

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

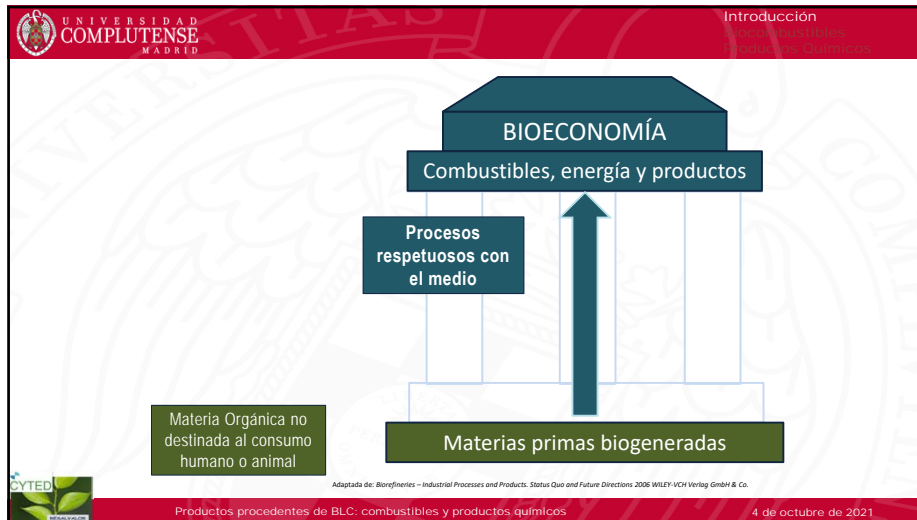

CONTENIDO

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

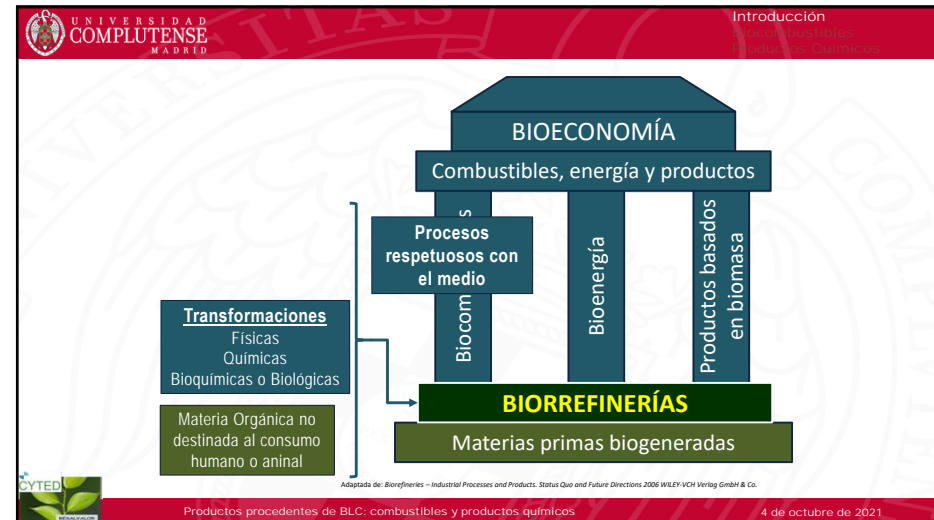

 Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos

4 de octubre de 2021

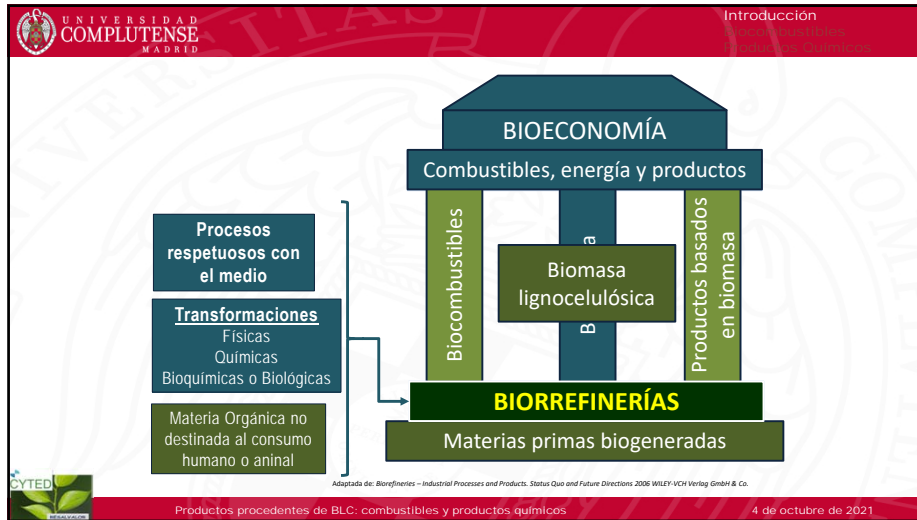
2



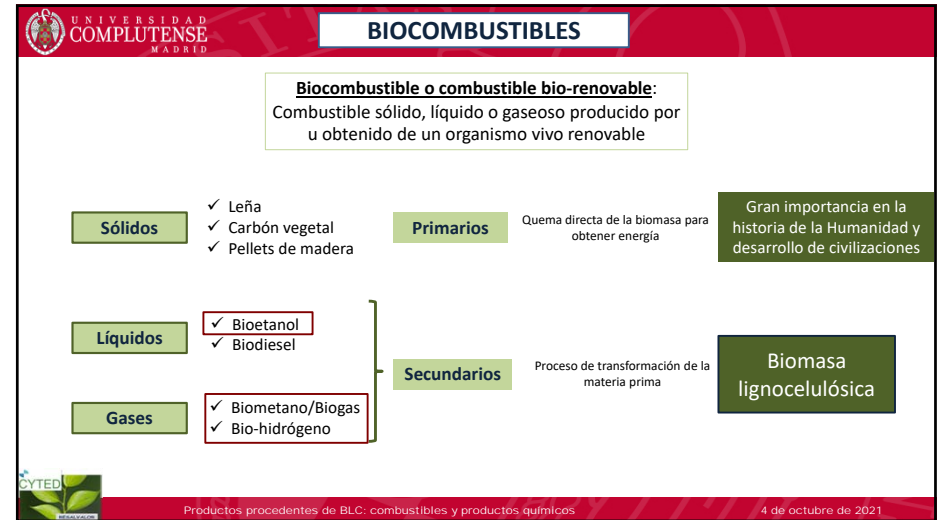
3



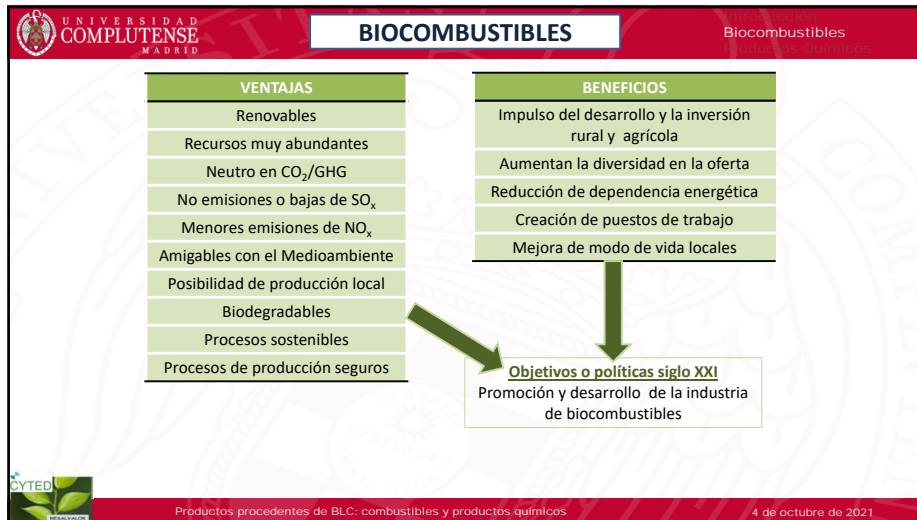
4



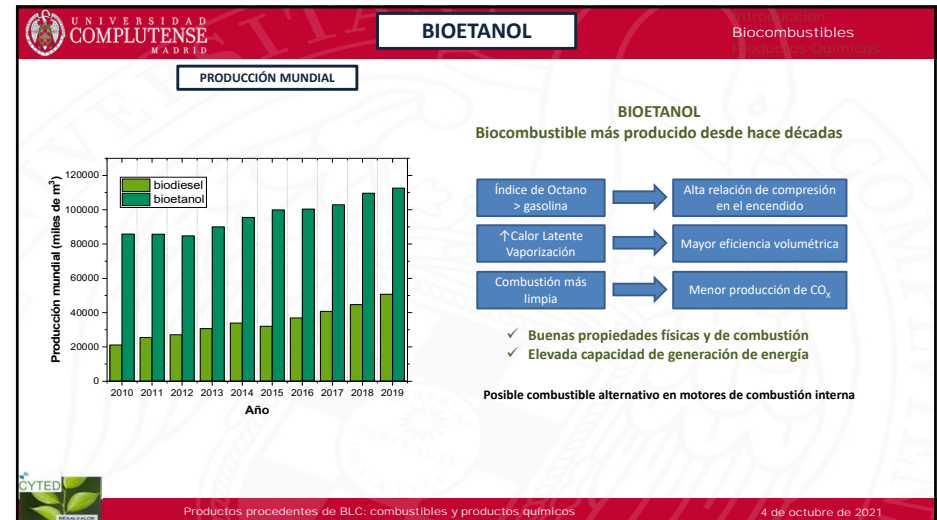
5



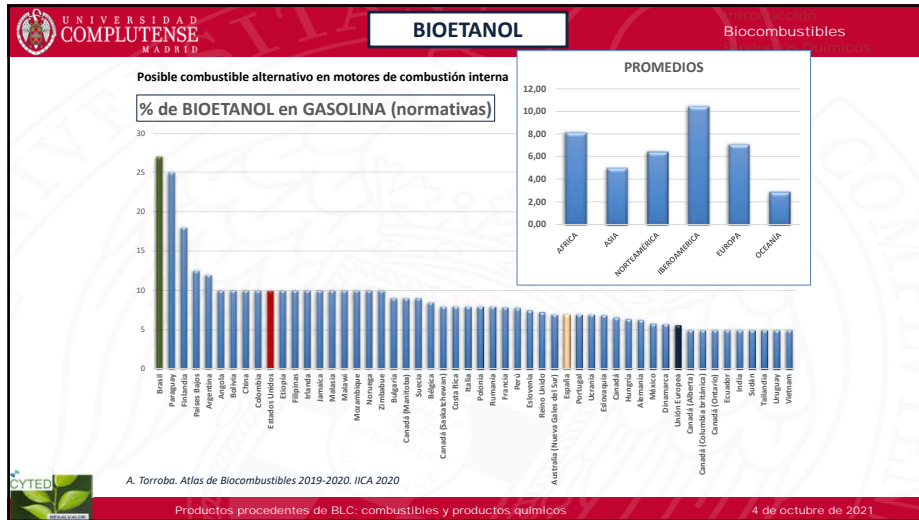
6



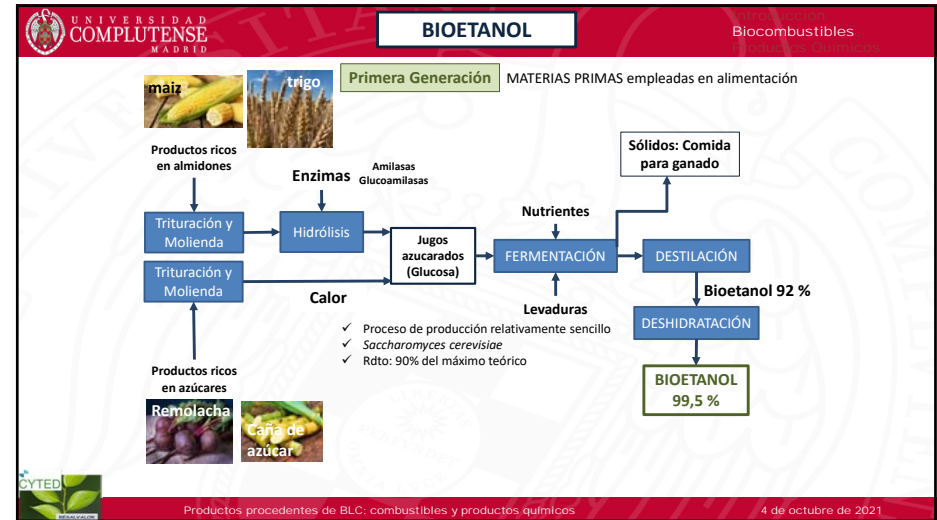
7



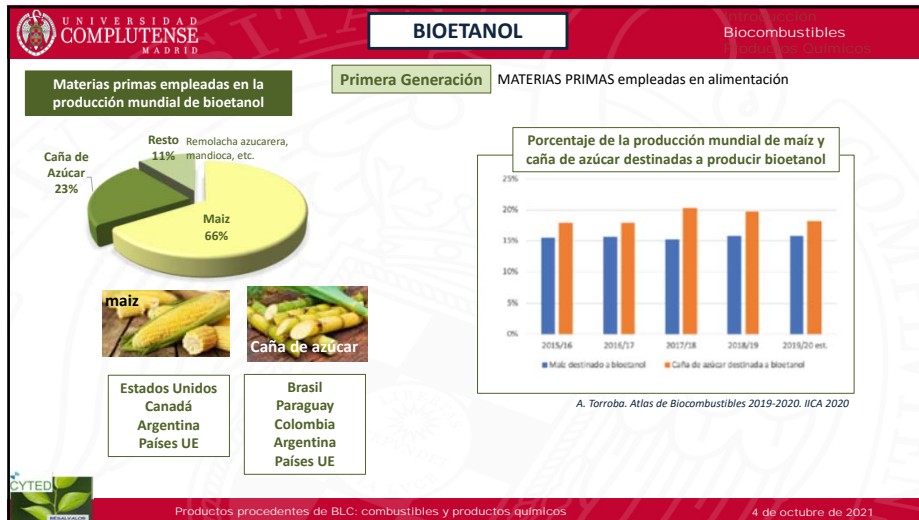
8



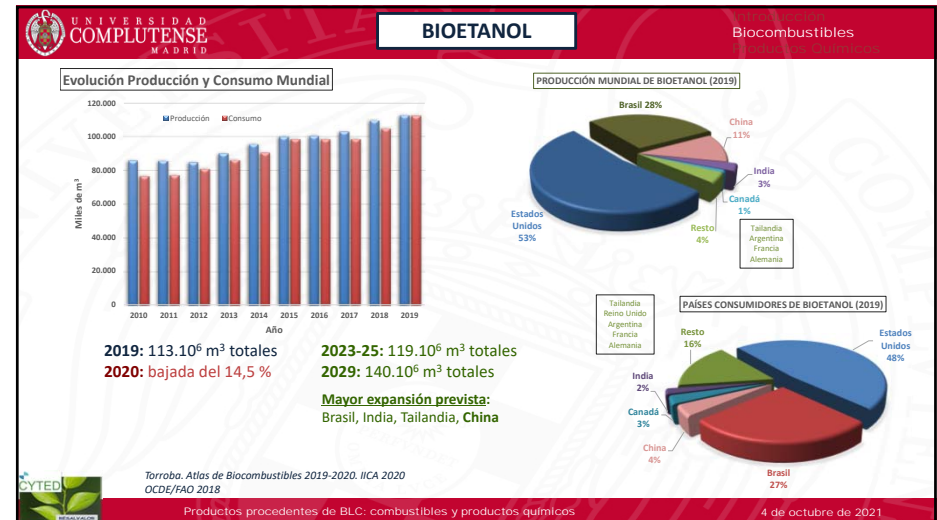
9



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

Inhibición por producto
 Obtención enzimas específicas

Ingeniería de Enzimas
 Ing. Genética
 Ing. Metabólica
 Evolución adaptativa
 Biología Sintética

Tolerancia a etanol y compuestos tóxicos
 Aumento de la velocidad de crecimiento
 Capacidad de fermentación de pentosas
 Cultivos mixtos

↑ Rendimiento
 ↑ Productividad
 ↑ Concentración

✓ 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

Ingeniería de Enzimas
 Ing. Genética
 Ing. Metabólica
 Evolución adaptativa
 Biología Sintética

Tolerancia a etanol y compuestos tóxicos
 Aumento de la velocidad de crecimiento
 Capacidad de fermentación de pentosas
 Cultivos mixtos

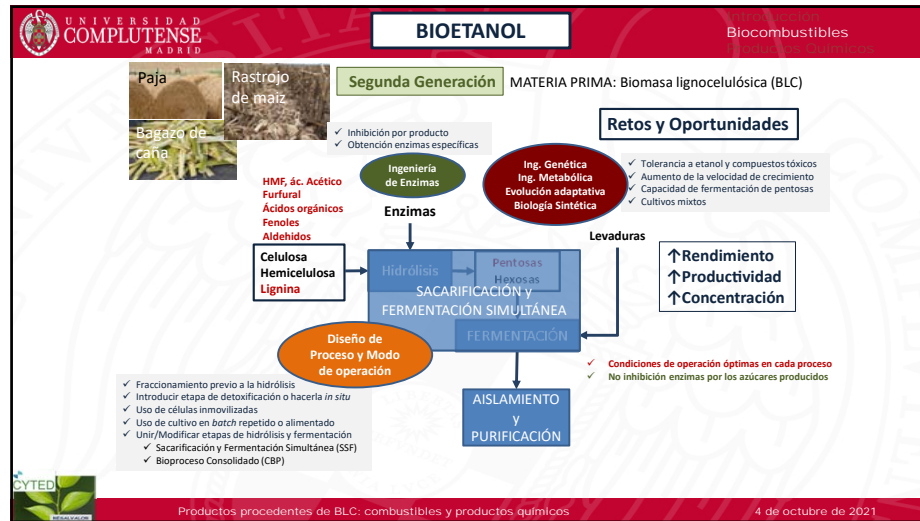
↑ Rendimiento
 ↑ Productividad
 ↑ Concentración

✓ 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)

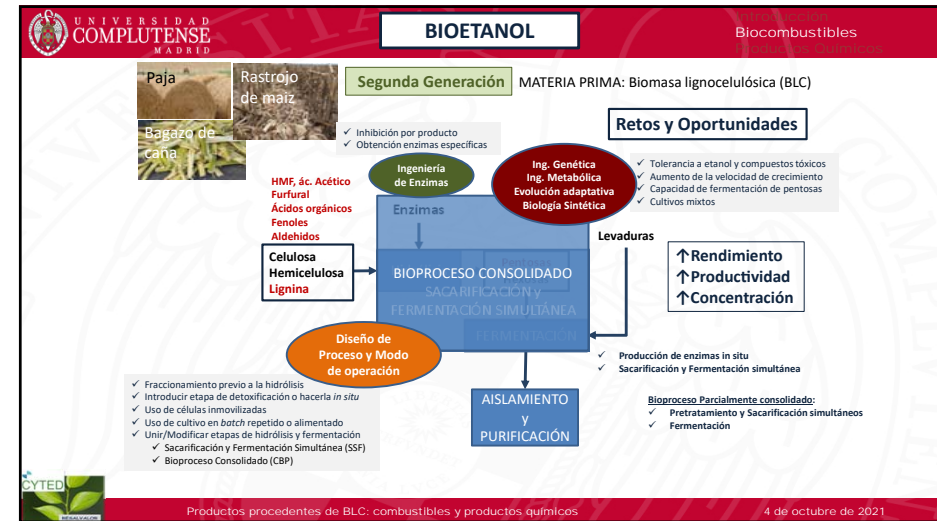
Productos procedentes de BLC: combustibles y productos químicos

4 de octubre de 2021

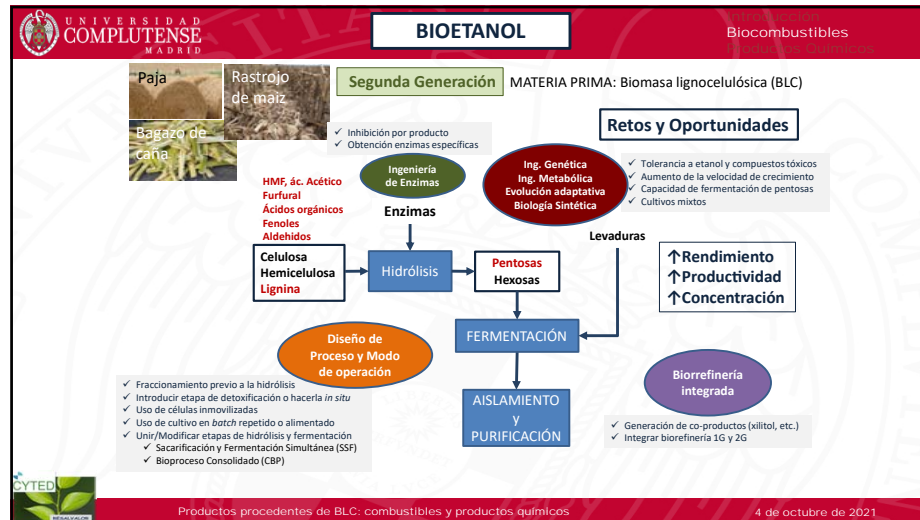
16



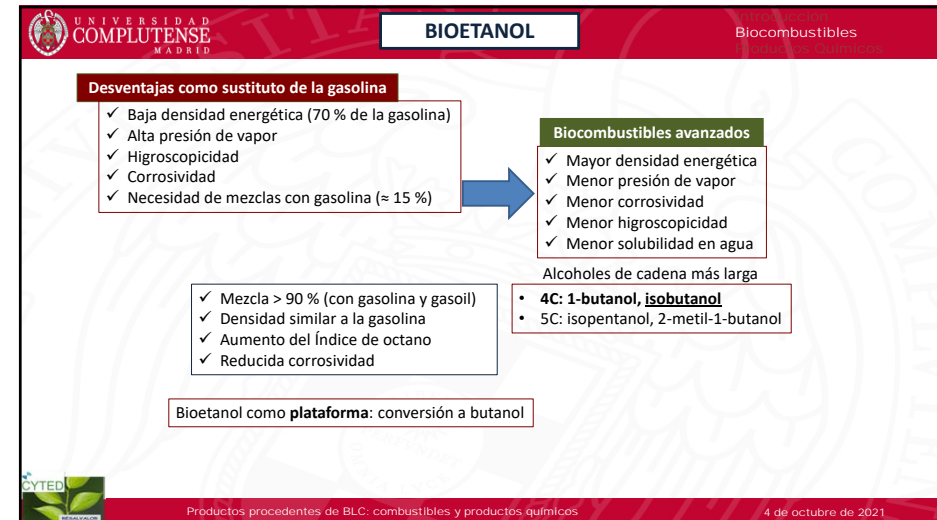
17



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

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

Materia Orgánica compleja → **HIDRÓLISIS** → **PROTEÍNAS, H. CARBONO, LÍPIDOS** → **AZÚCARES, AMINOÁCIDOS, ÁCIDOS GRASOS, ALCOHOLES** → **ÁCIDOS BUTÍRICO, PROPÍONICO, VALÉRICO, ...** → **ÁC. ACÉTICO** → **CH₄, CO₂ (H₂, H₂S, NH₃, N₂, O₂)**

Conorcio microbiano Gran influencia T, pH, Proceso lento

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

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

BIOGAS → **Enriquecimiento** → **BIOMETANO** → **Uso industrial/doméstico**

BIOGAS + H₂ → **Metanación** → **GAS 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** → **Producción de energía, calor y/o electricidad (Motores, turbinas, calderas)**

GAS POBRE → **Metanación + Enriquecimiento** → **BIOMETANO GAS NATURAL BIOSINTÉTICO** → **Uso industrial/doméstico**

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

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

piel de patata
paja de cereal
rastrero de maíz
bagazo de caña

$Biomass + O_2 \rightarrow CO + H_2 + CO_2 + energía$

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 T, 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

Modelo petroquímico

Datos químicos

Datos de Mercado

Propiedades

Rendimiento de candidatos potenciales

Experiencia industrial del PNNL y NREL

Mercados potenciales de ellos y sus derivados

Complejidad técnica de rutas de síntesis

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-hidroxipropiónico
Ácido aspártico
Ácido glutárico
Ácido glutámico
Ácido Itacónico
Ácido levulínico
3-hydroxibutirilactona
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

Modelo petroquímico

Datos químicos

Datos de Mercado

Propiedades

Rendimiento de candidatos potenciales

Experiencia industrial del PNNL y NREL

Mercados potenciales de ellos y sus derivados

Complejidad técnica de rutas de síntesis

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-hidroxipropiónico
Ácido aspártico
Ácido glutárico
Ácido glutámico
Ácido Itacónico
Ácido levulínico
3-hydroxibutirilactona
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 →

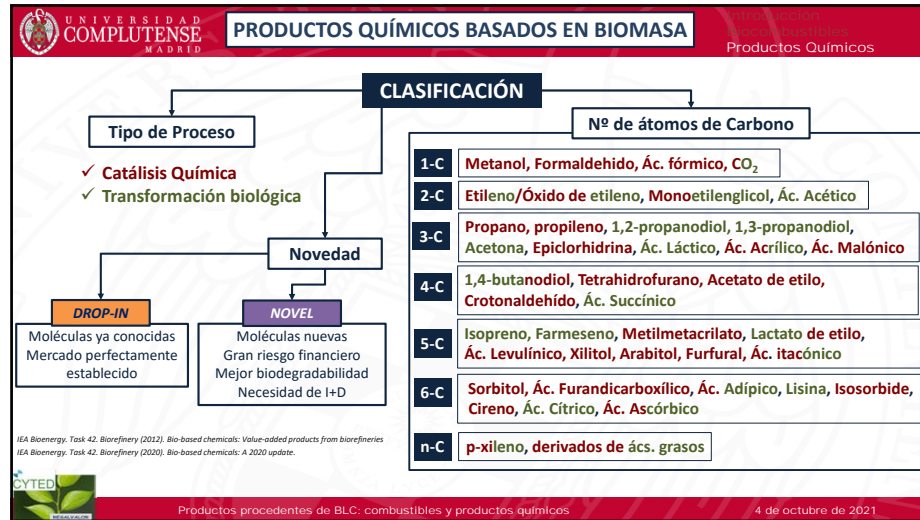
PRODUCTOS

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

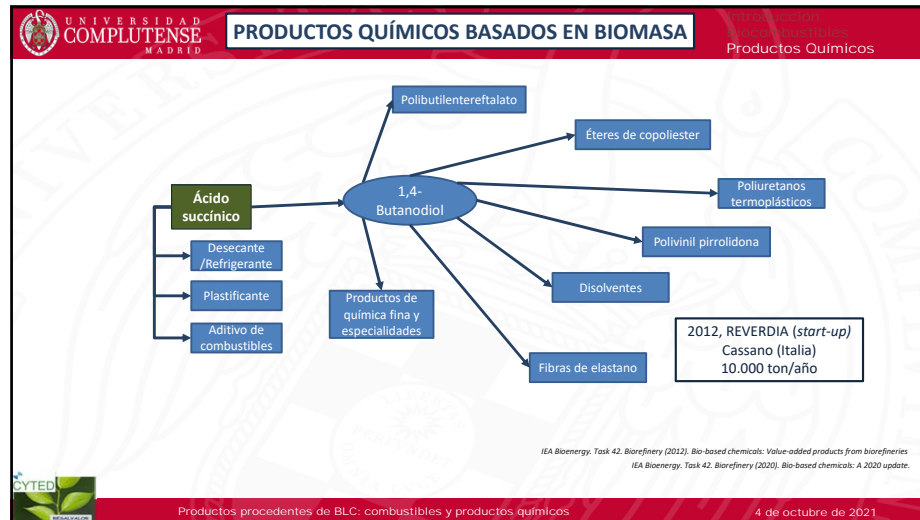
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID PRODUCTOS QUÍMICOS BASADOS EN BIOMASA Productos Químicos

Productos basados en biomasa		Referencia petroquímica
Ácido acético	Fermentación melazas	Ácido acético
Ácido adipico	Fermentación glucosa a ácido c,c-mucónico e hidrogenación catalítica	Ácido adipico
N-butanol	Fermentación ABE	N-butanol
Etileno	A partir de bioetanol	Etileno
Bio-monoetilenglicol (Bio-MEG)	A partir de bioetanol (poco rendimiento)	Monoetilenglicol
Lactato de etilo	A partir de ác. láctico	Acetato de etilo
Ác. 2,5-furanicarboxílico (FDCA)	Transformación química de azúcares a clorometilfurfural	Ácido tereftálico
Polihidroxialcanoatos (PHAs)	Fermentación	Polietileno de alta densidad (HDPE)
Ácido poliláctico (PLA)	Fermentación a ác. láctico y polimerización	Tereftalato de polietileno (PET) y poliestireno (PS)
Ácido Succínico	Fermentación	Anhídrido maleico

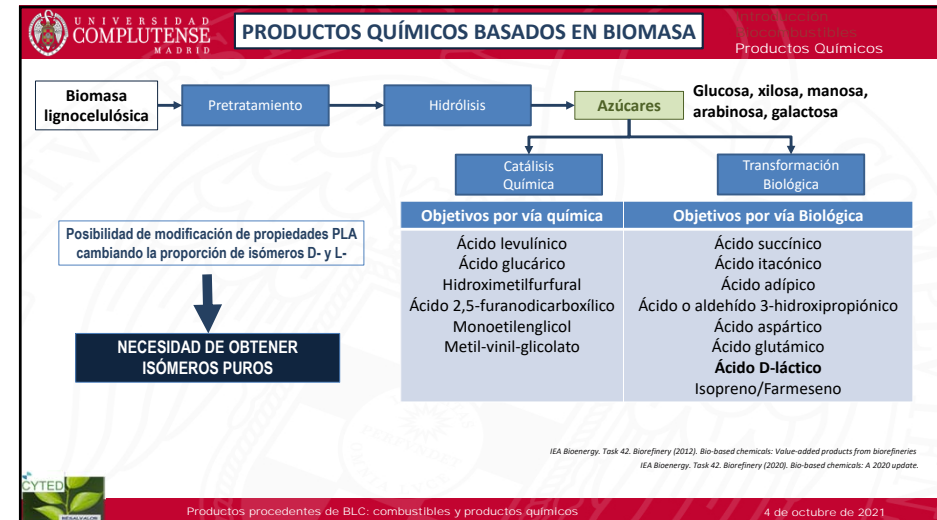
IEA Bioenergy, Task 42, Biorefinery (2012). Bio-based chemicals: Value-added products from biorefineries
IEA Bioenergy, Task 42, Biorefinery (2020). Bio-based chemicals: A 2020 update.

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: THÜNEN, A8A, H2Biyotek, ekodenge, ERA IB, CYTED, ODTU METU, Biopolis, UNIVERSIDAD COMPLUTENSE MADRID.

2a BIORREFINERÍAS GENERACIÓN

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

Inhibición por productos ENZIMAS ↑ €

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

FED-BATCH y Secado parcial

MEZCLA 1 (100% sólidos) vs MEZCLA 3 (6% sólidos)

6 % Sólidos: Glucosa 56 g/L, Fructosa 48 g/L, Galactosa 9 g/L, Arabinosa 8 g/L

10 % Sólidos: Glucosa 30 g/L, Fructosa 22 g/L, Galactosa 3 g/L, Arabinosa 4 g/L

Bar chart showing Rendimiento (%) vs Humedad del residuo de naranja (%). Legend: AZULENAS (g/L), AZULENAS (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 → Fermentación

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 CATABOLICA

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

Graph: Glucosa, Fruct+Galac, D-Láctico (g/L) vs Tiempo (h). Legend: Sim (Glucosa, Fruct+Galac, D-Láctico, Biomasa), Real (Glucosa, Fruct+Galac, D-Láctico, Biomasa).

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