


CURSO de ESPECIALIZACIÓN de la RED RESALVALOR


VALORIZACIÓN de RESIDUOS, BIOECONOMÍA y ECONOMÍA CIRCULAR

Productos procedentes de la biomasa lignocelulósica:
 combustibles y productos químicos

Victoria E. Santos Mazorra
 Grupo de Investigación FQPIMA
 Departamento de Ingeniería Química y de Materiales

4 de octubre de 2021

1

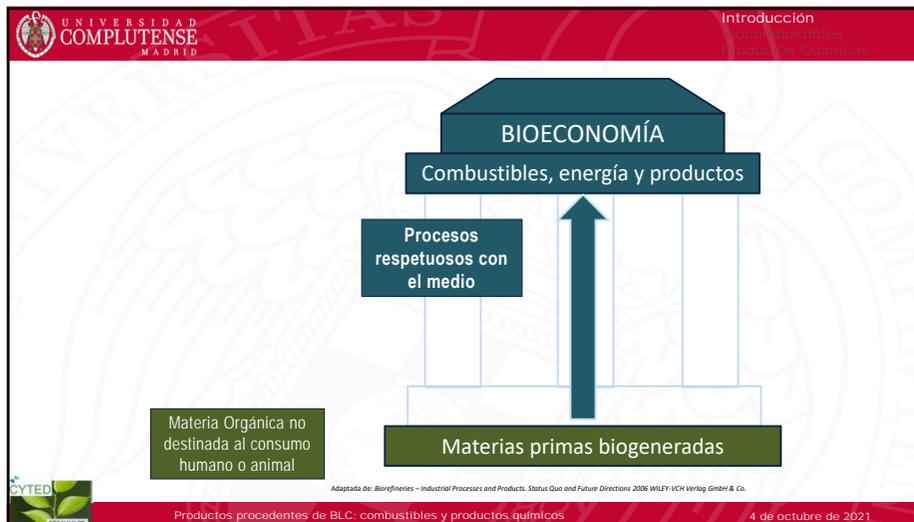

CONTENIDO

- **Introducción**
- **Biocombustibles**
 - ✓ Definición, Clasificación
 - ✓ Procesos de Producción, Retos
- **Productos Químicos**
 - ✓ Definición, Productos, Clasificación
 - ✓ Ejemplo: producción de D-láctico a partir de OPW
- **Conclusiones**

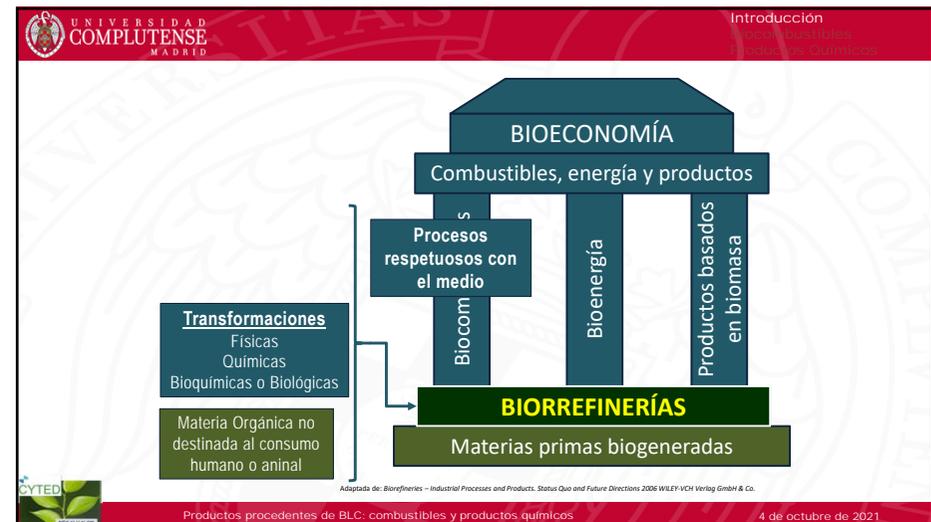

 Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos

4 de octubre de 2021

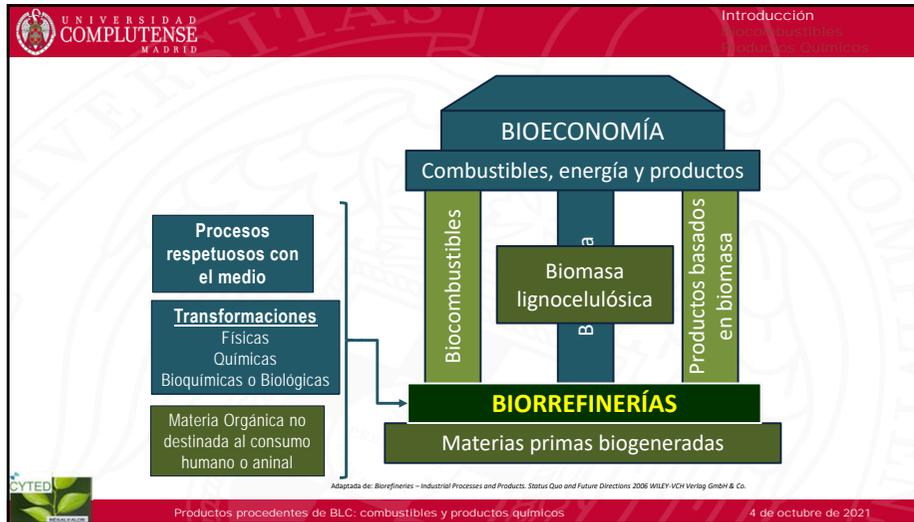
2



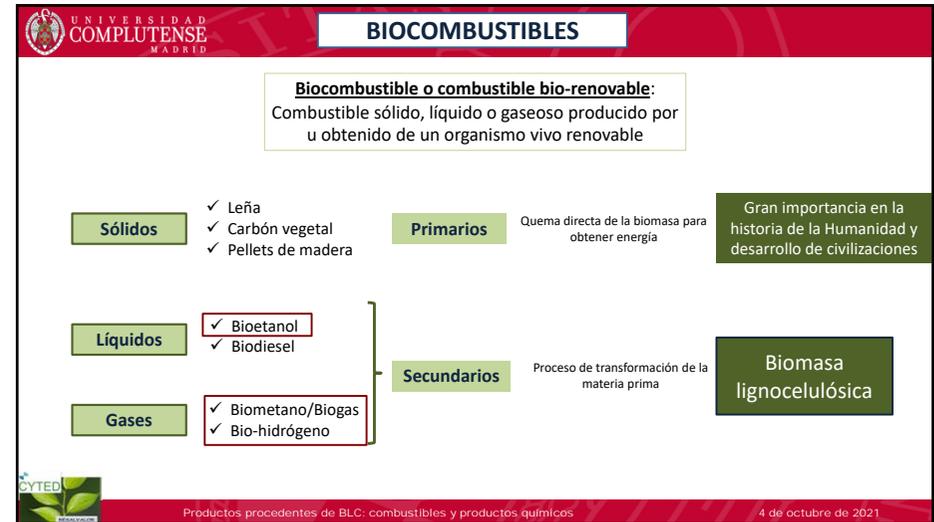
3



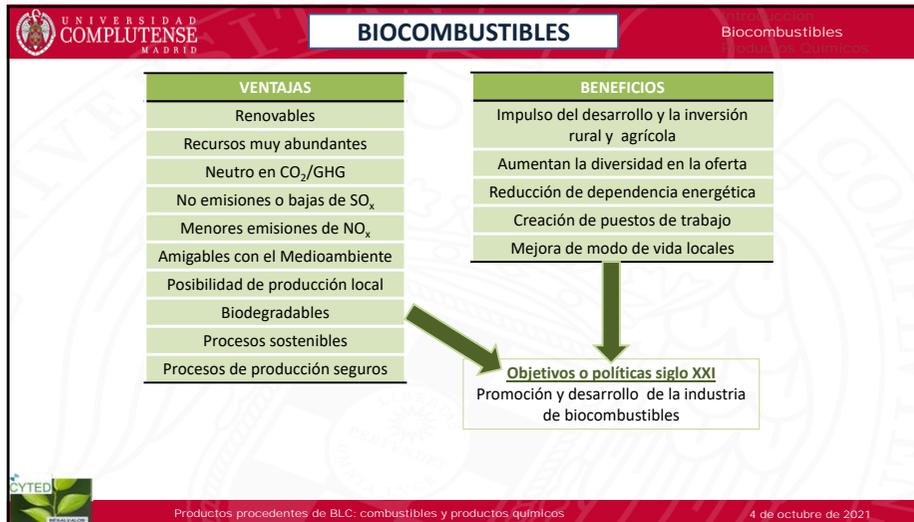
4



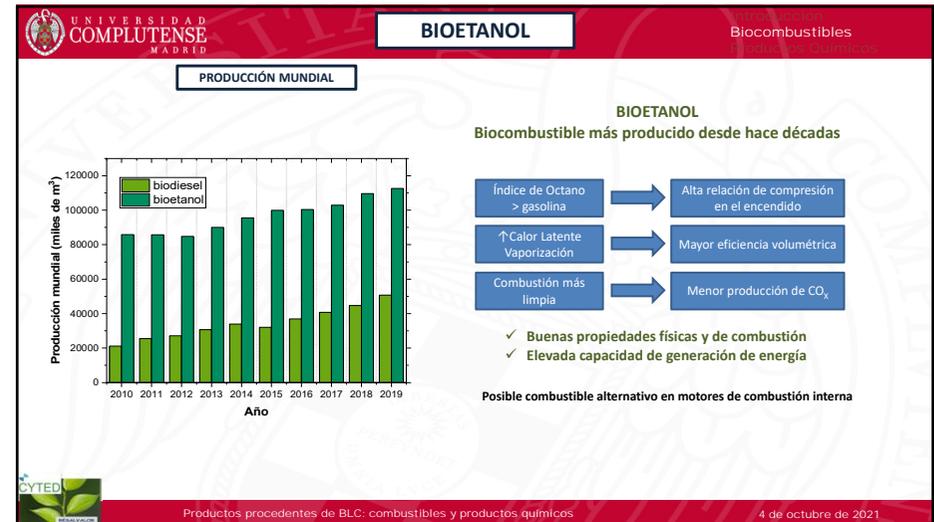
5



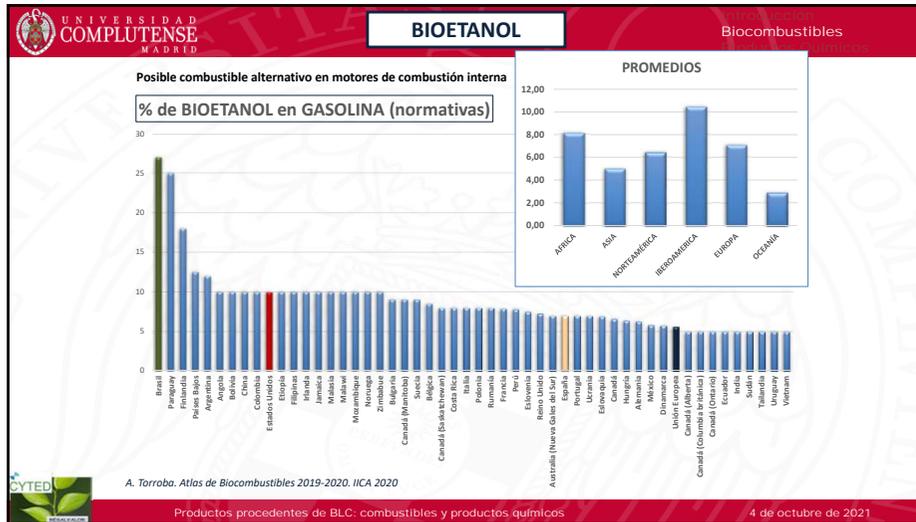
6



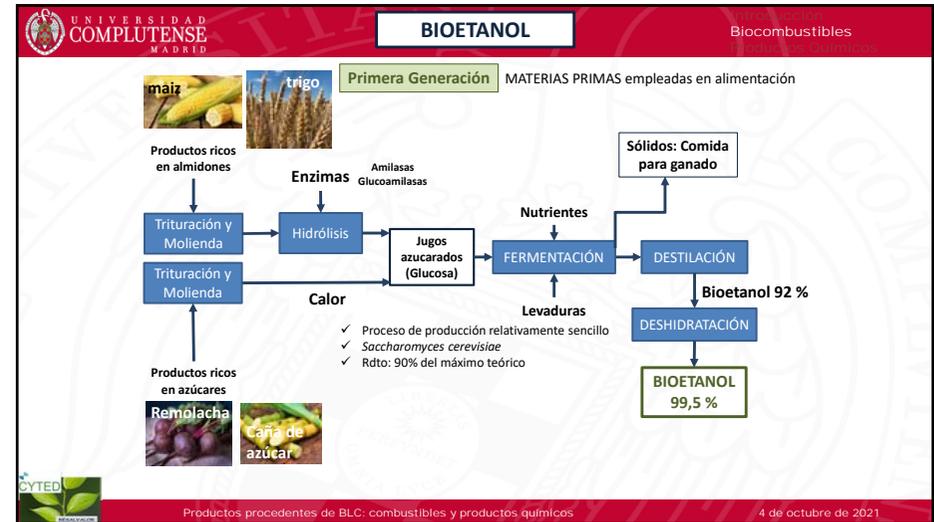
7



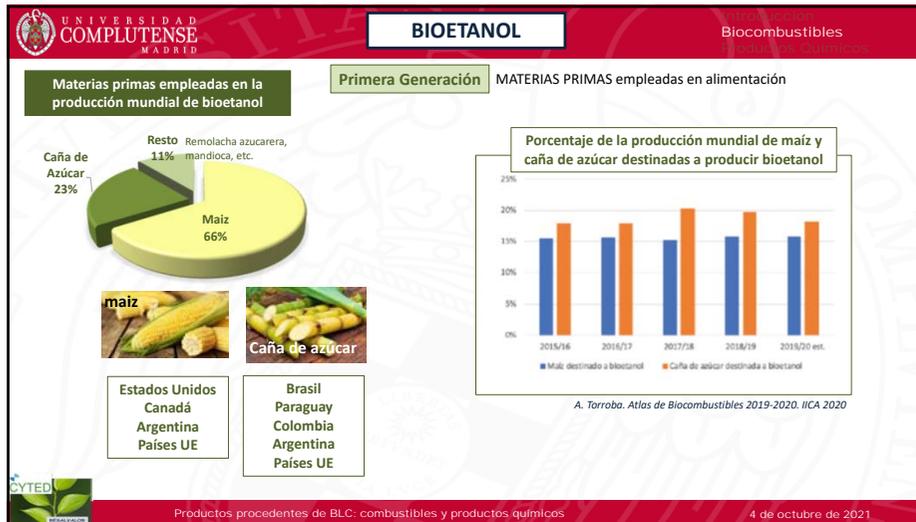
8



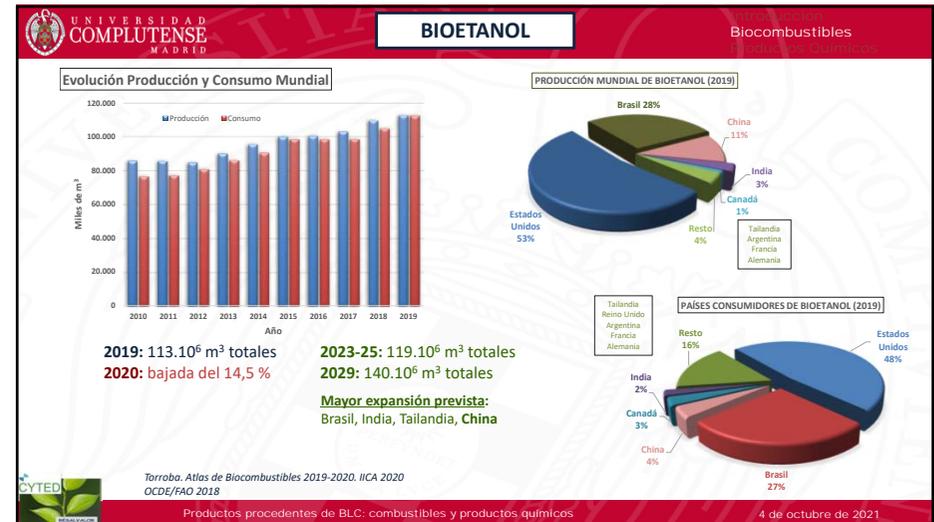
9



10



11



12

BIOETANOL Biocombustibles

Primera Generación MATERIAS PRIMAS empleadas en alimentación

Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> ✓ Biodegradable ✓ Seguridad energética ✓ Infraestructura y tecnología ya existentes ✓ Disponibilidad de materia prima ✓ Beneficios sociales y ambientales 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Competencia uso del terreno ✓ Mezcla con combustible convencional ✓ Mayor huella de carbono que otras generaciones de biocombustibles ✓ Gran cantidad de recursos (fertilizantes, agua, área de cultivo,...) ✓ Provoca mayor precio de los alimentos ✓ Posible efecto adverso en la biodiversidad

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos

4 de octubre de 2021

13

BIOETANOL Biocombustibles

Segunda Generación MATERIA PRIMA: Biomasa lignocelulósica (BLC)

HIDRÓLISIS y FERMENTACIÓN SEPARADAS
(Separate Hydrolysis and Fermentation, SHF)
Operación en discontinuo

- ✓ Condiciones de operación óptimas en cada proceso
- ✓ Inhibición enzimas por los azúcares producidos
- ✓ Toxicidad compuestos de pretratamientos
- ✓ Fermentación de Pentosas
- ✓ Inhibición fermentación por sustratos

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos

4 de octubre de 2021

14

BIOETANOL Biocombustibles

Segunda Generación MATERIA PRIMA: Biomasa lignocelulósica (BLC)

PRODUCCIÓN ACTUAL BIOETANOL 2G: 0,4 % del total (4,52.10⁶ m³)
Agencia Internacional de la Energía: duplicarlo en 2 años

Mayor Planta piloto bioetanol 2G
Iogen Corporation, Ottawa (Canadá): 2500 m³/año

Ventajas	Inconvenientes
<ul style="list-style-type: none"> ✓ No compete con alimento ✓ Disponibilidad de materia prima ✓ Bajo coste de la materia prima ✓ Seguridad energética ✓ Cerca de objetivos medioambientales ✓ Plataforma de productos químicos 	<ul style="list-style-type: none"> ✓ Competencia uso del terreno (menor 1G) ✓ Procesos más complejos ✓ Tecnologías en desarrollo ✓ Necesidad de avance en investigación y tecnología

Estados Unidos, China, Brasil, Unión Europea

GranBio: 82.000 m³/año

Plantas de demostración Pocas en operación
Italia: 75.000 m³/año
Plantas en construcción
Eslovaquia: 55.000 m³/año
Finlandia: 92.500 m³/año

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos

4 de octubre de 2021

15

BIOETANOL Biocombustibles

Segunda Generación MATERIA PRIMA: Biomasa lignocelulósica (BLC)

Retos y Oportunidades

- ✓ Inhibición por producto
- ✓ Obtención enzimas específicas
- ✓ Tolerancia a etanol y compuestos tóxicos
- ✓ Aumento de la velocidad de crecimiento
- ✓ Capacidad de fermentación de pentosas
- ✓ Cultivos mixtos

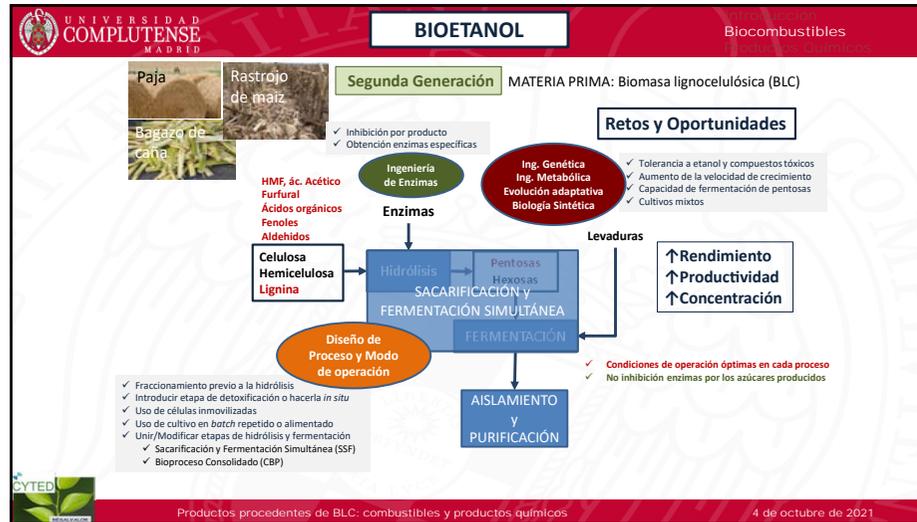
- ↑ Rendimiento
- ↑ Productividad
- ↑ Concentración

- ✓ Fraccionamiento previo a la hidrólisis
- ✓ Introducir etapa de detoxificación o hacerla *in situ*
- ✓ Uso de células inmovilizadas
- ✓ Uso de cultivo en *batch* repetido o alimentado
- ✓ Unir/Modificar etapas de hidrólisis y fermentación
 - ✓ Sacarificación y Fermentación Simultánea (SSF)
 - ✓ Bioproceso Consolidado (CBP)

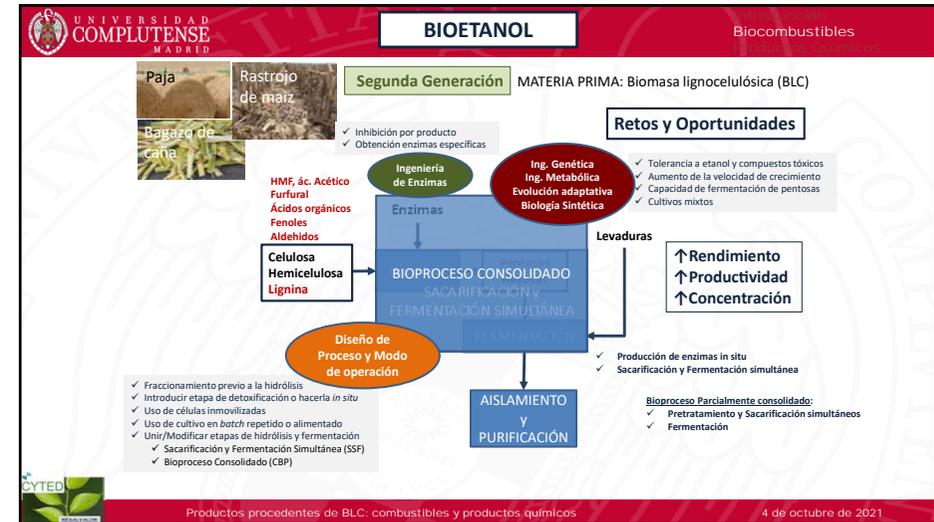
Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos

4 de octubre de 2021

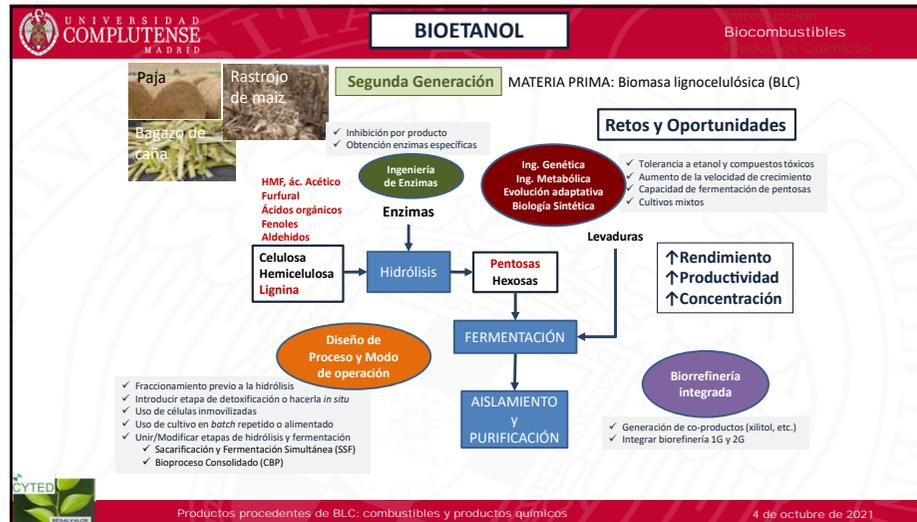
16



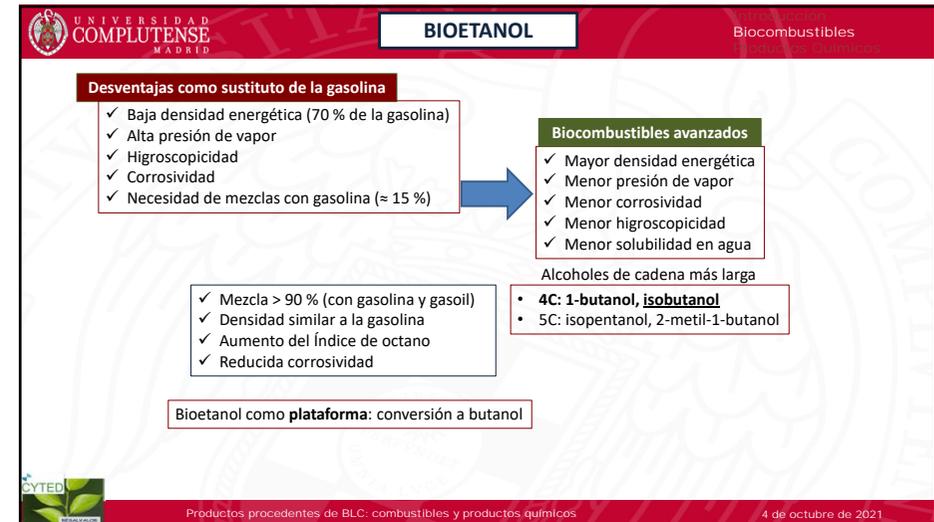
17



18



19



20

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID **BIOGAS /BIOMETANO** Biocombustibles

- ✓ Fuente de energía renovable
- ✓ Versatilidad en materias primas
- ✓ Muchas aplicaciones finales:
 - ✓ Cocina e iluminación (digestores domésticos)
 - ✓ Generación electricidad y calor
 - ✓ Sustituto de gas natural (*upgrading* hasta 95 % CH₄)
 - ✓ Combustible para transporte (GNC)
 - ✓ Generación de combustibles líquidos (gasolina, diesel, aviación)

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos 4 de octubre de 2021

21

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID **BIOGAS /BIOMETANO** Biocombustibles

Primera Generación

Materia orgánica → **Pretratamiento** (Molienda, Cavitación, Extrusión, Termohidrólisis, etc.) → **Digestión anaerobia** → **BIOGAS** (45-75% v/v CH₄, CO₂ y trazas otros gases (H₂, H₂S, NH₃, N₂, O₂))

Digestato Fertilizante

Producción de energía, calor y/o electricidad (Motores, turbinas, calderas)

Materia orgánica compleja → **HIDRÓLISIS** → AZÚCARES, AMINOÁCIDOS, ÁCIDOS GRASOS, ALCOHOLES

ÁCIDOS BUTÍRICO, PROPÍONICO, VALÉRICO, ... → H₂, CO₂ → CH₄, CO₂ (H₂, H₂S, NH₃, N₂, O₂)

Consortio microbiano Gran influencia T, pH Proceso lento

Digestores domésticos en el medio rural → Mejora importante estatus social y económico población rural

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos 4 de octubre de 2021

22

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID **BIOGAS /BIOMETANO** Biocombustibles

Primera Generación

Materia orgánica → **Pretratamiento** (Molienda, Cavitación, Extrusión, Termohidrólisis, etc.) → **Digestión anaerobia** → **BIOGAS** (45-75% v/v CH₄, CO₂ y trazas otros gases (H₂, H₂S, NH₃, N₂, O₂))

Digestato Fertilizante

Enriquecimiento → **BIOGAS** → **Metanación** (con H₂) → **BIOGAS NATURAL BIOSINTÉTICO**

CO₂ → **Metanación** → **BIOGAS NATURAL BIOSINTÉTICO**

Uso industrial/doméstico

- ✓ Tecnología madura
- ✓ Necesidad de mejora: proceso lento
 - ✓ Pretratamientos BLC
 - ✓ Control y estabilidad del proceso
 - ✓ Microbioma

- ✓ Unión Europea: 17.358 plantas en operación. Alemania (10846)
 - ✓ 150 Mton/año en 2018
 - ✓ Principalmente inyectado red de GN: Cogeneración
 - ✓ Biometano uso combustible transporte: Suecia y Alemania
- ✓ Estados Unidos: 2.116 plantas en operación
- ✓ Gran capacidad de aumento (AIE):
 - ✓ 2030: 110 Mton/año (cumplimiento Acuerdo de París)
 - ✓ 2040: 200 Mton/año (cumplimiento Acuerdo de París)

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos 4 de octubre de 2021

23

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID **BIOGAS /BIOMETANO** Biocombustibles

Segunda Generación

Materia orgánica → **Molienda** → **GASIFICACIÓN** → **GAS POBRE** → **Metanación + Enriquecimiento** → **BIOGAS NATURAL BIOSINTÉTICO**

Residuos celulósicos y otros (Madera, Papel, Cartón, Plásticos, Biomasa)

Producción de energía, calor y/o electricidad (Motores, turbinas, calderas)

Uso industrial/doméstico

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos 4 de octubre de 2021

24

BIOHIDRÓGENO Biocombustibles

- ✓ Combustible futuro en potencia
- ✓ Combustión limpia: combustible perfecto para vehículos
- ✓ Máxima energía específica (143 GJ/ton)
- ✓ Materia prima: amonio, aldehídos, alcoholes, procesos hidrogenación
- ✓ Producción electricidad en células de combustible
- ✓ Coste de producción: reto más importante

PRODUCCIÓN

- ✓ Gas natural: 196 Mton/año
- ✓ Carbon: 75 Mton/año
- ✓ Subproducto procesos: 48 Mton/año (6% de procesos renovables)

Producción microbiana anaerobia a partir de BLC

- ✓ Previsión de bajo coste
- ✓ Inacabable
- ✓ Energía renovable y limpia

Biomass + O₂ → CO + H₂ + CO₂ + energía

piel de patata → paja de cereal → rastrero de maíz → bagazo de caña → **Pretratamiento** → **Fermentación oscura** → **BIOHIDRÓGENO**

Clostridium
Enterobacter
Cellulomonas
Thermotoga

Previsión: 15,5 Mton/año a partir de residuos en 2030

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos 4 de octubre de 2021

25

PRODUCTOS QUÍMICOS

U.S. Department of Energy

Pacific Northwest National Laboratory (PNNL)
National Renewable Energy Laboratory (NREL)
Office of Biomass Program (EERE)

IDENTIFICACIÓN de moléculas
con múltiples grupos funcionales que posean el potencial de ser transformados en nuevas familias de moléculas de utilidad
A PARTIR DE AZÚCARES

BUILDING BLOCKS

Werry J, Petersen G (eds) (2004) Top Value-Added Chemicals from Biomass. US Department of Energy. www.oasi.gov/bridge

300 Candidatos

Modelo petroquímico
Datos químicos
Datos de Mercado
Propiedades
Rendimiento de candidatos potenciales
Experiencia industrial del PNNL y NREL

30 Candidatos

Mercados potenciales de ellos y sus derivados
Complejidad técnica de rutas de síntesis

12 BUILDING BLOCKS

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos 4 de octubre de 2021

26

Top 12 building blocks

1,4-diácidos: succínico, fumárico, málico
Ácido 2,5-furan dicarboxílico
Ácido 3-hidroxi propiónico
Ácido aspártico
Ácido glutárico
Ácido glutámico
Ácido Itacónico
Ácido levulínico
3-hydroxi butirolactona
Glicerol
Sorbitol
Xilitol/arabinitol

300 Candidatos

Modelo petroquímico
Datos químicos
Datos de Mercado
Propiedades
Rendimiento de candidatos potenciales
Experiencia industrial del PNNL y NREL

30 Candidatos

Mercados potenciales de ellos y sus derivados
Complejidad técnica de rutas de síntesis

12 BUILDING BLOCKS

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos 4 de octubre de 2021

27

Top 12 building blocks

1,4-diácidos: succínico, fumárico, málico
Ácido 2,5-furan dicarboxílico
Ácido 3-hidroxi propiónico
Ácido aspártico
Ácido glutárico
Ácido glutámico
Ácido Itacónico
Ácido levulínico
3-hydroxi butirolactona
Glicerol
Sorbitol
Xilitol/arabinitol

LISTA "VIVA" → Numerosas moléculas en estudio o desarrollo

BIOTIC (2014): Moléculas que se pueden convertir en varios productos químicos intermedios y secundarios y, por ende, con una amplia gama de aplicaciones

AIE (2020): Intermedios clave entre las materias primas y los productos finales que se pueden usar para unir diferentes conceptos de biorrefinería con los objetivos del mercado

Building blocks → **Transformación** → **PRODUCTOS**

Productos químicos basados en biomasa (derivados de biomasa)

IEA Bioenergy, Task 42, Biorefinery (2012). Bio-based chemicals: Value-added products from biorefineries
IEA Bioenergy, Task 42, Biorefinery (2020). Bio-based chemicals: A 2020 update.

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos 4 de octubre de 2021

28



29

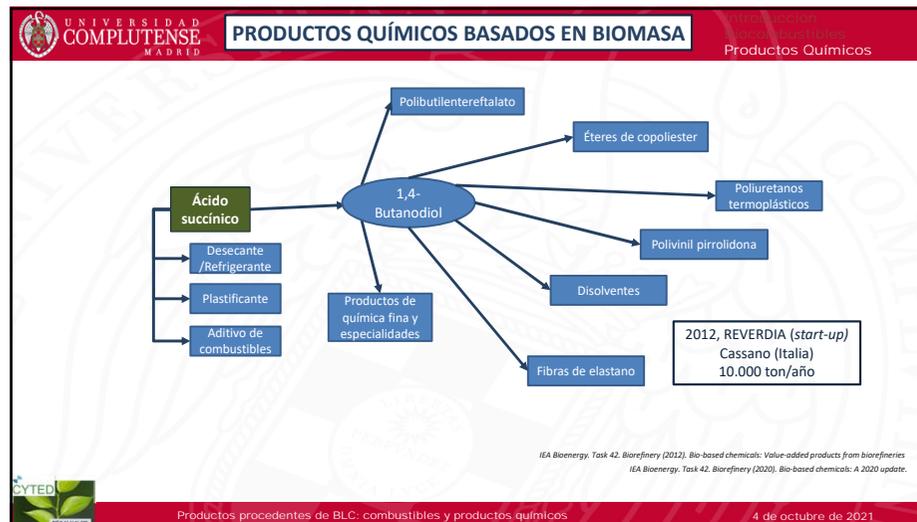
PRODUCTOS QUÍMICOS BASADOS EN BIOMASA Productos Químicos

Productos basados en biomasa	Referencia petroquímica
Ácido acético	Ácido acético
Ácido adipico	Ácido adipico
N-butanol	N-butanol
Etileno	Etileno
Bio-monoetilenglicol (Bio-MEG)	Monoetilenglicol
Lactato de etilo	Acetato de etilo
Ác. 2,5-furanicarboxílico (FDCA)	Ácido tereftálico
Polihidroxialcanoatos (PHAs)	Polietileno de alta densidad (HDPE)
Ácido poliláctico (PLA)	Tereftalato de polietileno (PET) y poliestireno (PS)
Ácido Succínico	Anhídrido maleico

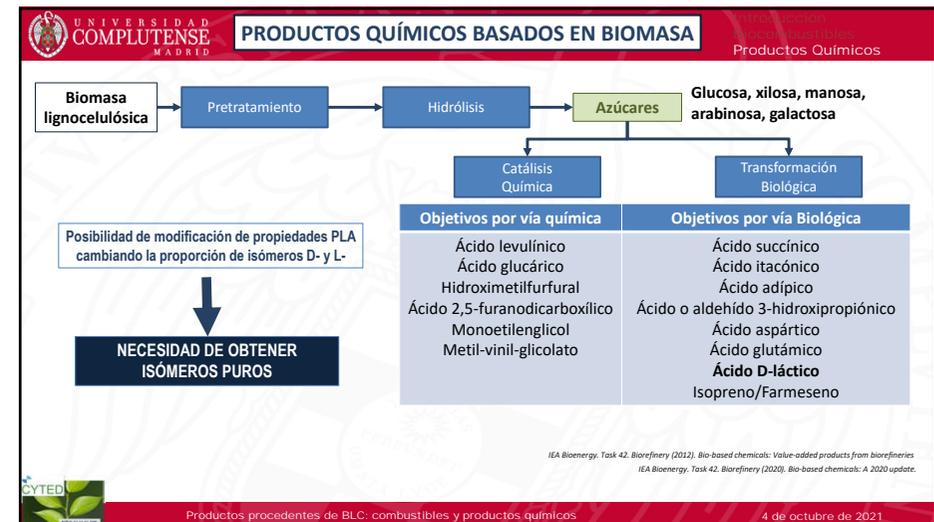
IEA Bioenergy, Task 42, Biorefinery (2012). Bio-based chemicals: Value-added products from biorefineries
IEA Bioenergy, Task 42, Biorefinery (2020). Bio-based chemicals: A 2020 update.

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos 4 de octubre de 2021

30



31



32

Ejemplo: ÁCIDO D-LÁCTICO Productos Químicos

BIOPROCESO

COMPOSICIÓN SÓLIDO SECO

80 % Humedad
20 % Sólido seco

Cáscara, pulpa y semillas

ÁC. D-LÁCTICO

Logos: THÖNEN, A8A, H2Biyotek, ekodenge, ODTU METU, Biopolis, ERA IB, CYTED.

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos. 4 de octubre de 2021

33

Ejemplo: ÁCIDO D-LÁCTICO Productos Químicos

Molienda (y Secado) → Pretratamientos físicoquímicos → Celulosa Hemicelulosa

Acetes esenciales, Pectina, Lignina

Inhibidor de crecimiento robiano

Micropulsos ultrasónicos de alta presión

Aditivo alimentario, Industria cosmética, Industria farmacéutica

Agente espesante, Compuestos funcionales alimentación (POS)

ÁC. D-LÁCTICO

Logos: ERA IB, CYTED.

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos. 4 de octubre de 2021

34

Ejemplo: ÁCIDO D-LÁCTICO Productos Químicos

Molienda (y Secado) → Pretratamientos físicoquímicos → Celulosa Hemicelulosa → Hidrólisis Enzimática

CONDICIONES: Temperatura, pH, % Sólido, % humedad, Coctel enzimas

MODOS de OPERACIÓN: Batch, Fed-batch

Mezcla	1	2	3	4	5
Pectinex Ultra SP (µL/g)	42,0	20,5	10,2	5,1	2,1
Novozyme 188 (µL/g)	55	27,5	13,7	7	3,5
Celluclast 1.5 (µL/g)	47,5	23,7	12,0	6,0	3,0

pH 5,2
T (°C) 50

Inhibición por productos ENZIMAS ↑ €

FED-BATCH y Secado parcial

MEZCLA 1 (60% humedad), MEZCLA 3 (80% humedad)

6 % Sólidos

Glucosa 56 g/L, Fructosa 48 g/L, Galactosa 9 g/L, Arabinosa 8 g/L

ÁC. D-LÁCTICO

Logos: ERA IB, CYTED.

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos. 4 de octubre de 2021

35

Ejemplo: ÁCIDO D-LÁCTICO Productos Químicos

Molienda (y Secado) → Pretratamientos físicoquímicos → Celulosa Hemicelulosa → Hidrólisis Enzimática → Glucosa Fructosa Galactosa Arabinosa

Peptona, Extracto de Carne, Extracto de Levadura → CSL

pH 5,8, T (°C) 40

CONDICIONES: Temperatura, pH, Necesidades nutricionales, Estado células

Bacterias: *L. delbrueckii delbrueckii*

REPRISION CATABÓLICA, ALTOS REQUERIMIENTOS NUTRICIONALES ↑ €

Estado células	OPWH+ CSL	Inóculo	Ác. D-LA (g/L)	Rdto (%)	Prod (g/L.h)
Crecimiento	Batch	Glucosa	50	85	2,35
	Fed-batch	Glucosa	99	82	1,57
Resting cells	Batch	Fructosa	42	71	3,50
	Fed-Batch	Fructosa	46,5	79	5,81
	Fed-Batch 80%	Fructosa	96	79	3,84

Logos: ERA IB, CYTED.

Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos. 4 de octubre de 2021

36



CONCLUSIONES

- ✓ **Necesidad de esfuerzo en I+D**
 - ✓ Pretratamientos biomasa lignocelulósica, separación de fracciones
 - ✓ Hidrólisis enzimática: nuevas enzimas
 - ✓ Fermentación: Ingeniería metabólica, Ingeniería genética, biología sintética
 - ✓ Modos de operación de los procesos
- ✓ **Viabilidad económica: integración procesos en biorrefinería**



Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos 4 de octubre de 2021

37



**MUCHAS GRACIAS por
la ATENCIÓN**



Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos 4 de octubre de 2021

38