied less.

When biogas is used for energy production, hydrogen sulphide and halogenated compounds, found commonly in biogases, can cause e.g. corrosion to engines. Depending on the gas utilisation application a high methane and/or hydrogen concentration often is required, i.e. the raw biogas has to be upgraded so no compounds harmful to engines go through combustion. Also the engine manufacturers has set the minimum limits for methane content to ensure the engine performance. The amount of technologies for gas upgrading and amount of gas vehicle models has increased rapidly in recent years and the knowledge of biomethane usage as vehicle fuel has grown as well. Still, biomethane use remains scarce and more research is needed for biohydrogen production and utilization.

The most common biogas upgrading method is absorption to water. Water scrubbing is a commonly used method of upgrading biogas, as carbon dioxide and hydrogen sulphide are more soluble in water than methane. Also impurities like ammonia and sulphur dioxide have been removed by using water scrubbing.

Caracterización y alternativas de utilización de ceniza generada en calderas de biomasa forestal

Arcadio G Ulloa M., Juan Carlos Carrasco M. (UDT)
Hernán Ruiz (Papeles Norske Skog Bio Bio),

Marcos Monsálvez L. (Forestal y Papelera Concepción), Andrés Camaño M. (ARAUCO)
Emilio Uribe C. (Corma), Aníbal Pacheco O. (Inforsa)

Chile tiene un gran potencial para la generación de energía termoeléctrica basada en recursos de biomasa forestales, con una disponibilidad proyectada de 45 millones de m³ para el 2021. Cada tonelada de corteza alimentada a una caldera generadora, se produce del orden de un 6% en peso de ceniza respecto a la carga de corteza alimentada. Por este motivo, el manejo de cenizas lleva asociado costos significativos, que van desde 10-50 USD por tonelada de ceniza, los que corresponden a mano de obra, transporte, movimiento de maquinaria pesada, ocupación de terrenos, etc. En este contexto la Unidad de Desarrollo Tecnológico de la Universidad de Concepción ha desarrollado una serie de proyectos con empresas del sector forestal como Norske Skog Bio Bio, Papeles Inforsa, Papeles Concepción, ARAUCO y Corma desde el año 2004 a la fecha, en el tema cenizas de caldera de biomasa forestal.

Los estudios han tenido como propósito realizar una caracterización de las cenizas y el desarrollar alternativas técnicas, económicas y legalmente factibles para el uso productivo y comercial de las cenizas generadas por calderas de biomasa del sector forestal. Con este propósito se hace una clasificación de cenizas en dos tipos, las cenizas de fondo, que corresponde principalmente a material inorgánico y las cenizas de volantes, con contenido de carbón del orden del 20%-50%. A su vez a cada ceniza se le realiza análisis de inorgánicos, carbón, distribución de tamaño, mediciones de poder calorífico y propiedades físicas como densidad aparente suelta seca, densidad real seca, % de absorción, etc.

A la fecha se puede destacar que ensayos realizados en el Laboratorio de Hormigones de la Universidad de Concepción, y ensayos de laboratorio y pilotos realizados en la empresa Prefabricados de Hormigón GRAU, validan el uso de cenizas de fondo como reemplazo de parte de los áridos ocupados en la fabricación de productos hormigón, como solerillas, apoyos y soleras. También ha quedado establecido que es posible la incorporar cenizas de fondo en la fabricación de carpetas asfálticas de tráfico medio. Ensayos realizados en la empresa PROFUND y en DICTUC, con el propósito de establecer la aplicación de las cenizas de fondo y volantes como estabilizador de caminos forestales, mostraron un CBR inferior a los mínimos requeridos para este propósito (CBR < 80%).

Respecto a la aplicación de cenizas como mejorador de suelos forestales y/o agrícolas, análisis muestran que las cenizas no representan una fuente de nutrientes significativa (P, K, N) y los altos contenidos de carbono presentes en las cenizas volantes no son un aporte real de carbón al suelo ya que este carbón es difícilmente degradable. Por último, se ha establecido que es factible y recomendable utilizar parte de las cenizas volantes como combustible alternativo, lo anterior, debido al alto contenido de carbono (50%-20%) que contiene este tipo de cenizas.

Cooperative catalytic effect between Rh/ZrO₂ and Rh/γ-Al₂O₃ in dry reforming of methane: modulation of Rh's oxidation state by Rh/ZrO₂ during the reaction

C. Fernández^{1*}, A. Karelovic¹, R. Jimenez¹, X. García¹, P. Eloy², P. Ruiz² and A. Gordon¹

¹Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile.

²Unité de catalyse et chimie des matériaux divisés, Université catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium.

Rh/γ-Al₂O₃ catalyst for dry reforming of methane deactivates due to interaction between Rh₂O₃ and alumina. This paper shows that when Rh is supported over Zr-grafted γ-Al₂O₃, or if Rh/ZrO₂ is mechanically mixed with Rh/γ-Al₂O₃, Zirconia formed on alumina surface allows for phase cooperation, modulating the oxidation state necessary for high activity. It is suggested that this cooperation could be realized via migration of hydrogen (or oxygen) species.

Expositores

Grafting of γ - Al_2O_3 was obtained with Zirconium (IV) n-propoxide; Rh (1wt.%) catalysts were prepared by impregnation of $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ and mechanical mixtures of Rh/ Al_2O_3 and Rh/ ZrO_2 were prepared. The reactions were carried at 600°C in a flowing $\text{CH}_4/\text{CO}_2/\text{He}$ mixture; effluents were analyzed online by GC-TCD. Catalysts were subjected to TPR assays and analyzed by XRD and XPS.

A maximum in the activity was obtained for the 75%Rh/ Al_2O_3 -25%Rh/ ZrO_2 mechanical mixture. Characterization of samples suggest that the high activity observed may be explained by a catalytic cooperation effect between Rh/ γ - Al_2O_3 and Rh/ ZrO_2 phases probably via hydrogen or oxygen migration to, or from the Rh/ γ - Al_2O_3 phase, respectively. This cooperative effect would also explain the high activity of the grafted sample Rh/ $\text{Zr-}\gamma$ - Al_2O_3 . It is suggested that thanks to the cooperative effect of ZrO_2 , the catalyst works under an optimal oxidation state of the Rh, which does not coincide with full reduction.

Desarrollo de herramientas químicas y biológicas para la valorización del glicerol, subproducto de biodiesel: Producción del monómero 1,3-propanodiol

Ignacio Eberhardt * Sebastián Antuña *, Miguel D'Angelo *, Alejandro Beccaria # Sergio Guerrero #, Alberto Iglesias #, Raúl Comelli *

*: INCAPE, FIQ-UNL, CONICET

#: Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, UNL

La valorización del glicerol, subproducto de la producción de biodiesel, interesa debido a su creciente obtención asociada a la demanda de biocombustibles y por provenir de materias primas renovables, lo cual permite un desarrollo medioambiental sostenible. En el marco de un proyecto conjunto, grupos especializados en catálisis y biología, estudian estrategias tecnológicas para el uso del glicerol en la producción de compuestos de aplicación industrial de alto valor agregado, específicamente 1,3-propanodiol y dihidroxiacetona. El planteo experimental incluye la obtención y diseño de herramientas moleculares para optimizar los procesos de transformación del glicerol, utilizando tanto catalizadores químicos como microorganismos y enzimas específicas. Se evalúa la eficacia de catalizadores y su modificación incorporando especies como platino y tungsteno, entre otros. El desarrollo de estrategias biológicas incluye la optimización del crecimiento de microorganismos específicos y el clonado molecular de genes, estrategias de uso de microorganismos salvajes y también de ingeniería genética para potenciar la eficiencia bioproductiva. Se analiza la factibilidad de desarrollar protocolos con el uso de herramientas mixtas (químicas y biológicas) o de estrategias diferentes según el destino del producto.

El glicerol es un importante intermediario en la síntesis química de un gran número de compuestos utilizados en la industria que, a través de diferentes procesos catalíticos y/o biológicos puede ser transformado en productos con valor agregado. Las estrategias de síntesis, utilizando catalizadores o caminos biológicos, presentan ventajas y desventajas y es necesario explorar experimentalmente para obtener herramientas bioquímico/moleculares que permitan optimizar la obtención de productos de interés. Actualmente, la principal vía de síntesis del 1,3-propanodiol es la biológica, utilizando diversas enterobacterias y clostridios. Sin embargo, también se ha reportado una técnica de hidroxilación selectiva que involucra tres etapas: acetalización, tosilación y detosilación. En 2008 se ha reportado la producción de 1,3-propanodiol por hidrogenólisis de glicerol, utilizando $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$, catalizador selectivo que permite trabajar en condiciones de reacción menos severas. La reacción de hidrogenólisis del glicerol consiste en reemplazar un grupo hidroxilo por un hidrógeno, con formación de agua, obteniéndose también como productos de reacción 1,2-propanodiol (o propilenglicol) y n-propanol. La búsqueda de procesos catalíticos para obtener 1,3-propanodiol resulta interesante, siendo importante trabajar sobre la selectividad del catalizador.

El proceso de hidrogenólisis del glicerol se lleva a cabo en fase líquida y utiliza catalizadores del

tipo metálico, reportándose como aptos Ni Raney, cromita de cobre, entre otros. En este marco se estudió la transformación del glicerol sobre catalizadores comerciales de Ni Raney y cromita de cobre, a temperaturas entre 95 y 200°C, presiones entre 2,0 y 8,5 atm, conduciendo la operación en forma discontinua y semicontinua. Al utilizar Ni Raney, el consumo de hidrógeno no fue significativo. La cromita de cobre es activa para la producción de propanodiol. Para la operación semicontinua, al aumentar la temperatura de reacción de 180 a 200°C, la conversión aumenta 2,9 y 4,7 veces a 4 y 8 horas de operación, respectivamente. Al favorecer la agitación, aumentan conversión y selectividad. Actualmente se está evaluando el comportamiento de catalizadores Pt/WO₃/ZrO₂.

Desarrollo de un reactor molecular para la generación de gas a partir de biomasa. Resultados

Misael Gutiérrez Dauré, Sergio Gutiérrez Dauré, Manuel Rodríguez Rojas.
Facultad de Ciencias Forestales, Universidad De Chile.

El estudio se enmarca bajo el proyecto FONDEF D0411083, con el objeto de desarrollar en Chile reactores moleculares para generar gas pobre y gas de síntesis, incorporando innovaciones tecnológicas que simplifiquen su operación.

El equipo diseñado y construido en Chile es del tipo de corriente paralela, distinguiéndose el reactor propiamente tal y los componentes adicionales conformados por filtros varios y enfriador. El equipo permite generar gas pobre con una potencia equivalente de 100 HP, pudiendo ser empleado directamente en hogares de caldera, alimentado un motor a combustión interna ya sea a explosión o diesel para generar energía mecánica y eléctrica.

Como combustible utiliza biomasa residual de pino radiata procedente de procesos de transformación de la madera, ensayándose tres diferentes volúmenes unitarios de combustible.

En el proyecto se han introducido innovaciones en el procedimiento de encendido de combustible, adaptado a las dificultades de ignición del pino radiata, en el empleo de un sistema hidráulico con bomba única para el movimiento del agua, modificaciones de construcción para reducir la temperatura de salida del gas y adaptación de un control del consumo de gas de acuerdo a la demanda, en su conjunto constituyen aspectos técnicos relevantes introducidos en el equipo.

Por otra parte, avances en la evaluación técnica, hasta el momento han entregado resultados exitosos, comprobándose un muy buen acercamiento entre el volumen real de gas generado en la experimentación y el volumen teórico planteado en el cálculo. La producción de gas fue de 180 m³/hora con un consumo de combustible de 0,70 m³/hora (sólido).

En relación a la temperatura lograda en la zona de oxidación, fluctúa entre los 950°C -1.100°C y una temperatura de salida de los gases de 280°C, muy por debajo de lo usualmente conocido, beneficiando el dimensionado de filtros y enfriador.

El proyecto incluye un plan de negocios para la comercialización de gasificadores, llevado a cabo en la Región del Maule. Para esto se identificó y caracterizó el mercado objetivo tomando como muestra empresas de la industria de transformación de la madera y áreas rurales sin abastecimiento eléctrico. El mercado objetivo encontrado corresponde a 65 empresas de las cuales un 65% presenta alta prioridad de comercialización. En las áreas rurales no se encontraron situaciones que reúnan las condiciones adecuadas para considerar que el gasógeno sea una solución energética. La extensión de la utilización de gasificadores a otras regiones, está sujeta a la disponibilidad de biomasa.

Los aspectos que requieren una especial atención en estos equipos, es la preparación del combustible, incluido su dimensionamiento y contenido de humedad apropiado, así como su

Expositores

mantención y medidas precautorias para evitar posibles explosiones.

El proyecto se encuentra en su etapa de transferencia tecnológica, cumpliendo el rol del negocio productivo la empresa metal-mecánica ENERCOM donde se fabricó el gasificador.

Finalmente, como un escalonamiento técnico del equipo descrito, se pretende generar syngas para incursionar en la generación de biocombustibles.

Efecto de la concentración de dióxido de carbono disuelto en la fermentación alcohólica

Roberto Gallardo, Juan Carlos Gentina y Germán Aroca
Escuela de Ingeniería Bioquímica, Pontificia Universidad Católica de Valparaíso

Sin dudas el tema energético es hoy una de las preocupaciones a nivel mundial. El carácter finito de las reservas de petróleo, la variabilidad de los precios de los combustibles y la acumulación de gases de efecto invernadero en la atmósfera han presionado para que entre otras alternativas, resurja el interés en la producción de etanol, basada en la utilización de recursos renovables abundantes. En este contexto se requieren mejoras en todo el proceso que signifiquen aumentos en su productividad y rendimientos por sobre el estado del arte actual.

Si bien para el caso de la fermentación alcohólica se ha establecido nítidamente el efecto negativo que causa la inhibición por etanol, no existe suficiente información relativa a otros productos metabólicos como es el dióxido de carbono.

En base a estos antecedentes, el objetivo de este trabajo fue el estudio del efecto que ejerce la concentración de dióxido de carbono disuelto sobre parámetros cinéticos de la fermentación alcohólica, utilizando la levadura *Saccharomyces cerevisiae* ATCC 4126 en un sistema de cultivo continuo en la modalidad de quimiostato simple.

Las experiencias se realizaron en un biorreactor de 2 litros equipado con control de temperatura y pH, agitación mecánica variable y conexiones para entrada y salida de gases, nutrientes y caldo fermentado. La alimentación y descarga continua del biorreactor se realizó mediante bombas peristálticas. El volumen de trabajo fue 1 litro y las condiciones de operación fueron 35°C, pH 4,2, agitación de 200 rpm y velocidad de dilución de 0,2 h⁻¹.

Teniendo en consideración que teóricamente la máxima concentración de CO₂ disuelto que puede existir en cultivos no aireados realizados a presión atmosférica es aquella en equilibrio con 1 atmósfera de CO₂ gaseoso presente en el espacio de cabeza del biorreactor, el estudio se centró en evaluar los efectos que provoca el disminuir la concentración de este compuesto por debajo de este valor, lo cual se realizó mediante la alimentación de distintos flujos de nitrógeno al biorreactor para 2 medios de cultivo (50 y 100 g l⁻¹ de glucosa).

Los resultados obtenidos señalan que al disminuir la concentración de CO₂ disuelto se obtuvo un aumento en el consumo de glucosa y en la concentración celular y de etanol en aproximadamente 15, 30 y 20 % respectivamente para el medio de 50 g l⁻¹ de glucosa y en un 20, 15 y 15 % respectivamente para el medio de alimentación de 100 g l⁻¹. Los rendimientos de glucosa en células y en etanol se mantuvieron constantes al igual que la productividad específica de etanol, lo que indica que la concentración de dióxido de carbono disuelto no ejerce influencia sobre los requerimientos de mantención celular.

Los resultados obtenidos permiten concluir que existe una significativa inhibición del metabolismo celular en un cultivo continuo no aireado y concuerdan con lo reportado en literatura, que indican que un posible mecanismo de inhibición del metabolismo por CO₂ disuelto es la alteración de la membrana plasmática a través del efecto de "anestesia", lo cual afectaría negativamente el transporte de glucosa al interior de la célula.

Efecto del pretratamiento hidrolítico sobre la deslignificación con ácido acético en *Pinus radiata* D. Don

Cecilia Fuentealba, Alex Berg

Unidad de desarrollo Tecnológico de la Universidad de Concepción

La madera ha sido siempre considerada como una fuente de materias primas para producir una gran gama de productos estrechamente relacionados con la vida diaria, tales como, madera aserrada, tableros, energía, fibras para papel y en un bajo porcentaje algunos derivados de celulosa. Sin embargo, el potencial de la madera está lejos de ser alcanzado. Por ejemplo, la industria de la celulosa utiliza no más de un 40% del total de madera que ingresa a su proceso, el resto se quema tanto para recuperar reactivos como con fines energéticos. De lo anterior, el uso integral de la madera se hace un concepto cada vez más atractivo, con la salvedad que aquellos nuevos productos generados partir de la madera puedan competir, favorablemente, con aquellos que derivan del petróleo.

En este contexto, la separación individual de los componentes principales de la madera, celulosa, lignina y hemicelulosas es una alternativa interesante, si se quiere por ejemplo, obtener celulosa de alta pureza para producir derivados de celulosa, lignina para la fabricación de resinas y biomateriales; y carbohidratos disueltos para procesos de transformación biotecnológica, por ejemplo, ácido láctico o bioetanol.

En el presente trabajo, se estudió el efecto de la pre-extracción hidrolítica de azúcares en astillas de pino radiata sobre el proceso posterior de deslignificación y blanqueo. Se evaluaron diferentes tratamientos de pre-extracción utilizando agua a temperaturas de 140, 160, 170, 180 y 200°C y ácido sulfúrico a tres concentraciones 0,2; 0,4 y 0,8% y temperaturas de 120, 140, 150, 160 y 180°C. La deslignificación fue realizada en medio acético a una concentración del 87% durante dos horas, después de alcanzar una temperatura de 180°C. La etapa de blanqueo se llevó a cabo con ácido nítrico en medio acético a reflujo por 1 hora. Un completo análisis de la composición de azúcares fue realizado sobre la fase líquida obtenida del pretratamiento, para cuantificar y evaluar la mejor alternativa. La deslignificación fue evaluada de acuerdo al rendimiento de la pulpa y el número de Kappa, y finalmente la etapa de blanqueo, a través de la determinación del rendimiento de la pulpa y la alfa celulosa.

Los resultados mostraron que el efecto del ácido sulfúrico no permitió una extracción de azúcares significativamente mayor comparada con el agua a los niveles de temperatura estudiados. El mejor tratamiento se obtuvo utilizando agua a 180 °C por una hora, extrayendo aproximadamente un 13,8% de los azúcares presentes en la madera. Respecto a la deslignificación, se observó que el nivel de temperatura de pretratamiento afectó más a la deslignificación que el solvente utilizado. A medida que aumentó la temperatura del pretratamiento, el proceso de deslignificación fue menos eficaz. Al parecer, existe evidencia de que los pretratamientos hidrolíticos favorecieron reacciones de condensación en la lignina, disminuyendo su capacidad selectiva de remover la lignina desde la estructura química de la madera. Respecto al contenido de alfa celulosa, se observa una disminución importante de la celulosa de alto peso molecular al incrementar la temperatura, siendo más marcado este efecto, con el incremento de la concentración de ácido.

A partir de los resultados, se observa que el pretratamiento, principalmente, con agua, o bien con ácido sulfúrico a baja concentración, es selectivo en la extracción de azúcares, sin embargo, su efecto es negativo sobre la acción deslignificante (ácido acético a 180 °C) y finalmente, no se logra una calidad de pulpa deseable, reflejado en el contenido de alfa celulosa de la pulpa blanqueada.

Enfoque cromatográfico aplicado al pretratamiento biológico de lignocelulosas con miras a la obtención de bioetanol

Alejandro García¹, Sari Hyvärinen², René Carmona³, María Elena Lienqueo⁴ y Oriana Salazar⁴

¹ Vicerrectoría de Investigación y Desarrollo, Universidad de Chile, agarcia@uchile.cl

² Laboratoriet för teknisk kemi och reaktionsteknik, Åbo Akademi University, Turku, Finlandia.

³ Departamento de Ingeniería de la Madera, Facultad de Ciencias Forestales, Universidad de Chile.

⁴ Centro de Ingeniería Bioquímica y Biotecnología, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile.

El objetivo de este trabajo fue estudiar el efecto de la aplicación de un pretratamiento biológico, basado en la bioaumentación de 2 residuos lignocelulósicos de importancia en Chile con cepas correspondientes a hongos de pudrición blanca, como estrategia en la obtención de bioetanol de segunda generación, determinándose la disponibilidad real y potencial de azúcares reductores y precursores de la síntesis de bioetanol. Para ello se utilizaron pinchips de Lenga (*Nothofagus pumilio*) y rastrojos de cosecha de trigo (*Triticum aestivum*). La humedad de las muestras del material fue ajustada a un 80% sobre base seca para posteriormente ser autoclavadas a 121°C por 15 minutos. El material fue inoculado con cepas (117, 168, 190 y 162) previamente crecidas en granos de trigo y mantenido a 25°C durante 4 semanas. El diseño experimental correspondió a un modelo factorial completamente aleatorizado que incluía 3 repeticiones y un control definido por material sin inocular. Las muestras remanentes fueron congeladas, liofilizadas, molidas y sometidas a un proceso de extracción en dispositivo ASE con una mezcla acetona-agua 9 : 1. Una fracción de las muestras fue sometida a un proceso de metanólisis a objeto de fraccionar la hemicelulosa remanente y determinar la disponibilidad potencial de azúcares. La determinación del tipo y concentración de monómeros se realizó mediante cromatografía de gases, usando soluciones Standard.

Los resultados indicaron la presencia de azúcares en concentraciones dependientes del tipo de material y la cepa de hongo utilizada durante su pretratamiento. En cuanto a disponibilidad instantánea de monómeros, en el caso de la Lenga, se detectaron interesantes concentraciones de arabinosa y manosa no existiendo diferencias significativas entre muestras testigos y bioaumentadas. Se observó un consumo aparente de glucosa para todas las cepas a excepción de la N° 117 que indujo su liberación con un consecuente aumento en su disponibilidad. En el caso de los residuos de trigo, los perfiles de azúcares fueron más heterogéneos, observándose en todos los casos una liberación de glucosa.

En cuanto a disponibilidad potencial de monómeros, los residuos de Lenga contienen altas concentraciones de xilosa en tanto que en la paja de trigo, se observó además, elevados contenidos de glucosa.

La bioaumentación de los residuos utilizados determinó una modificación del perfil de monómeros de las muestras con lo cual se sugiere su utilización como opción de pretratamiento al incrementar su disponibilidad. El efecto de su aplicación fue más marcado en el caso de la paja de trigo en comparación con los residuos de Lenga.

Estimation of Fermentation Growth Rate Based on Measurable Parameter

Lokman A. Abdulkareem¹, Abdulkahar. M. AL-JAMALL²

¹ Department of Chemical and Environmental Engineering University of Nottingham
University Park
Nottingham, NG7 2RD

United Kingdom

E-mail: enxlaa@nottingham.ac.uk Tel: 00447935593556

² Chemical Department, College of Engineering, Tikrit University,
Tikrit city, Iraq.

Tel.: 009647701868170

Email: abdukhahar73@yahoo.com

The understanding and study of any process requires a mathematical representation or model of the process. The model is usually based on the prior physical or subjective knowledge about the process itself, and the engineering laws. Mathematical models for fermentation processes that have been developed in recent year's shows some complication. The growth and metabolism of *sacchomyces cervisia* (baker's yeast) have been investigated by many workers; some of the more significant of these include studies of varying glucose concentration oxygen availability, type of sugar fermented microbubble dispersion to increase oxygen transfer and using date syrup as a substrate.

The present work was designed to determine those variables of the fermentation batch process, as which are very difficult to measures by estimating the on-line measurements such as temperature and acidity pH.

A 12-liter pilot-scale(BIOSTAT® U50, B. Braun Company, Germany) was used to obtain the data. A mathematical model of the batch fermentation process (Biomass concentration, Substrate concentration, Product concentration, pH and Temperature) was developed.

The temporal variables of the batch fermentation process using baker's yeast were presented by a set of simultaneous first order differential and algebraic equations. The variables included (biomass, substrate and product concentration and environmental variables temperature and acidity pH). These equations formed the basis of the continuous and discrete mathematical model of the batch fermentation process, which can be used for simulation purposes.

The equations were solved using fourth order Rung-Kutta method and so simulate the batch fermentation process. The accuracy of this model was examined by comparing the simulated results for both cases of continuous and discrete model with that of experimental an acceptable agreement was achieved between them.

The unmeasured variables (biomass, substrate and product concentration) were predicted using the Extended Kalman filter as an estimation technique based on the measured variables (temperature and acidity pH). The estimated results were examined and compared to that of experimental, which proved to be satisfactory. Actual data were obtained from main experimental study at laboratory scale fermenter.The mathematical is consisting of many kinetic parameters some of them have been evaluated and other was taken from other workers. The five mathematical model and experimental data have been presented.

A concentration comparison between the actual data and the simulation of the behaviour of the biomass with variable initial biomass and substrate concentration are shown in Figures 1. The Figure shows the biomass response and the behaviour of the actual biomass compared with that of the simulation for one run.

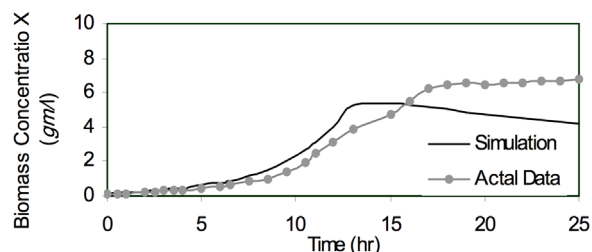


Figure (1) comparison of biomass concentration between actual data and simulation (0.15 gm/l biomass 12 gm/l substrate initial concentration) .

Estudio del efecto del pretratamiento con hongos de pudrición blanca (HPB) sobre madera de lenga (*Nothofagus pumilio* (Poepp. Et Endl.) Krasser) en el rendimiento de azúcares para producir bioetanol

Consuelo Fritz, Alejandro García, Oriana Salazar, María Elena Lienqueo, Ricardo Silva y René Carmona C.

La presencia de lignina en los materiales lignocelulósicos constituye una limitación para la penetración de enzimas celulolíticas capaces de convertir la celulosa a glucosa y finalmente bioetanol a través de su subsiguiente fermentación y destilación. El pretratamiento de sustratos lignocelulósicos usando hongos de pudrición blanca (HPB), se basa en que los HPB son capaces de degradar selectivamente la lignina. Su uso implica menores requerimientos de energía, condiciones de reacción más suaves, mayor hidrólisis de la celulosa y menos reacciones laterales entre otras, lo que evitaría reducciones significativas en el rendimiento de azúcares en etapas posteriores de la producción de etanol. Además, los cambios en la estructura del complejo lignocelulósico provocados por los HPB reducen los requerimientos de energía en el proceso de astillado y mejora el acceso de los químicos, obteniéndose menores tiempos de tratamiento.

El tipo forestal Lenga (*Nothofagus pumilio* (Poepp. et Endl.) Krasser) ocupa una superficie de 3.391.551,8 ha, lo que equivale al 25,3% del total de bosque nativo (CONAF, 2007). El 75,5% de ella se encuentra en la XI y XII regiones (Ramírez, 2001). Estos bosques son considerados sobremaduros, lo que provoca una disminución importante en el rendimiento de madera sana. Se estima que sólo un 1% a 2% de las existencias totales del bosque corresponden a calidad exportable (Schmidt et al., 1992). Este bajo aprovechamiento implica obtener grandes cantidades de desecho, que no se están reutilizando en ningún proceso productivo. El presente estudio se orienta a la producción de bioetanol utilizando estos residuos lignocelulósicos como material inicial.

Para el tratamiento biológico se definieron tiempos de incubación de 30, 45 y 60 días, usando un diseño factorial considerando 5 especies de hongos, con tres repeticiones cada uno. Material sin inocular fue usado como control. Cincuenta gramos secos de astillas de madera fueron colocados en un frasco y ajustado el contenido de humedad a 85%. Este material fue esterilizado y luego inoculado con 1 gramo de granos de trigo previamente infestados con las cepas de hongos y mantenido a 25°C en cámara oscura.

Una preparación comercial de enzimas celulasas fue usada sobre las astillas pretratadas. Una carga enzimática de 25 FPIU por gramo de astillas secas. La enzima fue suspendida en un buffer acetato 0,05 M y pH 5.0. Alícuotas de 1 g fueron analizadas en triplicado. 10 ml de la solución enzima-buffer fueron agregadas a cada tubo de acuerdo a la dosis establecida previamente. Los tubos fueron incubados en un agitador orbital a 50°C y 200 rpm por 48 horas; se incluyeron dos tubos como blancos para la mezcla madera buffer y enzima buffer.

Los azúcares reductores fueron cuantificados por reducción del ácido dinitrosalicílico (DNS) (Miller, 1959), usando un método adaptado a microplacas de 96 pocillos (Salazar et al, 2006).

El pretratamiento produce pérdidas de peso que varían entre 1 y 24% dependiendo de la cepa de hongo y del tiempo de incubación. Los valores observados de azúcares reductores así como los de glucosa son mayores en las muestras pretratadas.

Estudio preliminar sobre la deslignificación fúngica de astillas de álamo utilizando *Fusarium solani*

Petit-Breuilh, Ximena y Vergara-Fernández Alberto
Escuela de Ingeniería Ambiental, Facultad de Ingeniería, Universidad Católica de Temuco. xpetit@uctemuco.cl

El principal reto de utilizar material lignocelulósico para la biorefinería radica en la desintegración eficiente de esta matriz degradando la lignina y liberando las cadenas de celulosa y hemicelulosa.

Tradicionalmente la deslignificación se ha realizado utilizando tecnologías físico químicas, como las mecánicas, alcalinas o ácidas. Sin embargo, en los últimos años la utilización de tecnologías biológicas aparece como una nueva alternativa, y entre ellas se destaca la deslignificación utilizando hongos o enzimas.

Existen distintos tipos de hongos que desintegran la madera, llamados hongos de pudrición. Uno de ellos es el hongo de pudrición blanda el cual es capaz de degradar la lignina. El objetivo del estudio fue determinar el grado de deslignificación obtenido al tratar astillas de álamo en fase líquida, utilizando como agente biológico al hongo *Fusarium solani*. Para ello, fueron realizadas experiencias a escala de laboratorio, en sistemas batch, con y sin nutrientes en solución. Los resultados obtenidos fueron expresados como la degradación de celulosa y lignina en el tiempo, medidos en la fase sólida. Además, se midió la generación de azúcares y fenoles en el tiempo, en la fase líquida.

Los resultados muestran un porcentaje de degradación de lignina de 25% durante los primeros 5 días de operación, cuando se utilizó nutrientes, mientras que en este mismo período no se verificó degradación de lignina cuando no se adicionaron nutrientes. Al mismo tiempo, se observó un 12% de degradación de celulosa. En la fase líquida se verificó la presencia de glucosa producto del rompimiento de las cadenas de celulosa. Además, el hongo fue capaz de eliminar el 50% de los fenoles generados, producto de la deslignificación,

A través de los resultados, es factible concluir que es posible utilizar el hongo *Fusarium solani* para la deslignificación de astillas de álamo, aún cuando esta degradación no es selectiva.

Evaluación técnico económica de ciclos de cogeneración utilizando tecnologías de gasificación de biomasa

Oscar Farías F. y Alejandro Concha A.

El desarrollo económico chileno trae consigo un creciente aumento de la demanda energética. Dada la situación actual de baja disponibilidad de gas natural y elevados precios del petróleo, el uso de biomasa forestal mediante tecnologías de gasificación aparece como una alternativa atractiva desde el punto de vista técnico, económico y ambiental. En efecto, las tendencias mundiales en la generación de energía apuntan hacia la utilización de ciclos combinados con gasificación integrada (IGCC) debido a su mayor rendimiento térmico y menor impacto ambiental con relación a tecnologías convencionales. Por otra parte, el centro-sur de Chile cuenta con residuos forestales comúnmente utilizados en equipos de combustión de bajo rendimiento y altas emisiones de material particulado.

El trabajo muestra un análisis técnico y económico para implementación de plantas de cogeneración de 50 MWe en comparación con alternativas convencionales, bajo diversos escenarios de precios (energéticos y tecnologías). Se describe, además, los esfuerzos desarrollados en la Universidad de Concepción para impulsar la introducción de tecnologías de gasificación en Chile, para lo cual se ha elaborado un plan de tres etapas: 1) desarrollo de capacidades tecnológicas, 2) análisis de la gasificación de biomasa a escala piloto y proyecciones desde el punto de vista económico y social, 3) difusión y transferencia de resultados a los actores relevantes del sector energético.

Factibilidad de la utilización de Lodos de ARAUCO Planta Constitución como mejorador de Suelos

Arcadio Ulloa*, Marco Sandoval**, Carla Pérez*, Juan Carlos Carrasco*, César Huilñir*, Fernando Herrera**, Juan Pablo Arroyo***.

*Unidad de Desarrollo Tecnológico de la Universidad de Concepción

**Facultad de Agronomía de la Universidad de Concepción

*** Arauco Planta Constitución.

El aumento en la producción de celulosa en Chile ha repercutido en el incremento de lodos residuales, los cuales pueden ser transformados y reutilizados. En este trabajo se estudió la factibilidad de utilizar lodos provenientes de ARAUCO Planta Constitución transformándolos en un mejorador de suelos del tipo Alfisol. En el estudio se realizaron análisis de metales pesados en el lodo, variación de nutrientes en distintas mezclas suelo/lodo (25, 50, 75, 100 y 150 t ha⁻¹) y la evaluación de la fitotoxicidad a través del índice de germinación de lechugas. El análisis de metales pesados indicó que el lodo posee, en promedio, concentraciones 145 veces menores, a los máximos permitidos por la norma. El estudio de la mezcla de suelo/lodo indicó que el lodo mejora la concentración de materia orgánica y micronutrientes, mejorando además su índice de germinación. Se concluye que el lodo puede ser reutilizado como mejorador de suelos, siendo la dosis de 50 t/há la más adecuada para su aplicación al suelo estudiado.

Hidrólisis ácida de *Pinus radiata* para la producción de etanol mediante sacarificación y fermentación simultánea

Heriberto Franco,^{a,b} Regis Mendonça,^{a,b} Juanita Freer,^{a,c} Jaime Baeza^{a,c}, Nelson Duran^d

^a Laboratorio de Recursos Renovables, Centro de Biotecnología, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Chile

^b Facultad de Ciencias Forestales, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Chile

^c Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, Casilla 160-C, Chile

La producción de etanol para combustible a partir de biomasa es una opción que ha tomado relevancia en los últimos años debido a los altos precios del petróleo y las proyecciones sobre la drástica disminución de sus reservas en los próximos años. El fraccionamiento de la biomasa mediante métodos físicos, químicos, biológicos y procesos combinados de estos, es fundamental para la liberación en forma monomérica de los carbohidratos y la lignina que la conforman y su posterior utilización en la producción de etanol y otros productos de valor agregado. La hidrólisis con ácido diluido ha sido exitosamente desarrollada para el pretratamiento de materiales lignocelulósicos debido a altas tasas de reacción, disolución de hemicelulosas en los primeros minutos del período de reacción y mejora en la hidrólisis de la celulosa para su posterior sacarificación con enzimas y fermentación con microorganismos. En esta investigación se analizó mediante un diseño central compuesto circunscrito de un diseño factorial y puntos estrellas, conformado por 17 experimentos, la influencia de las variables pH (1,0, 1,75 y 2,5), temperatura de reacción (entre 120 y 170°C) y tiempo a la temperatura de reacción (1 a 60 min) en el contenido residual de carbohidratos y lignina en astillas de *Pinus radiata* D. Don pretratado con H₂SO₄ diluido. Se eligió la muestra que presentaba un mayor contenido de glucosa residual y un mayor contenido de hemicelulosas en el licor de hidrolizado y se aplicó un proceso de sacarificación y fermentación simultánea (SSF) en la cual se utilizó un carga enzimática de 20 FPU de Celluclast (80 FPU/mL) y 40 UI de Novozyme beta glucosidasa (234 UI) por gramo de material seco y para la fermentación se utilizó *Saccharomyces cerevisiae* IR2-9 inmovilizada en una membrana de alginato de calcio. Un rendimiento de etanol de 65 % del teórico (12,3 g/L) fue obtenido para la fermentación del residuo sólido de la hidrólisis y para la fracción líquida del hidrolizado fue obtenida una producción de 22 g/L. La producción de etanol obtenida de las fracciones sólidas y líquidas del pretratamiento fue de 243 L etanol/ton de madera de un máximo teórico de 357 L etanol/ ton de madera, considerando la conversión y fermentación completa de azúcares C₆.

Identification of cellulase enzymes for bioethanol production from lignocellulosic biomass

Alejandra Guerrero, M. Elena Lienqueo and Oriana Salazar
Centre for Biochemical Engineering and Biotechnology, Faculty of Physical and Mathematical Sciences University of Chile. orsalaza@ing.uchile.cl

It is expected that the development of biofuels - bioethanol, biodiesel and biogas - contributes to reduce the petroleum dependence and the greenhouse gas emissions. Conversion of lignocellulosic biomass to ethanol requires basically three steps: pretreatment of the biomass to loosen up the lignin-cellulose fiber entanglement, depolymerization of the structural carbohydrates present in the biomass, (cellulose and hemicellulose), and fermentation of the simple sugars to ethanol.

Today, depolymerization is carried out mostly by the action of enzymatic complexes, called cellulases, containing endoglucanase, exoglucanase and cellobiase activities. These complexes are obtained from microbial sources, such as bacteria and fungi. Low-cost and efficient cellulases are essential for further development of a competitive process for bioethanol production from cellulose. Ideal enzymes should accomplish the catalysis under harsh conditions that result from the presence of chemicals and inhibitors usually released from the pretreatment step. Enzymes should be stable with the temperature and, when the process is carried out in a Simultaneous Saccharification and Fermentation (SSF) configuration, cellulases should be able to overcome the inhibitory effect of the high levels of ethanol produced by the fermentation. In order to contribute to the identification and development of more active and more robust cellulases, we present here the isolation, recombinant expression and genetic improvement of a cellulase from bacterial origin.

Several bacterial isolates were analyzed for the presence of enzymes able to use cellulose substrates. Two enzymes were finally identified. Amino acid sequence alignments of cloned bacterial cellulases showed that both enzymes are endoglucanases, members of the glycosyl hydrolase Family 5 (GH5). Corresponding genes were cloned and expressed as recombinant proteins in *E. coli*. The recombinant, purified endoglucanase showed specific hydrolytic activity at 37 °C on carboxymethylcellulose (CMC) several times higher than a commercial endoglucanase from *Trichoderma*. The enzyme is active between 15 and 50 °C, with optimum between 40 and 50 °C. In order to improve the thermostability of the most promising enzyme, protein engineering experiments were conducted using a directed evolution strategies; as a result, we were able to identify several mutants that compared with the wild type enzyme, are more thermostable and more active under experimental conditions that mimic the chemical environment experienced by the enzymes in the saccharification tank. It is expected that this approach contribute to overcome several of the restrictions exhibited by cellulases generated by experiments where screens have been conducted under conditions which are far from the real conditions of the saccharification reactor.

This work was supported by Domeyko Research Programme and The Vice Presidency of Research and Development of the University of Chile, the National Commission of Scientific and Technological Research (CONICYT) through its Bicentennial Programme CCF05 and the Institute for Cell Dynamics and Biotechnology (ICDB).

Lignocellulosic biomass for the production of platform chemicals - economic and ecological assessment of a biorefinery concept

Martina Haase¹, Magnus Fröhling¹, Jörg Schweinle², Birgit Himmelreich³

¹Institute for Industrial Production, Universität Karlsruhe (TH), Hertzstraße 16, D-76131 Karlsruhe

²Johann Heinrich von Thünen Institut (vTI) Institute of Forest Based Sector Economics, Leuschnerstr. 91, D-21031 Hamburg

³Bayer Technology Services GmbH, D-51368 Leverkusen

Declining fossil resources strengthen research and development for new biomass utilization concepts. In particular industries with a mainly fossil raw material basis, e.g. fuel production, energy as well as chemical industries consider lignocellulosic biomass (e.g. wood, straw) increasingly as raw material. At present, the German chemical industry already uses approximately 10 % renewable raw materials (ca. 2 million t), mainly plant oils, starch and animal fats for the production of e.g. tensides, polymers and fine chemicals. Conversion techniques for lignocellulosic biomass to so called platform chemicals (e.g. glucose, ethanol, lactic acid) are currently developed. The conversion of these biobased platform chemicals to conventional chemical precursors permits the integration into existent crude-oil synthesis routes. Also, new bio-based synthesis routes and products can be developed. Economic and eco-logical assessments of biorefinery concepts at an early stage of process development are an important tool to support the sustainable use of biomass. Furthermore this assessment can serve as a basis for the comparison of different biomass utilization paths for policy decision support.

In this contribution a methodology for the assessment of process chains for biomass utilization is presented. This approach is exemplarily applied to a process chain for a potential industrial-scale realization for the production of fermentable sugars and lignin from wood.

Starting point of the techno-economic and ecological assessment is the definition of a reference scenario, concerning feedstock properties, feedstock provision, plant capacity and load, process steps and the definition of main and by-products. For this reference scenario, the mass and energy flows are modeled along the whole value chain (forest production, wood transport, cooking, separation of components, enzymatic hydrolysis) using a material flow analysis software (Umberto) and a thermodynamic process modeling tool (Aspen Plus). Input data for the models are derived from laboratory experiments as well as literature. Relevant upstream process chains (e.g. electricity supply) are included using the life cycle assessment (LCA) database ecoinvent. The modeled biorefinery with a considered capacity of 400.000 t dry wood per year allows the production of approximately 140.000 t glucose, 62.000 t lignin and 100.000 t hemicellulose sugars. Wood chips of residual wood, collected, harvested and chopped within a radius of 100 km, are delivered to the plant via truck. The cooking of the wood chips is carried out via Organosolv pulping with an ethanol-water solvent. After separating lignin, cellulose and hemicellulose, cellulose is converted via enzymatic hydrolysis to glucose.

Based on the mass and energy flows, an economic and an ecological assessment is carried out for different scenarios. Within the economic analysis, plant investments are estimated and the glucose production costs are determined. For ecological assessment the contributions of different process steps to selected environmental impact categories (e.g. global warming potential, acidification) are determined and compared to potential reference products. Economic analyses show that the concept is economically feasible. The glucose production costs are strongly dependent on the costs for wood supply and the lignin selling price. The ecological assessment indicates that the possible substitution of fossil based aromatic compounds (e.g. phenol) through lignin results in considerable CO₂ emission reductions.

This work is part of the research project "Pilotprojekt Lignocellulose Bioraffinerie", funded by the Federal Ministry of Food, Agriculture and Consumer Protection (BMELV) and attended by the FNR.

Logistic aspects of the energetic use of forest biomass in Chile

Katalin Nora Szarka

Energetic supply conditions and policy in Chile has been going through significant changes in past years, represented by increasing petroleum prices, growing energy consumption and import and uncertain and decreasing supply of fossil sources. These facts resulted that the Chilean energy policy makers have recognized the necessity and urgency to diversify its energetic sources and seeking for new and renewable, locally available alternative sources to partially replace the imported fossil sources, in forms of laws, regulations, national and regional plans, among others. One of the most promising resources in Chile steams from the forestry sector, represented by products and residues of forests and wood-processing industries. Since forest biomass does not have high energy density, its transportation is a critical aspect by the planning of its use. However, geographical distribution of the demand and supply do not occur at the same place, besides their localization is not well known, therefore the logistics of the availability, collection, pre-treatment, transport and storage of forest biomass represent principal burdens of their appropriate conversion and use.

Main goal of this study is therefore to evaluate geographical and quantitative availability of forest biomass and energy consumption, based on which the logistic aspects can be planned. The study has been performed in the Region of Aysén, counting with the highest extension of native trees in Chile, 5 million hectares.

The method to assess the available biomass from the forest industry sector consists of the following steps: a) identification of wood processing industries in the region, b) preparation of questionnaires and interviews c) gathering information of the type of activities, technology used, species and quantity of wood used, amount of generated main products and sub-products, type and amount of residues and their actual uses, and d) calculation of the energetically exploitable wood residues amount from industries. To calculate available biomass in the forests, the assessment includes the followings: a) identification of forest surfaces by types, b) identification of protected areas, c) calculation of density of live trees, d) quantification of dead trees, as results of the forest fires, e) assessment of the sustainable exploitable wood quantity, f) definition of the amount of not used residues, and g) calculation of the energetically exploitable wood amount of the forest areas. For the quantification of the energy consumption, national and regional statistics has been used, and regional distribution of the quantity and type of energy sources has been performed, using ArcView software.

As result, geographical distribution of the quantitative biomass potential and sectoral energy consumption has been prepared and evaluated, supporting in this way an appropriate logistic planning of the sustainable use of forest biomass.

Materials from forest biomass: an opportunity for Chile

Saddys Rodríguez,^a Cecilia Fuentealba,^a Juan Carlos Carrasco,^a Jaime Bravo,^a Álvaro Maldonado,^a Leonardo Olavea and Ljubisa R. Radovic.^{a,b,c}

^aCentro Científico y Tecnológico de Excelencia, Unidad de Desarrollo Tecnológico, Universidad de Concepción, Chile.

^bDepartamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Chile.

^cThe Pennsylvania State University, Department of Energy and Mineral Engineering, University Park, PA 16802, USA.

During the 21st century, society will inevitably witness reduced dominance of the petrochemical industry and of its workhorse, the petroleum refinery. The concept of a 'biorefinery' is an increasingly attractive one, driven by high prices and increasing scarcity of oil, as well as our ever

growing concerns over global warming. Figure 1 illustrates its increasing popularity. A key aspect of its conceptual and practical development is the departure from the traditional embodiment of a refinery: less emphasis on the production of fuels and more on upstream-downstream integration, with a judicious balance between the production of fuels, chemicals and materials. Figure 2 illustrates the flexibility inherent in this concept, which stems in part from the fact – both a potential liability in comparison with petroleum and a greater product development opportunity – that biomass, like coal, is a solid raw material. In contrast to coal, which was the basis of the (carbo)chemical industry of the 19th century, however, biomass utilization in the 21st century must also reflect society's need for high-value-added materials, including 'nanomaterials', as well as cleaner fuels.

Forest biomass can be converted into more useful products by both established and novel thermochemical processes. Combustion and gasification are capable of producing cleaner thermal or electric energy for both internal biorefinery needs and the national or regional grid, by taking advantage of locally available and abundant biomass residues. In the pyrolysis processes, clean liquid and gaseous fuels can be produced, as well as chemical raw materials such as aldehydes, alcohols and esters; and all of these may be further processed into new products or intermediates that feed into established product lines of a petrochemical refinery; the inevitable solid residue (char/coke) is readily transformed into activated carbons, used as general-purpose adsorbents for gas-liquid separation, gas purification and wastewater treatment. In conceptually similar but differently optimized carbonization processes, a range of high-value-added carbon materials can be produced as well. These include products that already have high-volume commercial use (e.g., automotive evaporative emissions canisters), as well as improved batteries, supercapacitors or catalyst supports, all with potentially high market penetration.

Forest biomass can be also transformed by chemical and physical processes. These result in products of separation and purification of its principal components, such as extracts from bark and foliage, sugars and lignin from wood chips, ester cellulose derivatives for non-paper products and superior-quality polymers based on polymer fillers. On the other hand, biochemical processes (e.g., digestion and fermentation) offer great potential for producing biopolymers such as polylactic acids and polyhydroxyalkanoates.

Chile has abundant forest resources (see Table 1), estimated in 2006 to be ca. 3.2 million tons, considering only harvest residues of short-rotation woody crops. In this presentation a broad view of a biorefinery based on this potential will be discussed, with an emphasis on total integration of traditional and novel materials, where we see the biggest growth opportunity.

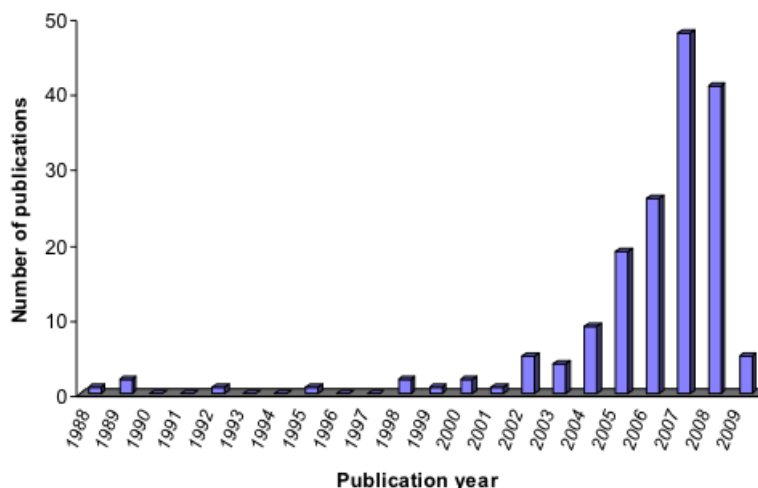


Figure 1. Popularity of biorefineries as measured by the use of the term 'biorefinery' in the title of papers recorded by ISI's Web of Knowledge.

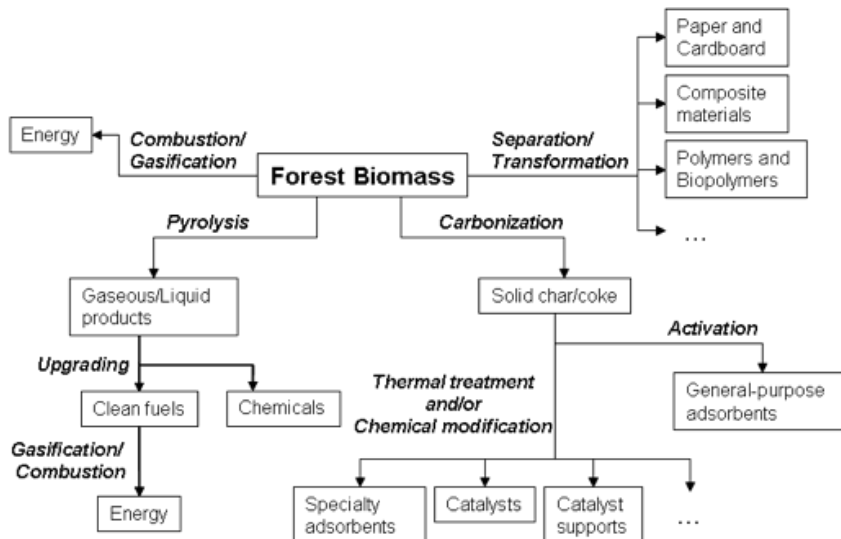


Figure 2. A biorefinery for the 21st century: integrated production of materials, chemicals and fuels.

Table 1. Surface coverage of native forests, forest plantations and mixed forests in Chile.

Type	Surface (ha)
Native forests	13,563,820
Mature forests	5,936,128
Regrowth	3,757,491
Nature-regrowth forests	894,814
Stunted forest	2,975,386
Forest plantations	2,297,489
Mixed forests	86,611

Acknowledgment. This work was supported by CONICYT (Chile), Programa de Financiamiento Basal para Centros Científicos y Tecnológicos de Excelencia, PFB-27.

Modelación y simulación de la producción de Biogás a partir de Residuos Líquidos salmoneros: efecto del tiempo de residencia hidráulico y la temperatura

César Huiliñir C.

La presencia de altas concentraciones de materia orgánica caracteriza el residuo industrial líquido (RIL) producido en la industria procesadora de recursos marinos. Una de las alternativas para el tratamiento y aprovechamiento energético de estos residuos es la generación de biogás mediante el proceso de digestión anaeróbica. Se han desarrollado varias investigaciones experimentales del proceso de digestión anaeróbica, las cuales han sido enfocadas a la reducción de la materia orgánica desde el efluente, con poca exploración en la optimización para obtención de biogás. Así, existe una necesidad de conocer el efecto de algunos parámetros de operación (tiempo de residencia hidráulico, temperatura) sobre la producción de biogás en este tipo de residuos. En este sentido, la modelación y simulación del proceso son una herramienta eficaz

para determinar estos efectos. De esta manera, el presente trabajo estudia la modelación y simulación de la generación de biogás en un reactor de disco rotatorio con biopelícula a partir de RILes salmoneros. Se planteó un modelo dinámico, el cual incluye: un modelo de biopelícula; un modelo cinético de digestión anaeróbica; un modelo físico-químico (pH y transferencia líquido-gas) y un modelo de flujo del reactor. Se estudiaron tiempos de residencia hidráulicos (TRH) entre 0,17 d y 3 d, y Temperaturas (T) entre 15 y 65 °C. Los parámetros fueron obtenidos de la literatura. Como resultado, se obtuvo que la disminución del TRH de 1 a 0,17 d, disminuye un 80 % la producción de biogás, mientras que su incremento (de 1 d a 3 d) sólo aumenta hasta un 12 % la producción. Por otro lado, la disminución de la T desde 35 a 15 °C disminuye en un 64 % la producción de biogás, y el incremento de este parámetro de 35 a 65 °C incrementa su producción hasta un 37 %. Se concluyó que la T° tiene un mayor efecto sobre la producción de biogás. Un TRH = 1 d y una T de 55 °C permite lograr la mayor producción de biogás.

Organosolv cooking as a facile fractionation method for annual plants

Mikkonen Hannu ^{1*}, Oksanen Tarja¹, Alakurtti Sami¹, and Suurnäkki Anna¹
¹VTT Technical research centre of Finland, P.O. Box 1000, 02044 VTT, Finland

Introduction

Annual plants, like reed canary grass, are a potential raw material source for bioethanol production. However, pre-treatments such as steam explosion are required in order to break down the cell wall matrix and thus enhance the enzymatic hydrolysability of the polysaccharides. Most of the traditional pretreatment methods are focused on polysaccharide hydrolysis, leaving the lignin part as residue which is suitable only for combustion. Organosolv process can play important part in overcoming problems which are caused by presence of silicates in annual plants.

Objective

The overall aim of the novel approach is to fractionate lignocelluloses into value added products, such as lignin, hemicellulose and glucose rich fibers.

Methods

Partial removal of lignin is carried out using phosphinic acid catalyst in organic solvents under mild reaction conditions with temperature range between 80- 115 °C in atmospheric pressure. Lignin was isolated and purified from cooking spent liquor by precipitation with water. Thermal properties were characterized by DSC, molar mass distributions by SEC and structure (frequency of various types of hydroxyl groups) by ³¹P NMR techniques, aiming at identifying their suitability as raw materials for value-added applications.

Results

The novel organosolv process (Lignofibre LGF-process) provides a tool to fractionate annual plant material (e.g. reed canary grass) to produce lignin and cellulosic fiber fraction with enhanced hydrolysis rate. Depending on cooking parameters, the method yields fiber at 40 to 70% yield. A lignin hemicellulose-conjugate of molecular weight 12000 g/mol can be isolated and purified from organosolv fibers by extraction with 1M NaOH, yielding cellulose rich fibers with high enzymatic hydrolysis rate. The results indicate that alkali treatment removes enzyme inhibiting components from the fiber, thus making material more suitable for bio-ethanol production.

Conclusions

In addition to ethanol production, LGF-method is potential for fractionating lignocellulose materials to technically useful biopolymers in good overall yield.

Pilot plant for the bioconversion of sugar containing feedstocks

Joachim Venus

Leibniz-Institute for Agricultural Engineering Potsdam-Bornim Dept. Bioengineering
Max-Eyth-Allee 100, D-14469 Potsdam
Fon/Fax: +49(0331)5699-112/-849; e-mail: jvenus@atb-potsdam.de

Renewable resources can be utilized directly, e.g. as energy carriers, as packaging materials, as fibres, for the production of colouring agents or as lubricants. However, they can also be converted biotechnologically by enzymes and microorganisms, giving us access to a multitude of new, biocompatible products and possible uses. Often the economy of bioprocesses is still the problem because in the case of bulk products the price is affected mainly by raw material costs. The production of environmental friendly, climatically sustainable basic chemicals based on renewable raw materials can help to save limited fossil resources and to increase the economic potential of rural areas. The cultivation and utilization of renewable resources for the non-food application become an alternative source of revenue in agriculture and forestry. Even though the manifold potential is used only for a small part today the production and processing of renewable resources will be a growing economic factor in future.

Renewable resources such as grains and green biomass, but also lignocellulosic materials like wood or straw are being used as raw materials for the manufacture of fermentation products. The sugars from several agricultural and forestry feedstocks can be utilized by lactic acid bacteria to produce lactic acid. Lactic acid, its salts and esters have a wide range of potential uses and are extensively used in diverse fields. The goal is to develop a fermentation process based on the substitution of expensive nutrients and supplements by cheaper materials from renewable resources due to their main proportion of the whole process costs.

Besides the basic research projects respecting the screening and characterization of microorganisms, phenotypic optimization, down-stream processing of fermentation products, application and refining of lactic acid, economic assessment of bioconversion processes the scale-up to a technical scale of several processing steps have to be developed for transferable solutions of bioconversion technologies of renewable materials respectively. For that purpose a multifunctional pilot plant was planned and built at the site of ATB to investigate different raw materials and products. The construction of a multifunctional pilot facility for the production of lactic acid from renewable resources consequently fills a gap in the various phases of bioprocess engineering from applied fundamental through application research to the launch of biotechnological processes in practice. First results of the utilization of several feedstocks including their enzymatic pre-treatment for the lactic acid fermentation in a 450-L-bioreactor will be presented. Depending on the further processing of the lactic acid (e.g. for bioplastics) the separation of impurities after fermentation is a major process cost too. Therefore an optimization is necessary to find a balance between the substitution of expensive nutrients and the limitation of interfering or undesirable components of natural raw materials respectively.

Keywords: lactic acid; fermentation; renewables; bioengineering

Producción microbiana de etanol a partir de glicerol residual generado en la elaboración de biodiesel

Marisa Viviana Verdejo Pradenas^a, Christian Arnoldo Vergara Ojeda^{ab}, Robinson Eugenio Betancourt Astete^a, Andrés Eduardo Quiroz Cortez^c, Laura Haydée Azócar Ulloa^{d*}

^a Centro de Tecnología e Innovación en Bioenergía, Universidad de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile.

^b Departamento de Ingeniería Química, Universidad de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile.

^c Departamento de Ciencias Químicas, Universidad de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile.

^d Programa de Doctorado en Ciencias de Recursos Naturales, Universidad de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile.

Contacto Mg-Ing. Laura Azócar*

e-mail: lazocar@ufro.cl, Fono: 56 45 325987 Fax: 56 45 325053

El biodiesel o alquil ésteres de ácidos grasos, es un combustible renovable que contribuye a la diversificación de la matriz energética y aporta cerca de un 80% menos que el diesel al calentamiento global (Fukuda et al. 2001). Existen distintos métodos para producir biodiesel, pero independiente del proceso, glicerol es generado como residuo o subproducto. Según estudios de Karinen and Krause (2006) por cada 9 kg de biodiesel producido se genera cerca de 1 kg de glicerol crudo.

Glicerol puro es utilizado actualmente en la industria cosmética, farmacéutica, alimenticia, y otros. Sin embargo, el refinamiento del glicerol crudo a glicerol de alta pureza requiere un costo elevado (Pachauri y He, 2006). Además, el incremento en la producción de biodiesel se asocia a un incremento en la generación de glicerol, decreciendo su precio y generando problemas ambientales asociados a la disposición del glicerol residual (Sandun et al. 2007).

Investigaciones para dar un valor agregado al glicerol han sido realizadas (Ito et al. 2005; Karinen and Krause 2006; Nakashimada et al. 2002; Sandun et al. 2007). La utilización de microorganismos que degraden el glicerol para transformarlo en compuestos de interés es una alternativa. *Enterobacter aerogenes* HU-101, es una bacteria facultativa que puede utilizar distintas fuentes de carbono para la producción de variados compuestos de interés (Ito et al. 2005). Al utilizar glicerol como sustrato los principales productos son hidrógeno y etanol (Nakashimada et al. 2002). El etanol puede ser utilizado como materia prima en la producción de biodiesel, como suplemento de la gasolina, o directamente como biocombustible. La potencial producción de etanol a partir de glicerol residual, implicaría la revalorización de un subproducto y la diversificación de la matriz energética nacional.

El objetivo del presente trabajo fue evaluar las condiciones a las que *Enterobacter aerogenes* HU- 101 produce etanol, utilizando glicerol residual proveniente del proceso de elaboración del biodiesel.

Para llevar a cabo la investigación se utilizó glicerol puro y glicerol residual de una planta de producción de biodiesel local. *E.aerógenes* fue cultivado aeróbicamente. Los ensayos de fermentación para la producción de etanol tuvieron un tiempo de duración de 48 horas, a una temperatura de 37 oC en un shaker a 150 rpm.

Los resultados muestran un crecimiento exponencial de *E. aerógenes* a concentraciones entre 10 a 40 g/L de glicerol comercial, comenzando la fase estacionaria a las 4 horas de incubación, con una densidad óptica de 1,4 Abs. Las máximas productividades alcanzadas fueron 0,35 g/L*h de etanol a partir de glicerol comercial y 0,28 g/L*h de etanol a partir de glicerol residual. A pesar de las impurezas en el glicerol residual, tal como restos del catalizador químico, se observó sólo una disminución del 20% de la productividad al reemplazar glicerol residual por comercial. Lo anterior indica que *E. aerógenes* es resistente al sustrato. Por lo tanto, se concluye que es factible la producción de etanol a partir de la fermentación de glicerol residual generado de la producción de biodiesel, utilizando *E. aerógenes*.

Referencias

- Fukuda, H., Kondo, A., and Noda, H. (2001). "REVIEW Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils." *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92(5), 405-416.
- Ito, T., Nakashimada, Y., Senba, K., Matsui, T., and Nishio, N. (2005). "Hydrogen and Ethanol Production from Glycerol-Containing Wastes Discharged after Biodiesel Manufacturing Process." *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 100 (3), 260-265.
- Karinen, R., and Krause, A. (2006). "New biocomponents from glycerol." *Applied Catalysis A: General*, 306, 128-133.
- Nakashimada, Y., Rachman, M., Kakizono, T., and Nishio, N. (2002). "Hydrogen production of *Enterobacter aerogenes* altered by extracellular and intracellular redox states." *International Journal of Hydrogen Energy*, 27, 1399 - 1405.
- Sandun, F., Adhikari, S., Kota, K., and Bandi, R. (2007). "Glycerol based automotive fuels from future biorefineries." *Fuel*, 86, 2806-2809.

Promoting effect of Ti or Zr nanoparticles in Rh/SiO₂ supported catalyst for the partial oxidation of methane

A. Karelavic^a, X. García^a, P. Ruiz^b, A. L. Gordon^a

a: Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Concepción, Concepción, Chile

b: Unité de Catalyse et Chimie des Matériaux Divisés, Université Catholique de Louvain, Louvain-la-Neuve, Belgium

The catalytic partial oxidation of methane (POM) is an efficient way of producing synthesis gas with a ratio H₂/CO around 2, which is convenient for methanol production and Fischer-Tropsch syntheses. Noble metal-based catalysts, such as Rh, have a high resistance to carbon deposition but it may have stability problems, especially at high space velocities. The nature of the support plays an important role in maintaining the activity of catalysts and grafting of Ti on SiO₂ leads to very active and stable Rh-supported catalysts in POM. Rh/ZrO₂ also shows high activity attributed to the small size of ZrO₂ particles. The scope of this work is to investigate the effect of the simultaneous grafting of the SiO₂ with Ti and Zr on the stability and activity of the Rh supported catalysts in POM; these catalysts were compared with those with supports obtained by grafting SiO₂ with either Ti or Zr.

Grafting of Ti and/or Zr amounts corresponding to a theoretical monolayer on the SiO₂, was carried by adding solutions of isopropanol and titanium (IV) isopropoxide or zirconium (IV) n-propoxide in n-propanol, over bare SiO₂ or, on already Ti-grafted SiO₂, and then calcined. Rh (1%) was wet-impregnated using (NH₄)₃RhCl₆ as precursor, followed by drying and calcinations. Catalytic assays were performed in a fixed bed reactor and the gaseous feed was a mixture of CH₄ (4 vol. %), O₂ (2 vol. %), diluted in He. The catalyst was reduced 'in-situ' with H₂ before switching to the reacting mixture. Appropriate catalyst particle size and feed flow were experimentally determined to assure the absence of mass transfer limitation affecting the reaction rate. Catalysts and supports were characterized by BET surface area and XRD analysis. TPR-H₂ profiles of the catalysts were carried out and hydrogen consumption was determined with a TCD.

The TPR profiles suggest that the Rh supported on Zr and/or Ti-grafted SiO₂ is easier to reduce. Furthermore, the performance in partial oxidation of methane increases notably when Ti and Zr are added to the SiO₂. The activity and selectivity towards syngas is enhanced in the case of Ti grafting catalysts compared with Zr and Zr-Ti containing samples. It is worth noting that even at very high space velocity, the grafted catalysts can convert methane to syngas approaching the equilibrium.

It was concluded that grafting of Ti and Zr over SiO₂ leads to the formation of titanium and zirconium dioxides nanoparticles over the silica surface. This modified catalytic supports are able to stabilize the Rh, active phase of the catalyst, avoiding its deactivation at conditions of high space velocity. Greater activity and stability of grafted catalysts is attributed to a higher rate of reduction of Rh due to presence of TiO₂ and/or ZrO₂ nanoparticles.

Pyrolysis of residual biomass: Biochar conversion yield and synthesis gas quality

Martina Poppenwimmer¹, Harald Raupenstrauch¹, Robinson Muñoz² & Rodrigo Navia²

¹Chair of Thermal Processing Technology, University of Leoben, Franz-Josef-Strasse 18, 8700 Leoben, Austria (harald.raupenstrauch@unileoben.ac.at).

²Department of Chemical Engineering, University of La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile (rnavia@ufro.cl).

In the present study, four different biomass residues were evaluated for biochar production and synthesis gas quality during pyrolysis: wheat shells, wheat straw, oat shells and oregon

pine residues. Samples were pyrolysed at low temperature (310°C) for two hours in a laboratory muffle under controlled conditions. All the samples showed a biochar conversion yield higher than 50% in mass, being the highest conversion yields of 59%, for wheat straw and oregon pine residues. It was observed that the initial moisture content of the residual biomass samples did not significantly affect the biochar conversion yield, but it seems that a lower volatiles content in the residual biomass samples could enhance biochar conversion yield.

For analysing the pyrolysis behaviour of the aforementioned biomass residues, a differential scanning calorimeter (DSC) in combination with a thermo gravimetric scale (TGS) was used. The residual biomass was pyrolysed in a muffle oven on a scale basket under nitrogen atmosphere and afterwards the produced synthesis gas was mixed with air. In a heat exchanger the gas flow and the combustion air were equalised and burned. For synthesis analyses O₂, CO₂ and CO analysers and a flame ionisation detector were installed. In addition, the calorific value of the synthesis gas was also determined, simultaneously measuring the mass loss of the biomass. For determining the oxygen demand of the volatiles dependent on time, an oxygen mass balance of the DSC was performed. Thereby the oxygen entry is known because of the defined combustion air and the oxygen in the flue gas is measured. The oxygen demand of all volatiles was considered as the difference between these two values. Additionally the calorific value of the synthesis gas was investigated with a calorimeter in order to close the energy balance of the test evaluation and to get a verification of the established results compared with the theoretical ones. With the knowledge of the exact curve progression of calorific value and oxygen demand it is possible to improve the yield of useable heat and minimize emissions und consequently achieve low environment pollution.

Acknowledgements: This work was partially financed by the Chilean FONDEF project D0711096.

Studies in catalyzed hydrothermal degradation processes on sulphur-free Lignin and extractive separation of aromatic SYNTHON`s

Detlef Schmiedl#, Gerd Unkelbach, Jürgen Graf, Rainer Schweppe
Fraunhofer Institute of Chemical Technology, Joseph-von-Fraunhofer-Str. 7, D-76327 Pfinztal, Germany. #) E mail: detlef.schmiedl@ict.fraunhofer.de

Introduction

The depletion of crude oil resources and an increase in greenhouse gas concentration force into utilization of lignocellulosics for the production of building-block chemicals (SYNTHON`s). Only by economical pulping, separation and conversion technologies for biomass (Cellulose, Hemicellulose, Lignin, Tannin), the production of sustainable bio-based materials, fine chemicals, and semi-finished chemical goods will be reasonable. Lignin and Tannin are renewable resources containing aromatic structures having sustainable and economical potential.

Objective of the investigation is the production of aromatic compounds from Lignin containing resources via a multi-stage process (1st extraction of lignin, 2nd catalyzed hydrothermal decomposition in a continuous flow reactor, and 3rd separation of the organic phase from the reactor water).

Methods

Organosolv pulping of beech wood was optimized regarding the Lignin yield. Saw dust has been extracted under different conditions (statistical design of experiments) in a batch reactor. The Lignin was used for catalyzed hydrothermal degradation into phenol derivatives (monomer and oligomer). Subsequently (at const. p=250bars) the effect of process parameters (catalyst, dwell time (τ), Temperature (ϑ)) was investigated. Approx. 40 tests were done, using sodium hydroxide solution or a mixture of NaOH and sodium formate containing 10wt.-% of Lignin. Liquid-liquid extraction of filtered reactor water (pH=3) was performed with solvents differing in Snyder polarity index. The extracts and filter-cakes were characterized regarding the yield of degradation products

(heavy oil/tar) and their composition. A detailed characterisation of the monomer composition (guajacol (G), syringol (S) related; catechol (C), resorcin (R), pyrogallol (P) type; etc.) was done using GC/MSD/FID supported by MSDB, standards and by published data. The types of monomers were summerized into groups. Oligomer degradation products were identified by Infusion MSD Ion Trap (APCI negative) and Py-GC/MSD.

Results

By pulping ($\vartheta=250^{\circ}\text{C}$, $t=90\text{min}$, ethanol=60-65wt.-%) the highest Lignin yield (16wt.-%) was reached.

Base catalyzed (NaOH) cleavage of aryl-aryl-ether bonds (e.g. $\beta\text{-O-4}$) and formation of monomer and oligomer aromatics takes place in the ϑ -range of 250-350 $^{\circ}\text{C}$.

The effect of τ (5; 10 & 15min; $\vartheta=300^{\circ}\text{C}$) led to an oil composition of [G/S/C/oligomer \approx 17/33/6/4]; \approx 16/25/9/47; \approx 14/24/16/43wt.-% of oil] respectively.

The effect of ϑ (250; 300 & 350 $^{\circ}\text{C}$, $\tau=10\text{min}$) resulted in an oil composition of [G/S/C/oligomer \approx 9/24/0.6/65; \approx 16/25/9/47; \approx 23/4/28/41wt.-% of oil] respectively.

At $\vartheta=300^{\circ}\text{C}$, $\tau=10\text{min}$, the highest oil yield (23wt.-%) was achieved, without char particle formation.

A mixture with Sodium formate reduces the oil yield (19-17wt.-%, $\vartheta=300\text{-}350^{\circ}\text{C}$). However, the monomer composition of the heavy oils is different.

Degradation in NaOH solution led to [G/S/C/oligomer \approx 16/31/13/38wt.-% of oil], and under addition of formate to [G/S/C/oligomer \approx 7/0.5/39/50wt.-% of oil]. Yield of water insoluble (pH=3) oligomers (tar) is approx. 40-45wt.-% of Lignin.

Conclusions

The oil/tar composition and yield mainly depend on ϑ & τ , in the case of NaOH as catalyst. Addition of Sodium formate favours the formation of Catechol type monomers.

Sustainable use of biogas as a fuel in Chile

Flores, M.; Jiménez, R.; Berg, A.

Unidad de Desarrollo Tecnológico (UDT)-Universidad de Concepción.

Bidart, C.;

Deutsch-Französisches Institut für Umweltforschung (DFIU)-Universität Karlsruhe (TH). Hertzstrasse 16, 76187 Karlsruhe, Germany.

e-mail: christian.bidart@iip.uni-karlsruhe.de

Chile has a high dependency on primary energy, mainly because its limited fossil resources. As a matter of fact, imported petroleum corresponds to 95% of annual consumption and imported gas is upper than 50% [1].

With a national exploitable potential of 1,000 millions of Nm^3/year [2], biogas from residual biomass could substitute up to 18% current consumption of gasoline in the country, or a percentage equivalent to 25% overall of natural gas consumption [3]. According to this, an ideal scenario for biogenic gas fuel production is being allowed by upgrading to natural gas quality and to feed into the existing distribution grid or to its direct use as a fuel for vehicles.

In the present work and by an analytic approach based on economic-environmental criteria and under transport and supply restrictions, an energy exploitation system for using biogas from residual biomass for Bio-Bio region in the South of Chile has been proposed. The analysis also involves the assessment of existing technology in order to reach the quality requirement of

biogenic fuel in accordance with its final use. The results offer the first approach to a commercial alternative under the local economic framework.

[1] Comisión Nacional de Energía (CNE), Balance de Energía 2007.

[2] Chamy, R.; Vivanco, R. Potencial de Biogás, (CNE/GTZ), 2007.

[3] Bidart, C.; Flores, M.; Gordon, A. Generación y Uso de Gases Biogénicos como. Sustituto de Gas Natural-SNG, Proyecto Fondef D071-1109, 2008.

Transformación termocatalítica de compuestos presentes en el bio-oil

Pamela Ruiz¹, Croswel Aguilar¹, Néstor Escalona^{1*}, Rafael García¹ y Gonzalo Oviedo².

¹Departamento de Físico Química, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad de Concepción, casilla 160C, Concepción (e-mail:nescalona@udec.cl)

²Petrochil S. A. Longitudinal 110 Rengo.

Resumen

La biomasa es una importante fuente de energía y además permite en forma directa o indirecta obtener una gran variedad de productos sólidos, líquidos y gaseosos de alto valor agregado (1). Otra importante característica de la biomasa forestal y de aquella proveniente de residuos agrícolas, cuando son usadas directamente o indirectamente como fuente de combustible, es que permite cerrar el ciclo del dióxido de carbono, sin producir un aumento de la concentración de éste en el ambiente.

La industria conservera de duraznos genera 20000 toneladas de cuescos al año. Mediante pirolisis controlada este residuo lignocelulósico permite obtener carbonizados y mediante un posterior tratamiento de activación con vapor de agua es posible obtener carbón activado. La empresa PETROCHIL S.A. a partir de cuescos de durazno, produce anualmente: alrededor de 1000 toneladas de carbonizado y 100 toneladas de carbón activado, generando además 1100 m³ de residuos líquidos denominado licor piroleñoso o bio-oil.

Se caracterizó una fracción de este bio-oil encontrándose que la composición mayoritaria de la fracción orgánica, corresponde a compuestos de la familia del guaiacol y compuestos similares sustituidos. La fracción orgánica del bio-oil presenta ciertos inconvenientes para ser usado directamente como combustible de alta calidad y eficiencia. La gran concentración de compuestos oxigenados presentes en estas fracciones, hacen que este bio-combustible sea inestable, altamente corrosivo y moderado poder calorífico.

Un proceso que permite un eficiente acondicionamiento de este bio-combustible es la hidroxigenación catalítica (HDO). Esta transformación tiene como objetivo disminuir la concentración de oxígeno y al mismo tiempo abrir los anillos aromáticos e hidrogenar parcial o totalmente estos derivados. De esta manera es posible obtener fracciones orgánicas ricas en hidrocarburos saturados lineales y/o ramificados.

Utilizando catalizadores de Re/soporte (2) se estudio la HDO de guaiacol en un reactor Batch a 5 MPa y 300 °C. En estas condiciones se obtuvieron como productos principales, fenol, catecol y ciclohexano. Se comprobó que los catalizadores de Re/soporte son más activos que los catalizadores clásicos comerciales en base a NiMo/soporte. Por otra parte se demostró que la selectividad Fenol/catecol depende de la temperatura de reacción, método de activación del catalizador y del tipo de soporte.

Agradecimientos: Se agradece a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Concepción y al proyecto semilla UDT-Universidad de Concepción PFB-27

Referencias

- 1.- Song C.C., Hu H.Q., Zhu S.W., Wang G., Chen G.H.; *Energ. Fuel*, 18 (2004) 90.
- 2.- P. Ruiz, R. García, N. Escalona; *Proceeding XXI SICAT*, Málaga, España, (2008)

Uso de líquidos iónicos en el pretratamiento de materiales lignocelulósicos para la producción de bioetanol de segunda generación

V. Cortinez¹, R. Pezoa¹, O. Salazar¹, A. García², R. Carmona³, M.E. Lienqueo¹

¹Centro de Ingeniería Bioquímica y Biotecnología, Instituto de Dinámica Celular y Biotecnología, Departamento de Ingeniería Química y Biotecnología, Universidad de Chile.

²Vicerrectoría de Investigación y Desarrollo, Universidad de Chile

³Departamento de Ingeniería de la Madera; Facultad de Ciencias Forestales, Universidad de Chile. mlienque@ing.uchile.cl

La conversión eficiente de los materiales lignocelulósicos a bioetanol se ha convertido en una prioridad en la investigación de la producción de energías renovables a precios razonables. En este proceso el pretratamiento de materiales lignocelulósicos se considera como la clave de una rápida hidrólisis enzimática de celulosa a glucosa. Existen diferentes tipos de métodos de pretratamiento: biológicos, físicos, químicos y físico-químicos. Lamentablemente, cada uno de estos métodos tiene algunas desventajas tales como: (a) los procesos biológicos tienen un largo tiempo de residencia, (b) los tratamientos físicos tienen un alto costo energético y no eliminan la lignina, (c) los métodos químicos son costosos y suelen ser general inhibidores para las etapas posteriores, (d) los pretratamientos físico-químicos se consideran muy prometedores pero generalmente requieren de altas presiones y/o temperaturas y del uso de catalizadores. En los últimos tiempos se ha encontrado que unos nuevos solventes llamados "líquidos iónicos" (ILs) son capaces de disolver más de un 10% de muestras de celulosa pura. Estos resultados sugieren la posibilidad de utilizar estos nuevos compuestos en el pretratamiento de biomasa lignocelulósica como un solvente de bajo costo, eficiente, ambientalmente amigable y no volátil. En este trabajo hemos estudiado los efectos de la utilización de pretratamiento, de diferentes residuos lignocelulósicos, en base a diferentes líquidos iónicos sobre el nivel de azúcares reductores liberados después de la etapa de sacarificación. La metodología consistió en incubar los materiales lignocelulósicos en el IL. La solución resultante se enfrió a temperatura ambiente para detener la reacción. Luego, el material lignocelulósico se regeneró mediante la adición de agua, recolectándose los flóculos formados. Dichos flóculos fueron lavados y secados. A continuación, se llevó a cabo la hidrólisis enzimática del material lignocelulósico en un reactor batch, usando una preparación de celulasas comerciales. Finalmente, se midió el contenido de azúcares reductores liberado usando el método del ácido dinitrosalicílico (DNS). Los resultados obtenidos muestran que todos los materiales lignocelulósicos tratados con ILs resultan ser más accesibles a la acción de las celulasas que los materiales "sin tratar", liberándose entre 2 y 5 veces más cantidad de azúcares reductores que los respectivos materiales sin tratar con ILs. Si bien estos resultados son prometedores, es necesario complementar los estudios con el análisis de las fracciones sólidas y líquidas después de sacarificación y analizar el posible efecto, en la fermentación, de los residuos de ILs. En conclusión, se puede señalar que los ILs tienen un alto potencial como solventes alternativos para el pretratamiento de los materiales lignocelulósicos en la producción de bioetanol de segunda generación.

Agradecimientos

Los autores desean reconocer el apoyo financiero del Programa de Investigación Domeyko de la Universidad de Chile y del Instituto de Dinámica Celular y Biotecnología (ICDB) y los recursos proporcionados por la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (CONICYT) a través de su Programa Bicentenario Chile-Finlandia CCF05. Así mismo agradecemos al Prof. Carlos Carlesi de la Pontificia Universidad Católica de Valparaíso, quien ha donado uno de los ILs utilizados en este estudio.

Uso de poliésteres desarrollados a partir de glicerol para la remoción de sodio en biodiesel

Claudio Toro^a, Pamela Hidalgo^a, Rodrigo Navia^a, Robinson Betancourt^b

^aDepartamento de Ingeniería Química, Universidad de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile

^bDepartamento de Ingeniería Mecánica, Universidad de La Frontera, Casilla 54-D, Temuco, Chile E-mail: ctoro@ufro.cl

La transesterificación de triglicéridos mediante un alcohol, en presencia de catalizador, produce biodiesel y glicerol como subproducto. Entre los catalizadores utilizados en la actualidad, la catálisis homogénea alcalina mediante NaOH provee de una rápida reacción y las condiciones de reacción son moderadas¹; sin embargo, jabón de sodio es formado en el transcurso de la reacción, el cual, debe ser removido porque podría aumentar el contenido de cenizas y posibles emisiones de material particulado del biodiesel². Por otra parte, el sodio proveniente del catalizador, dependiendo de su concentración, puede originar serios problemas, tales como corrosión de piezas en motores y desactivación de convertidores catalíticos, por ende, daños medioambientales de consideración³. El objetivo global de esta investigación ha sido estudiar los diferentes aspectos del proceso de producción de biodiesel con la intención de desarrollar una alternativa de utilización para el glicerol producido como subproducto y optimizar la etapa de purificación. Concretamente, en el presente trabajo se ha estudiado la posibilidad de utilizar poliésteres, fabricados a partir de glicerol y ácido adípico, en la eliminación de residuos de catalizador y jabones de sodio generados en el proceso de producción de biodiesel. Esta hipótesis se fundamenta en la evidencia de la presencia de grupos carboxílicos no reaccionados en la estructura de estos materiales⁴, los cuales pueden servir como grupos funcionales de intercambio para el sodio presente en la fase biodiesel. Por otra parte, con respecto a sus características estructurales, estos poliésteres son capaces de hincharse con un solvente dispersado uniformemente a través de ellos, por lo tanto, pueden exhibir adsorción, intercambio iónico o una actividad catalítica importante. La determinación de residuos de catalizador y jabones de sodio se basó en el contenido en sodio del biocombustible, puesto que el ión metálico es un constituyente del jabón y del álcali⁵.

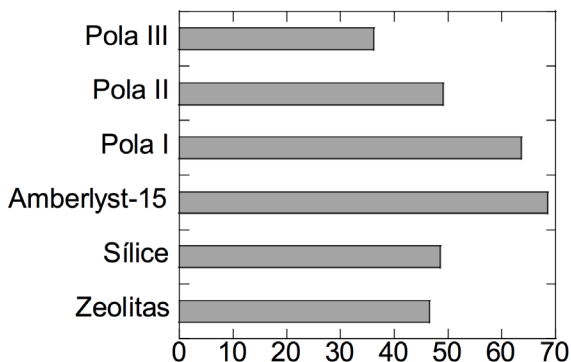


Figura 1. Sodio removido por cada adsorbente de muestras de biodiesel

Biodiesel fue obtenido a partir de la transesterificación de aceite de raps y metanol, utilizando NaOH como catalizador. La producción del poliéster se basó en la reacción del glicerol con ácido adípico, y la metodología utilizada para producir el poliéster se ha basado en la bibliografía⁴. La relación molar glicerol/ácido adípico fue variada con el propósito de obtener tres polímeros con diferentes características estructurales (POLA I, II y III). Conjuntamente, la eficiencia en la remoción de sodio obtenida con estos materiales fue comparada con la conseguida con amberlyst-15, gel de sílice y zeolitas. El contenido de sodio removido de las muestras de de muestras de biodiesel biodiesel se determinó a través de espectroscopia de absorción atómica.

Los resultados obtenidos indicaron que los tres poliésteres fabricados presentan una capacidad de remoción de Na del orden de la presentada por los demás adsorbentes (ver Figura 1). Este

fenómeno se puede explicar por la diferencia entre la polaridad de las corrientes a separar y la naturaleza de los adsorbentes. Con la realización de este trabajo se demuestra que con la polimerización entre ácido adípico y glicerol se producen poliésteres capaces de remover Na de biodiesel.

Agradecimientos: Este trabajo ha sido financiado por CONICYT-Chile a través del proyecto FONDEF D05110391 y el proyecto FONDECYT de Posdoctorado 3090072.

Bibliografía

- [1] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems, *Bioresource Technology* 92 (2004) 297-305.
- [2] B. Bertram, C. Abrams, B. S. Cooke, Purification of biodiesel with adsorbent materials, US Patent: 20050081436A1.
- [3] A. P. Paiva de Oliveira, R. D. Villa, K. C. Pinheiro A., A. De Magalhaes, E. Castro y Silva, Determination of sodium in biodiesel by flame atomic emission spectrometry using dry descomposition for the sample preparation, *Fuel* 88 (2009) 764-766.
- [4] M. Brioude, D. Hansen, R. Fiúza, L. Sanches, J. Soares, N. Mamede, Synthesis and characterization of aliphatic polyesters from glycerol, by-product of biodiesel production, and adipic acid, *Materials Research* 10 (2007) 335-339.
- [5] M. E. S. Mirghani, Y. B. Che Man, S. Jinap, B. S. Baharin, J. Bakar, FTIR Spectroscopic Determination of Soap in Refined Vegetable Oils, *JAOCS* 79 (2002) 111-116.

II CONGRESO
LATINOAMERICANO

Bio refinerías

Material es y Energía

4, 5 y 6 de mayo de 2009. Concepción, Chile.

Abstracts book

www.biorrefierias.cl

Organiza:



Patrocina:



Auspicia:

