



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
 FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
 Departamento de Ingeniería Química y de los Materiales

CURSO CYTED

VALORIZACIÓN de RESIDUOS, BIOECONOMÍA y ECONOMÍA CIRCULAR

Intensificación de procesos en biorrefinería. Conceptos y ejemplos

Miguel Ladero Galán

Profesor Titular-Dpto. Ingeniería Química y Materiales- Universidad Complutense de Madrid

CONTENIDO

1. INTENSIFICACIÓN DE PROCESOS: CONCEPTO
2. ¿DÓNDE SE PRECISA LA INTENSIFICACIÓN?
3. APLICACIÓN A PRETRATAMIENTOS
4. APLICACIÓN A SACARIFICACIÓN
5. APLICACIÓN A TRANSFORMACIÓN



¿Qué es la Intensificación de procesos?

I
P
:
C
O
N
C
E
P
T
O

Autor	Definición	Paradigma
Cross y Ramshaw (1986)	La estrategia para conseguir reducciones dramáticas en el tamaño de las plantas químicas para conseguir una producción determinada	Reducción del tamaño
Stankiewicz y Moulijn (2000)	Cualquier desarrollo de aparatos y técnicas innovadoras con disminuciones sustanciales en el tamaño de los equipos, el consumo de energía, la generación de residuos que conducen a tecnologías sostenibles	Tecnología sostenible
Ramshaw (2008)	La IP conduce a una tecnología de procesos sustancialmente mejor, más limpia, más segura y más eficiente energéticamente	
Irabien y col. (2010)	Diseño de procesos, tecnologías o cambios operacionales que conducen a un mejor resultado del proceso o del producto, desde el punto de vista ambiental, económico y/o social	Sostenibilidad ambiental, económica y social

Fuente: La Intensificación sostenible de los procesos químicos. A. Irabien y col. Qel, 589, 28-33 (2010)



Modelos de sostenibilidad: el modelo de los tres pilares

I
P
:
C
O
N
C
E
P
T
O



“triple bottom line”
 “triple resultado”

Fuente:
 Sustainability Assessment and Reporting for the University of Michigan's Ann Arbor Campus. S.I. Rodríguez y col. 2002. <http://css.snre.umich.edu/css/doc/CSS02-04.pdf>

Algunas herramientas técnicas y de gestión para el Desarrollo Sostenible

Objetivo: Desarrollo sostenible

- Herramientas conceptuales:** Química verde, Ingeniería verde, Ecología industrial, Energía renovable.
- Herramientas operativas:** Catálisis, Gestión de residuos, Intensificación de procesos.
- Herramientas de control:** Análisis de ciclo de vida, Factor E, Economía atómica.

Beneficios: Turbulencia, Contacto, Colocalización, Energía local, Sinergia operativa.

Detalle importante: perspectivas diversas en el Mundo para la IP

- USA: AICHE-RAPID**
Catálisis y fenómenos físicos
- EUROPA: EFCE-WP_IP**
Fenómenos físicos y sinergia operativa

Instituto RAPID – Departamento de Energía USA
<https://www.aiche.org/rapid/about>

Federación Europea de Ingeniería Química: WP-PI
https://efce.info/WP_PI.html

Fuente: Catalysis: concepts and Green applications. G. Rothenberg. Ed. Wiley-VCH, 2008.
<http://www.catalysisbook.org/>

Punto de partida y Objetivos en Intensificación de procesos

“Adaptar el proceso a la reacción o reacciones químicas o bioquímicas”

IP:

- Reducción de costes (CAPEX y OPEX)
- Menor tamaño (Equipos y plantas)
- Entrada rápida en el mercado
- Procesos más seguros
- Mayor pureza del producto
- Mayor selectividad en proceso
- Control riguroso de proceso
- Menos residuos y subproductos
- Calidad a través del diseño

Nivel microscópico ↔ **Nivel macroscópico**

scale-up (micro to macro)
scale-down (macro to micro)

Herramientas en Intensificación de procesos

IP:

- Equipos (hardware):** Reactores, Equipos operaciones unitarias.
- Métodos (software):** Reactores multi-funcionales, Separaciones híbridas, Formas alternativas de energía, Formas alternativas de operación.

Reactor de disco centrifugo	Reactor mezclador estático
Microrreactor	Mezclador estático
Intercambiador compacto	Adsorbedor centrifugo
Destilación reactiva	Extracción reactiva
Extracción reactiva	Reactores de membrana
Destilación-membranas	Absorción-membranas
Absorción-membranas	Destilación-adsorción
Destilación-adsorción	Cámpas centrifugos
Cámpas centrifugos	Microondas/ultrasonidos
Microondas/ultrasonidos	Plasma / Supercríticos
Plasma / Supercríticos	Discontinuo a continuo
Discontinuo a continuo	Operación pulsante
Operación pulsante	

https://www.youtube.com/watch?v=4H2Vv7_cCCc

La biorefinería termoquímica: fraccionamiento termocatalítico

PRETRATAMIENTOS: Físicos: térmicos, Físicos: solubilización, Químicos: ácidos y bases, Físicoquímicos: explosión, Biológicos: hongos...

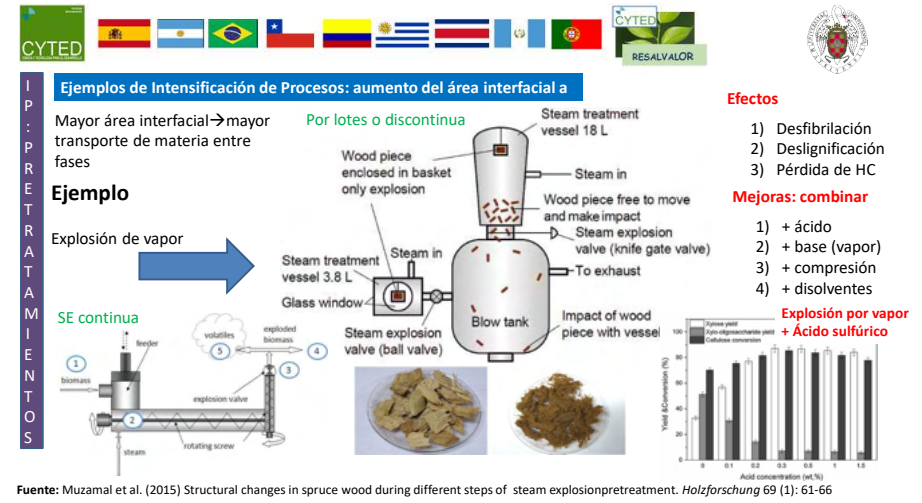
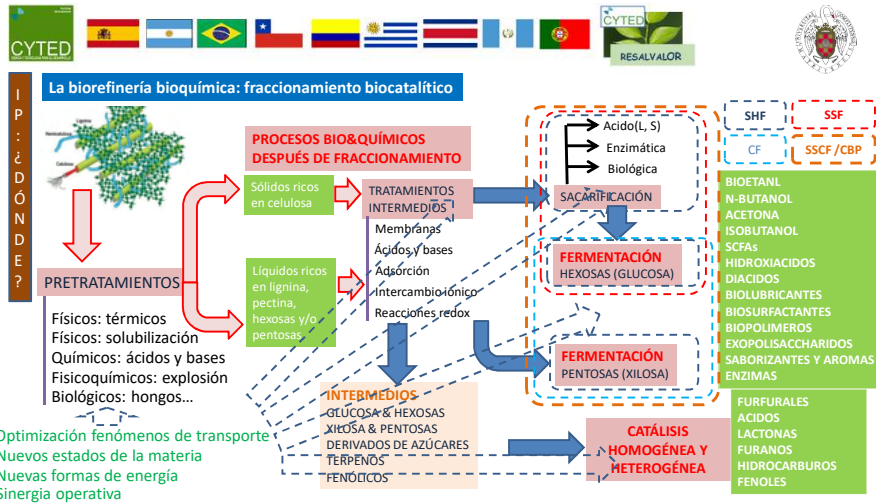
PROCESOS TÉRMICOS Y TERMOCATALÍTICOS:

Anóxico Vapor sí/no Catalizador sí/no	Torrefacción (<300 °C) Pirólisis lenta (300 °C<T<600 °C) Pirólisis rápida (600 °C<T<1100 °C) Pirólisis flash (900 °C<T<1300 °C)
Mucha agua Catalizador sí/no	Procesos hidrotérmicos (<400 °C) (40-150 atm)
Poco oxígeno Vapor sí/no Catalizador sí/no	Gasificación (hasta 1100 °C) Secado y pirólisis previos
Mucho oxígeno	Incineración/ combustión (hasta 1500-1800 °C)

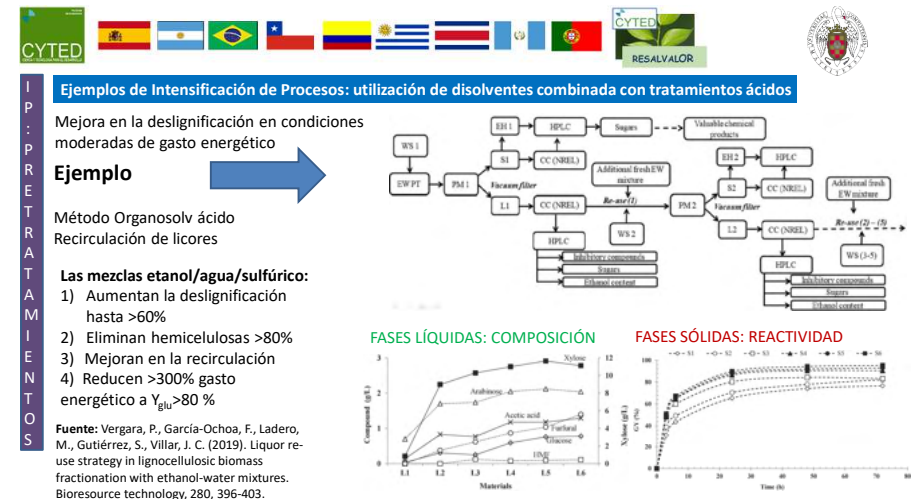
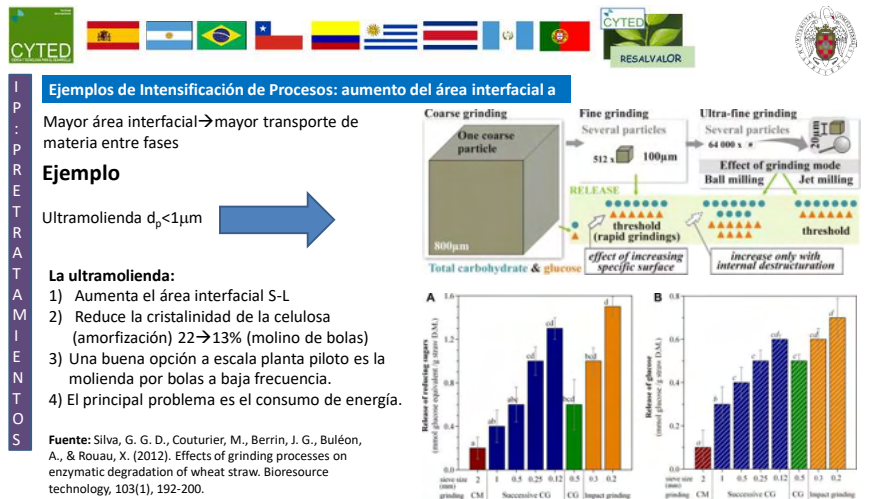
Productos: Metanol, etanol, butanol, amoníaco, gasolina y diésel FT, aldehídos, cetonas, epóxidos, terpenos, fenólicos, furanos.

Bioprocesos Bio/catálisis

Intermedios: Biocarbón, Bioacete, Gases de pirólisis, Gas de síntesis (H₂+CO), Dióxido de carbono(CO₂)

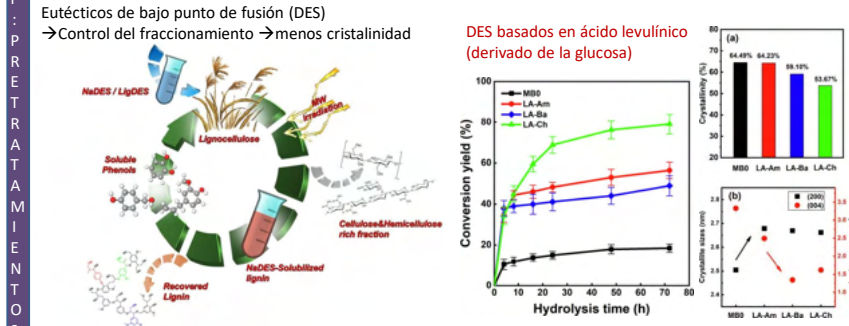


Fuente: Muzamal et al. (2015) Structural changes in spruce wood during different steps of steam explosion pretreatment. *Holzforschung* 69 (1): 61-66





Ejemplos de Intensificación de Procesos: utilización de nuevos disolventes –eutéticos de bajo punto de fusión–

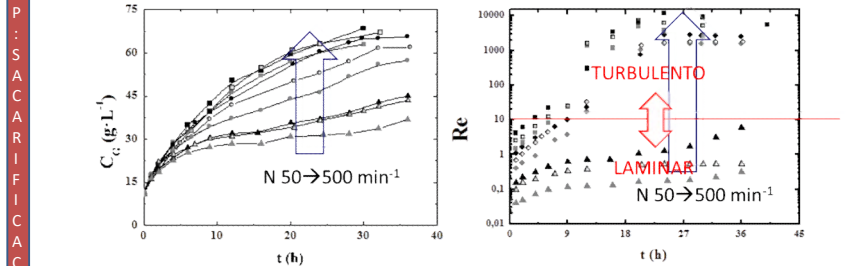


Fuente: Xu, H., Peng, J., Kong, Y., Liu, Y., Su, Z., Li, B., ... Tian, W. (2020). Key process parameters for deep eutectic solvents pretreatment of lignocellulosic biomass materials: A review. *Bioresource technology*, 310, 123416.

Fuente: Ling, Z., Guo, Z., Huang, C., Yao, L., Xu, F. (2020). Deconstruction of oriented crystalline cellulose by novel levulinic acid based deep eutectic solvents pretreatment for improved enzymatic accessibility. *Bioresource technology*, 305, 123025.



Ejemplos de Intensificación de Procesos: Aumento de la velocidad de agitación



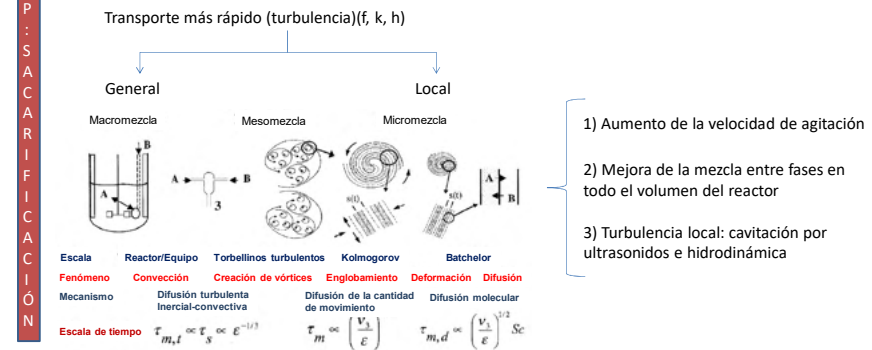
Efecto de la velocidad de agitación

- Velocidades lentas: régimen laminar...baja conversión
- Velocidades medias: transición de laminar a turbulento...media a alta conversión
- Velocidades altas. régimen turbulento...alta conversión

Fuentes: Wojtusik et al. *Bioresource technology* 216 (2016) 28-35
Gaona, A., Lawryshyn, Y., Saville, B. *Energy Science & Engineering*, 7(5) (2019) 1823-1837.



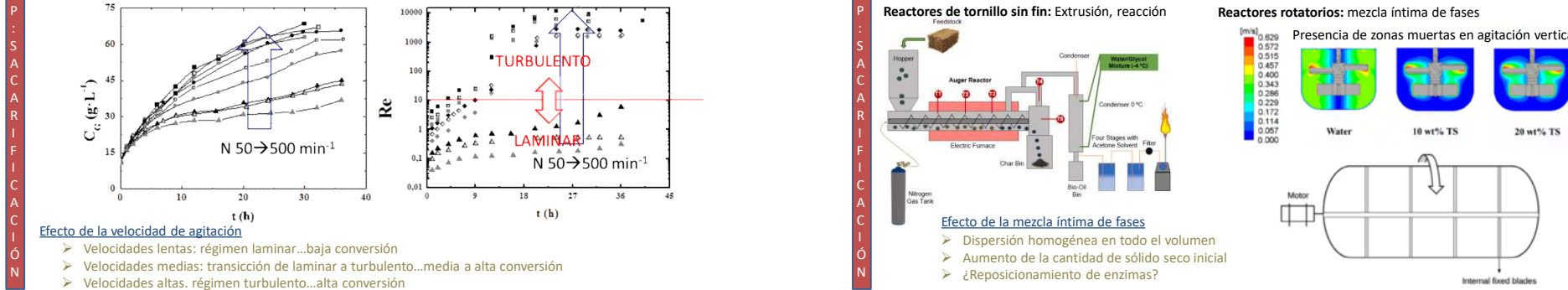
Ejemplos de Intensificación de Procesos: transporte general y local más rápido



Fuente: Chemical processing and micromixing in confined impinging jets. Johnson y Prud'homme *AIChE J.*, 49(9), 2264-2282 (2003).



Ejemplos de Intensificación de Procesos: Mejora de la mezcla en todo el reactor



Fuente: Pino, M. S., Rodríguez-Jasso, R. M., Michelin, M., Flores-Gallegos, A. C., Morales-Rodríguez, R., Teixeira, J. A., & Ruiz, H. A. (2018). *Chemical Engineering Journal*, 347, 119-136.

Ejemplos de Intensificación de Procesos: efectos de la cavitación, combinación de operaciones

Efecto de la combinación de ultrasonidos (cavitación) y ozono (generación de radicales)

- Los ultrasonidos liberan proteínas a la fase acuosa y aumentó la viabilidad de los lisos
- El ozono induce la despolimerización de carbohidratos y de polímeros con fósforo
- El doble pretratamiento redujo en un 95 % los residuos de disolventes y en un 80 % el tiempo de extracción

Fuente: Gonzalez-Balderas, R. M., Velasquez-Orta, S. B., Ledesma, M. O. (2020). Biorefinery process intensification by ultrasound and ozone for phosphorus and biocompounds recovery from microalgae. *Chemical Engineering and Processing-Process Intensification*, 153, 107951.

Ejemplos de Intensificación de Procesos: sinergia enzimática, "channelling"

Enzimas celulósicas: fuentes, tipos

Sistemas no complejados: hongos

- Exoenzimas: se secretan al medio
- pH óptimo: ácido
- T óptima: igual o superior a 50 °C

Sistemas complejados: bacterias

- Enzimas endógenas o ligadas a membrana
- pH óptimo: neutro
- T óptima: muy variable, termo-, psico-meso-

"channelling": cercanía enzimática, "one-pot", colocalización → microrreactores naturales

Sinergia positiva: los productos de unas son sustratos de otras. Los inhibidores desaparecen.

Enzimas auxiliares:

- LPMOs (lytic polysaccharide monooxygenases): actúan creando zonas de ataque para las celulosas
- Xilanasas, β-xilosidasas, arabinofuranosidasas, mananasas...: actúan en las hemicelulasas
- Lacasas: oxidan, degradan, polimerizan la lignina.
- Otras proteínas (swolleninas, expansinas): abren las microfibrillas, reducen cristalinidad.

Fuentes: Juturu y Wu. Microbial cellulases: Engineering, production and applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 2014 33:188–203. Garcia-Ochoa, F., Vergara, P., Wojtusik, M., Gutiérrez, S., Santos, V. E., Ladero, M., & Villar, J. C. (2021). Multi-feedstock lignocellulosic biorefineries based on biological processes: An overview. *Industrial Crops and Products*, 172, 114062.

Ejemplos de Intensificación de Procesos: combinación de operaciones

Combinar molinda y reacción:

- Aumenta el área interfacial S-L
- Mejora los rendimientos de hidrólisis
- Temperaturas más suaves
- Menor necesidad de agua: alto contenido en sólido seco
- Tratamiento en continuo: extrusión
- Problema: falta de reproducibilidad
- Problema: coste energético
- Problema: desactivación mecánica

Palabras claves: "Mechanochemistry" "Reactive extrusión"

Fuente: Gaudino, E. C., Cravotto, G., Manzoli, M., & Tabasso, S. (2021). Sono-and mechanochemical technologies in the catalytic conversion of biomass. *Chemical Society Reviews*, 50(3), 1785-1812.

Ejemplos de Intensificación de Procesos: nuevas fuentes de energía –microondas-

TIEMPOS MUY CORTOS

Energía ondulatoria → Microondas 2,45 GHz

- Alquilaciones, polimerizaciones... reacciones de adición
- Esterificaciones, amidaciones... ciones de condensación

Delignificación

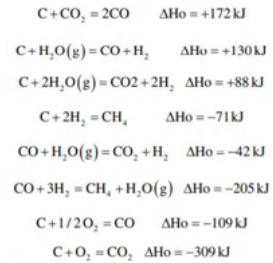
Extraíbles de bajo peso molecular

Fuente: Zhou, J., Xu, W., You, Z., Wang, Z., Luo, Y., Gao, L., ... Lan, L. (2016). A new type of power energy for accelerating chemical reactions: the nature of a microwave-driving force for accelerating chemical reactions. *Scientific reports*, 6(1), 1-6.

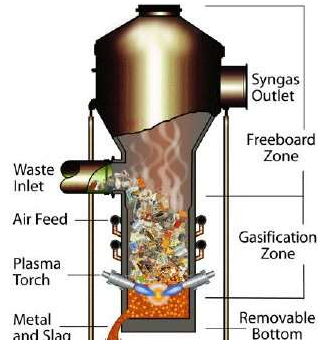
Fuente: Aguilar-Reynosa, A., Romani, A., Rodríguez-Jasso, R. M., Aguilar, C. N., Garrote, G., Ruiz, H. A. (2017). Microwave heating processing as alternative of pretreatment in second-generation biorefinery: An overview. *Energy Conversion and Management*, 136, 50-65.



Ejemplos de Intensificación de Procesos: nuevos estados de agregación de la materia—plasma-



Lectura:
Fabry, F., Rehmet, C., Rohani, V., & Fulcheri, L. (2013). Waste gasification by thermal plasma: a review. *Waste and Biomass Valorization*, 4(3), 421-439.



- Tecnología ya a nivel industrial (2000→)
- Aplicada a residuos sólidos municipales, biomasa, residuos peligrosos, suelos contaminados...
- Arcos de plasma DC/AC
- Radiofrecuencia (RF)
- Microondas (MW)
- 15000 °C Temp. máxima
- Eliminación de carbón y alquitrán casi total
- Con vapor de agua→gas muy rico en hidrógeno y CO.
- Compañías que venden esta tecnología: Westinghouse, Europlasma, Tetronics y Phoenix Solutions Company (PSC)



Algunas lecturas recomendadas más...

Grillo, G., Calcio Gaudino, E., Rosa, R., Leonelli, C., Timonina, A., Grygiskis, S., ... & Cravotto, G. (2021). Green Deep Eutectic Solvents for Microwave-Assisted Biomass Delignification and Valorisation. *Molecules*, 26(4), 798.

González-Rivera, J., Spepi, A., Ferrari, C., Duce, C., Longo, I., Falconieri, D., ... & Tine, M. R. (2016). Novel configurations for a citrus waste based biorefinery: from solventless to simultaneous ultrasound and microwave assisted extraction. *Green Chemistry*, 18(24), 6482-6492.

Sanders, J. P. M., Clark, J. H., Harmsen, G. J., Heeres, H. J., Heijnen, J. J., Kersten, S. R., ... & Moulijn, J. A. (2012). Process intensification in the future production of base chemicals from biomass. *Chemical engineering and processing: process intensification*, 51, 117-136.

Long, N. V. D., Kim, S., & Lee, M. (2016). Design and optimization of intensified biorefinery process for furfural production through a systematic procedure. *Biochemical engineering journal*, 116, 166-175.

Esteban, J., Vorholt, A. J., & Leitner, W. (2020). An overview of the biphasic dehydration of sugars to 5-hydroxymethylfurfural and furfural: a rational selection of solvents using COSMO-RS and selection guides. *Green Chemistry*, 22(7), 2097-2128.

Martin-Dominguez, V., Estevez, J., Ojebarrera, F. D. B., Santos, V. E., & Ladero, M. (2018). Fumaric acid production: a biorefinery perspective. *Fermentation*, 4(2), 33.

Ricciardi, L., Verboom, W., Lange, J. P., & Huskens, J. (2020). Reactive Extraction Enhanced by Synergic Microwave Heating: Furfural Yield Boost in Biphasic Systems. *ChemSusChem*, 13(14), 3589.

Chambon, C. L., Verdia, P., Fennell, P. S., & Hallett, J. P. (2021). Process intensification of the IonoSolv pretreatment: effects of biomass loading, particle size and scale-up from 10 mL to 1 L. *Scientific reports*, 11(1), 1-15.

Antunes, F. A. F., Chandel, A. K., Brumano, L. P., Hilares, R. T., Peres, G. F., Ayabe, L. E., ... & Da Silva, S. S. (2018). A novel process intensification strategy for second-generation ethanol production from sugarcane bagasse in fluidized bed reactor. *Renewable Energy*, 124, 189-196.

Méndez-Liter, J. A., de Eugenio, L. I., Nieto-Domínguez, M., Prieto, A., & Martínez, M. J. (2020). Hemicellulases from *Penicillium* and *Talaromyces* for lignocellulosic biomass valorization—A review. *Bioresour Technol*, 124623.