



**CENER**

ADItch

CENTRO NACIONAL DE  
ENERGÍAS RENOVABLES

---

# CENTRO NACIONAL DE ENERGÍAS RENOVABLES

## FUNDACIÓN CENER - CIEMAT

---

### Building Blocks: FRACCIONAMIENTO

AgroBiotech Innovación

27 de noviembre de 2015

---



MINISTERIO DE  
INDUSTRIA, ENERGÍA  
Y TURISMO

MINISTERIO DE  
ECONOMÍA Y  
COMPETITIVIDAD

**Ciemat**  
Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas



**Gobierno  
de Navarra**



**CENER**

CENTRO NACIONAL DE  
ENERGÍAS RENOVABLES

ADItch

# índice

---

1. Biorefineria

---

2. Building blocks

---

3. Fraccionamiento

---

---

---

---



# 1. Biorefinerías

# Biorefinería: Definición

“**Biorefinería**” industria capaz de llevar a cabo el fraccionamiento y refinado de la biomasa para la obtención de bio-energía, bio-combustibles y otros bio-productos químicos.

Materia prima: Biomasa lignocelulósica

Incluye procesos:

- bioquímicos ,
- termoquímicos y
- biotecnológicos

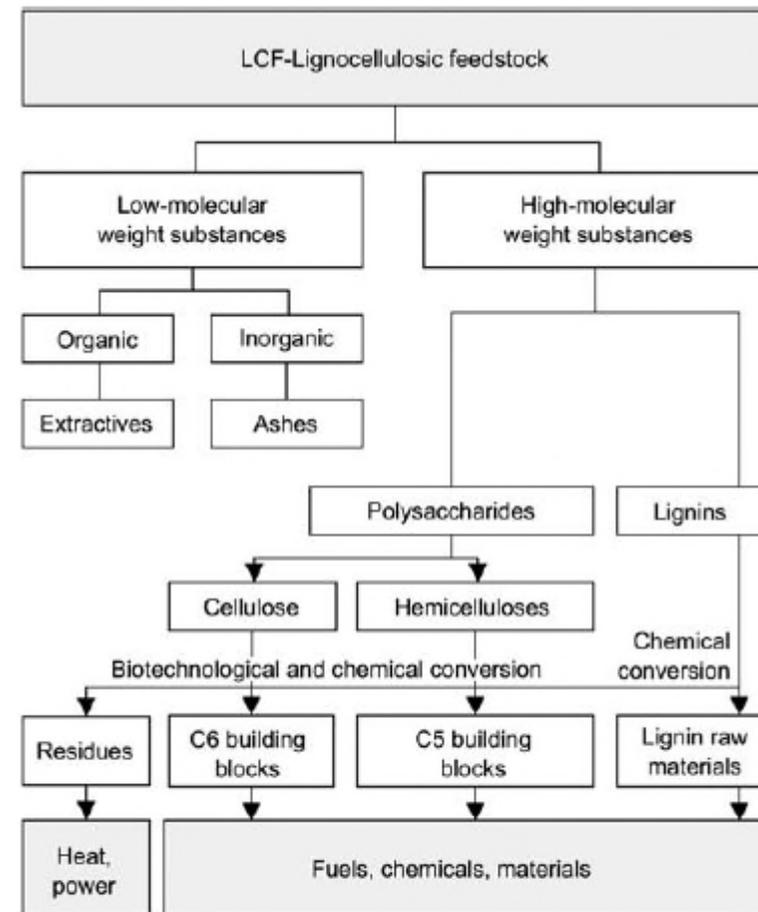


Figure 1 Chemical-technical major groups of lignocellulosic feedstock according to Fengel and Wegener (1984) and product trees derived from their essential components (Kamm et al. 2006).

## Biorefinerías: aprovechamiento en cascada

---

**Cascading approach** :evitar el uso no sostenible de la biomasa, utilizándola secuencialmente

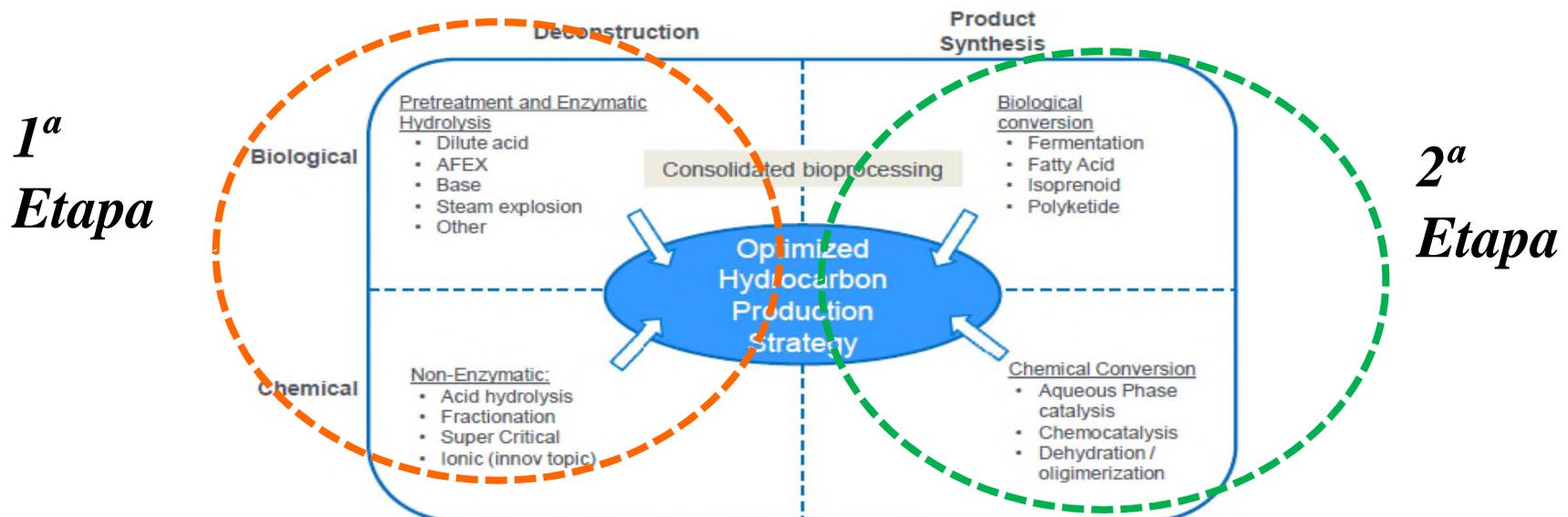
- ✓ aumenta la eficiencia de los recursos,
- ✓ el uso sostenible y
- ✓ la generación de valor disponibilidad general de suministro

La aplicación práctica de las normas en cascada se encuentra con dos problemas:

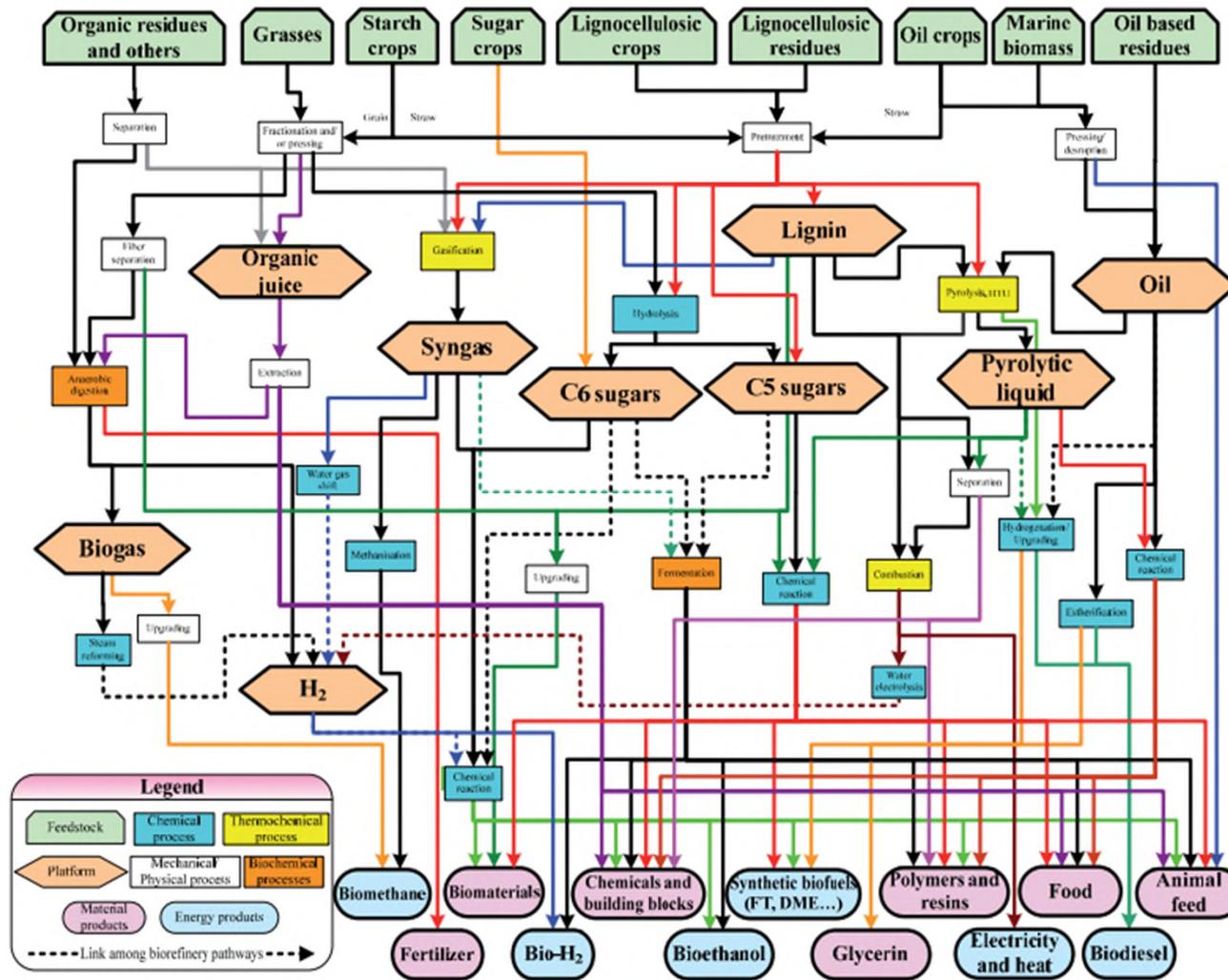
- (1) ¿cómo puede implantar un uso secuencial de biomasa?
- (2) ¿cómo se puede desarrollar si va en contra de entorno de mercado existente en la actualidad?

# Biorefinería - Fundamentos de los Procesos (I)

- Objetivo: optimizar la producción de azúcares y convertir éstos en otros bioproductos (alcoholes, hidrocarburos, etc.)
- 1ª Etapa: Fraccionamiento/deconstrucción de la biomasa: Biológico vs Químico
- 2ª Etapa: Síntesis de productos: Biológicos vs Químicos

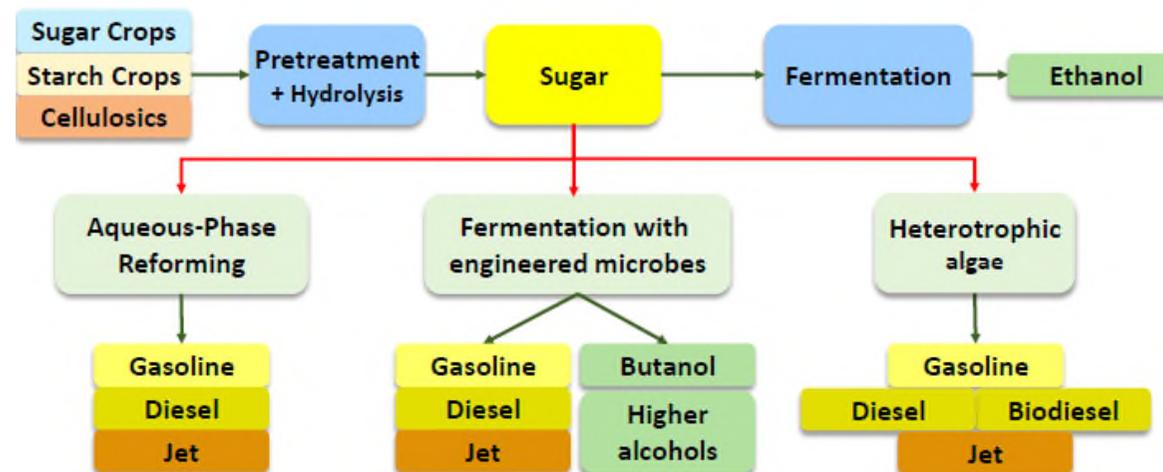


# Biorefinería- Posibilidades



# Biorefinería - Fundamentos de los Procesos (II)

- Es importante disponer de un **proceso de fraccionamiento lo más eficiente posible** y lograr **optimizar y desarrollar** a gran escala los **procesos de conversión** que se producen aguas abajo.
- La conversión de la biomasa en bioproductos requiere un **aprovechamiento efectivo de las fracciones azucaradas** (celulosa y hemicelulosa) y la lignina.



# Biorefinería - Fundamentos de los Procesos (III)

- Naturaleza de los procesos de conversión (2ª Etapa):
  - Procesos biológicos (fermentaciones)
  - Procesos químicos (ej.: deshidratación, reformado en fase acuosa- APR, etc...)
- **Procesos biológicos (fermentación):**
  - Microorganismos convencionales → levaduras y bacterias (ej: fermentación alcohólica, ABE)
  - Microorganismos OGM (ej: producción de alcoholes, hidrocarburos, etc.)
  - Productos: alcoholes superiores, ácido láctico, isoprenoides, ácidos grasos, polipéptidos, etc.
- **Procesos químicos:**
  - Condiciones más severas: temperatura, presión
  - Reacciones: hidrólisis, deshidratación, isomerización, condensación, reformado, hidrogenación, oxidación, otros.
  - Catalizadores: ácidos, básicos, metales-bases, óxidos metálicos, multifuncionales, etc.
  - Productos: furanos, hidrocarburos y derivados

# Biorefinería - Materias primas

---

## BIOMASA

### ➤ Azúcares extraídos de la biomasa :

➤ Monómeros : hexosas, pentosas, etc.

➤ Polímeros: almidón, inulina, celulosa, alginatos, quitosanos

### ➤ Moléculas base (Building block chemicals) : Etanol, Furanos, Glicerol

y derivados, Bio-hidrocarburos, Acido láctico, Acido y aldehído hidroxipropionico

*(Listado completado en el año 2010 . Vol 12. Nº4. April 2010. Pages 525-728 Bozell, J.J. and Petersen, G.R.)*



## 2. Building Blocks

# Building blocks: definición

---

«**Building blocks**»: unidades estructurales, elementos constitutivos, componentes esenciales de cada proceso a partir de los cuales y mediante rutas químicas o bioquímicas, se producen otros de mayor tamaño o de mayor complejidad.

# Building blocks

---

Las estrategias emergentes implican nuevos bloques y productos químicos de construcción, nuevas cadenas de valor, las nuevas inversiones en plantas e infraestructura. Estos nuevos bloques de construcción se producen a menudo por nuevos procesos, especialmente por la biotecnología industrial, usando levaduras / hongos, bacterias y enzimas para producir los nuevos productos químicos tales como el ácido succínico o láctico de una manera suficiente

# 12 most promising new top value added chemicals

Most promising new top value added chemicals in 2004 and 2010

	Werpy and Petersen, 2004	Bozell and Petersen, 2010
1.	Succinic, Fumaric and Malic acid as 1,4-diacids	Ethanol
2	2,5-Furan dicarboxylic acid (FDCA)	Furans (HMF, Furfural, FDCA)
3	3-Hydroxy propionic acid (3-HPA)	Glycerol and derivatives
4	Aspartic acid	Biohydrocarbons (Isoprene and others)
5	Glucaric acid	Lactic acid
6	Glutamic acid	Succinic acid
7	Itaconic acid	Hydropropionic acid and aldehyde
8	Levulinic acid	Levulinic acid
9	3-Hydroxybutyrolactone	Sorbitol
10	Glycerol	Xylitol
11	Sorbitol	
12	Xylitol and Arabinitol	



**CENER**  
ADitech

CENTRO NACIONAL DE  
ENERGÍAS RENOVABLES



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

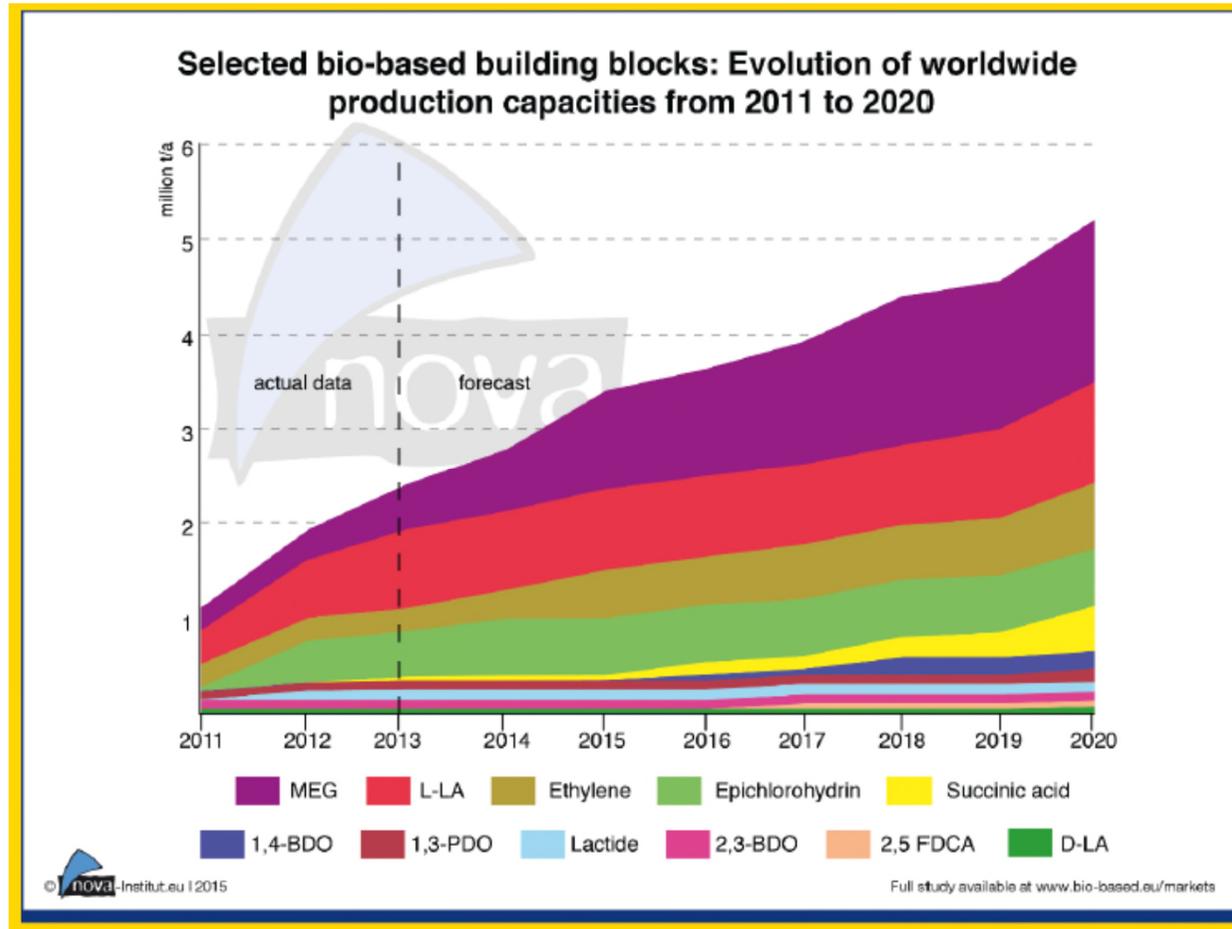
MINISTERIO DE  
INDUSTRIA, ENERGÍA  
Y TURISMO

MINISTERIO DE  
ECONOMÍA Y  
COMPETITIVIDAD

**Cimat**  
Centro de Investigaciones  
Energéticas, Poliméricas  
y Tecnológicas



**Gobierno  
de Navarra**



Most important new bio-based building blocks, cumulated capacities worldwide 2011 to 2020 (Aeschelmann et al., 2015).

# Productos obtenidos: vía química

---

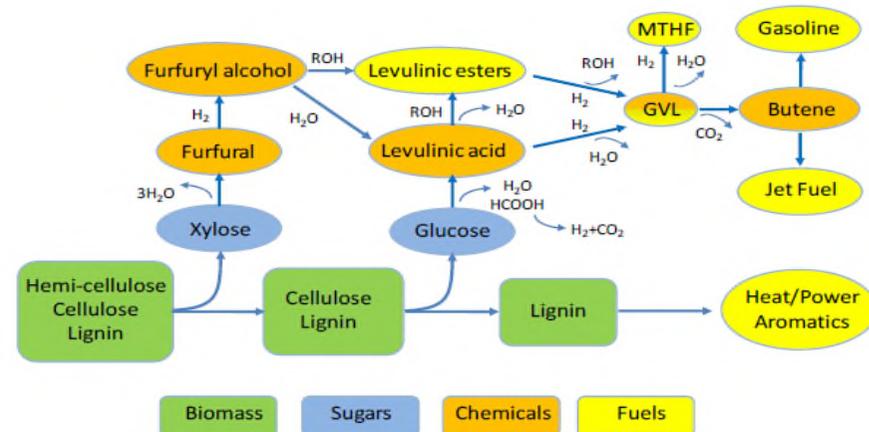
## Conversión termoquímica:

- Ácido levulínico y derivados
- Sorbitol y derivados
- Furanos: furfural, HMF, etc.

# Procesos químicos/catalíticos- Virent Energy

## Ácido levulínico (LA) como compuesto intermedio para la obtención de biocarburantes y otros Bioproductos

- Proceso 2 etapas: cat acido
  - 210-220°C; 25 bar; 12 s
  - 190-200°C; 14 bar
- Producto obtenido a partir de pentosas y hexosas
- Azúcares → *furfurales* (*furfural e HMF*) → *Ácido furfurílico* → LA
- LA → GVL (*Gamma Valerolactona*) ( $C_5H_8O_2$ )
- Aplicaciones GVL:
  - Solventes
  - Polímeros
  - Combustible en mezcla con otros hidrocarburos
  - Materia prima para procesos de síntesis:
    - Metil-tetrahidrofurano: combustible
    - Buteno: se puede polimerizar para dar lugar a gasolina o jet-fuel

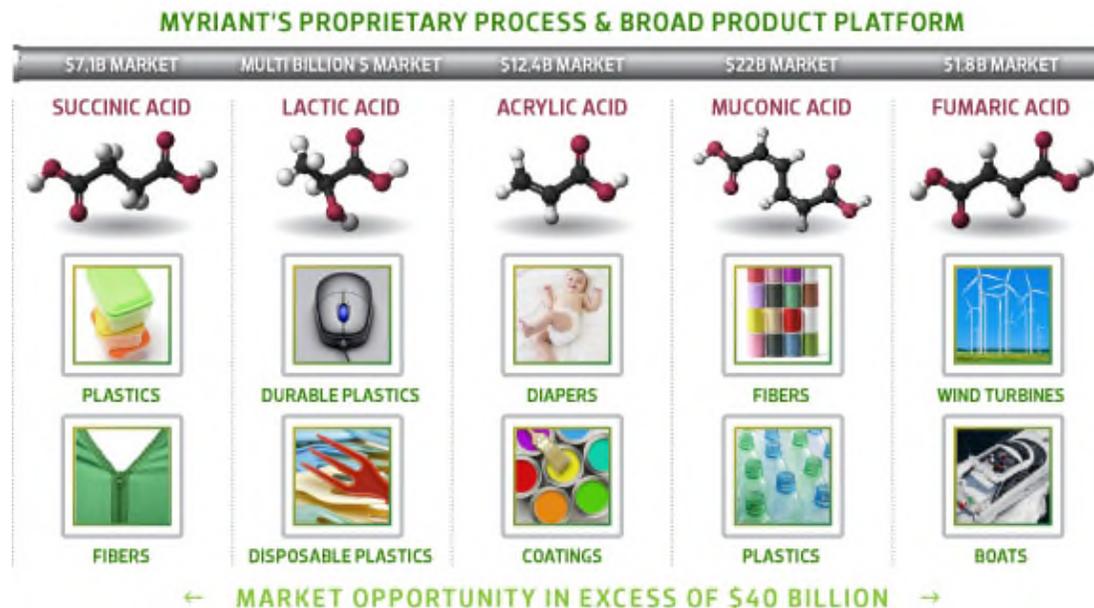


# Productos obtenidos: vía biológica

## -Procesos biológicos/Fermentación:

-Azúcares C6: ácido láctico, ácido succínico, butanol, ácido 3-hidroxipropiónico; 1,3 propanodiol, poli-hidroxi-alcanoatos (PHAs), L-lisina, etc.

-Azúcares C5: derivados del ácido itacónico; furanos; etc.



**CENER**  
ADitech

CENTRO NACIONAL DE  
ENERGÍAS RENOVABLES



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO DE  
INDUSTRIA, ENERGÍA  
Y TURISMO

MINISTERIO DE  
ECONOMÍA Y  
COMPETITIVIDAD

**Cimat**  
Centro de Investigaciones  
Energéticas, Polimerizaciónes  
y Tecnológicas



**Gobierno  
de Navarra**

# Procesos Biológicos - Myriant

## Ácido Succínico (C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>) como intermedio para producción de bioproductos

- Materias primas: grano de sorgo dulce, lignocelulosa, etc.
- Microorganismos NO OMG y OMG (*E. coli recombinante*)
- Conversión biológica-fermentación (anaerobias facultativas-bacterias gastrointestinales y lácticas) + consumo de CO<sub>2</sub> (1:1)
- Producto final: ácido succínico (polímeros, solventes, pigmentos, etc)
- Subproductos: etanol, acetato, lactato, fórmico, (depende microorganismo)
- Plantas producción: 30.000-50.000 t/año de ácido biosuccínico

# Procesos Biologicos- Amyris

## Farneseno (Biofene®) como intermedio para producción de combustibles

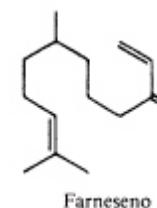
- Materias primas: sorgo dulce, caña de azúcar, etc.

- Microorganismo OMG (levadura)

- Producto final: isoprenoide de 15 carbonos →diesel renovable

- Subproductos: polímeros, lubricantes, otros compuestos químicos

- Planta piloto; 1,8 t/dia de sorgo



# Procesos Biológicos- Global Energies

## Isobuteno como intermedio para producción de combustibles y bioproductos

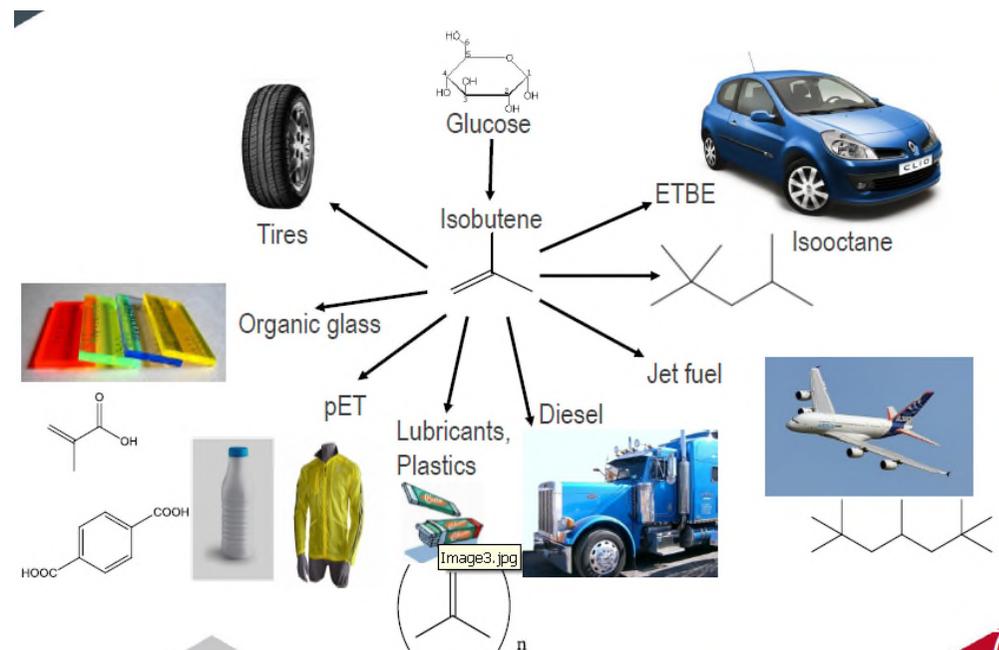
➤ Materias primas azucaradas: remolacha, caña, grano de cereal, y material lignocelulósico

➤ **Organismo OMG**

➤ Costes reducidos

➤ No inhibiciones

➤ No se requiere extracción con solventes ni destilación



# Procesos Biológicos- Old town fuel & fiber

---

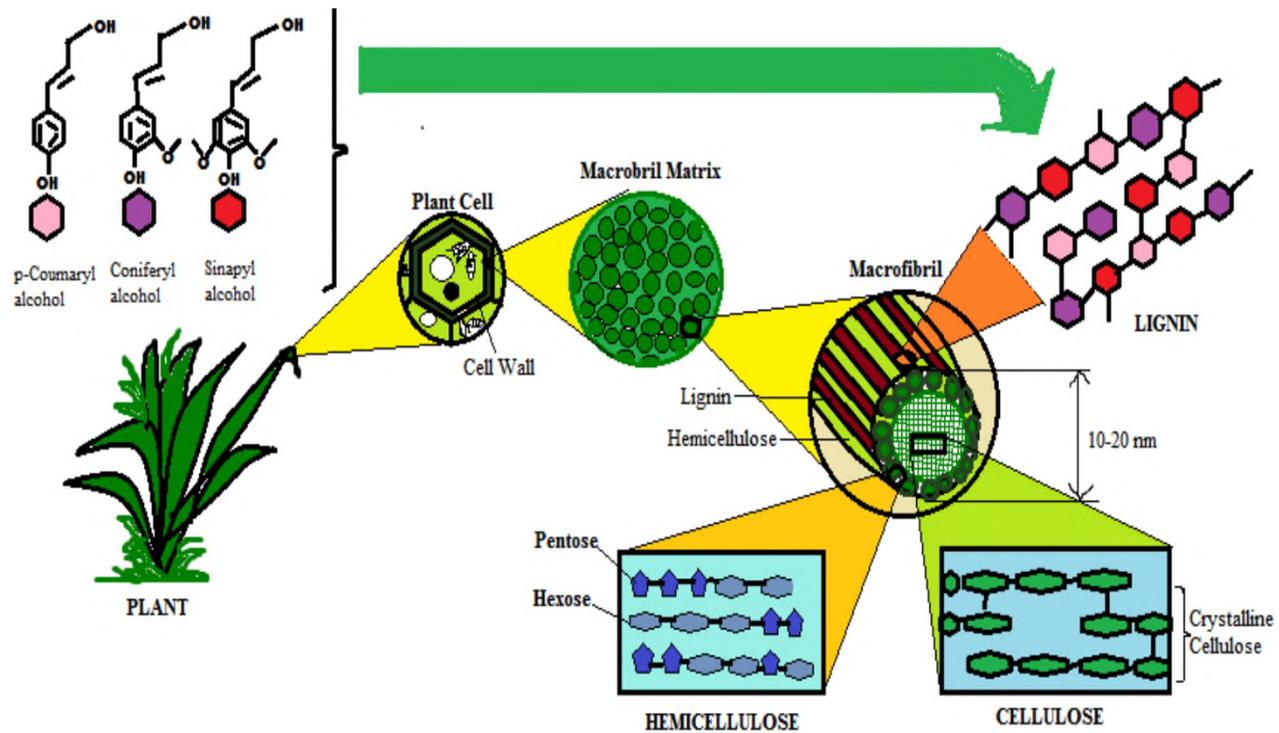
## Butanol y ácido acético

- Materias primas azucaradas: biomasa forestal
- Adaptación de industrias papeleras/ bioetanol
- Microorganismos NO OMG y **OMG (tipo Clostridium)**

### 3. Fraccionamiento



# Fraccionamiento: Biomasa lignocelulosa



**CENER**  
ADitech

CENTRO NACIONAL DE  
ENERGÍAS RENOVABLES



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO DE  
INDUSTRIA, ENERGÍA  
Y TURISMO

MINISTERIO DE  
ECONOMÍA Y  
COMPETITIVIDAD

**Cimat**  
Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas



GOBIERNO  
DE NAVARRA

# Fraccionamiento: Composición

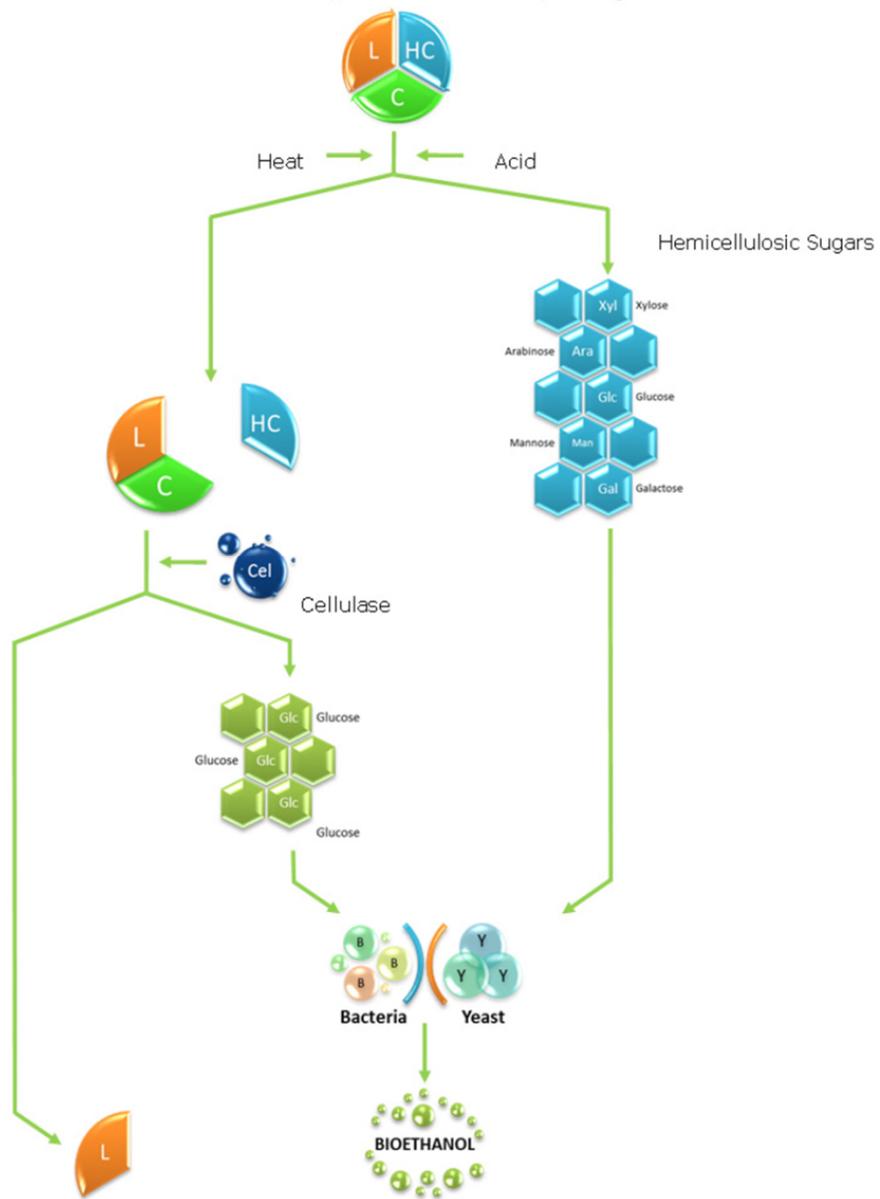
Material	Celulosa	Hemicelulosa	Lignina	Cenizas	Extractivos
Maderas duras	45±2* 45-55%**	30±5 24-40%**	20±4 18-25%**	0,6±0,2	5±3
Corteza madera dura	22-40*	20-38	30-55	0,8±0,2	6±2
Maderas blandas	42±2* 45-50%**	27±2* 5-35%**	28±3* 25-35%**	0,5±0,1	3±2
Corteza madera blanda	18-38	15-33	30-60	0,8±0,2	4±2
Herbáceos	40%**	25-50%**	10-30%**	n.d	n.d.



## PRETREATMENT / FERMENTATION

### Lignocellulosic Biomass

C = Cellulose; HC = Hemicellulose; L = Lignin



# Fraccionamiento

---

Los procesos de pretratamiento se clasifican en las siguientes categorías:

- Físicos (mecánicos)
- Biológicos
- Químicos
- Físico-químicos (termoquímicos)
- También puede haber combinaciones de algunos de ellos

# Fraccionamiento: pretratamientos

---

Los pretratamientos físico-químicos se basan en la aplicación de elevadas temperaturas (generalmente entre 150-250°C, ) y presiones y en ocasiones también en el empleo de catalizadores. Dentro de ellos se encuentran:

- Explosión a vapor
- Explosión con CO<sub>2</sub>
- Liquid Hot Water
- Explosión con amonio (AFEX)
- Percolación y recirculación con amonio (ARP)
- Fluidos supercríticos



**CENER**  
ADitech

CENTRO NACIONAL DE  
ENERGÍAS RENOVABLES



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO DE  
INDUSTRIA, ENERGÍA  
Y TURISMO

MINISTERIO DE  
ECONOMÍA Y  
COMPETITIVIDAD

**Cimat**  
Centro de Investigaciones  
Energéticas, Medioambientales  
y Tecnológicas



**Gobierno  
de Navarra**

# Fraccionamiento: comparativa

Pretratamiento	Parámetros operacionales (Viabilidad técnica)	Parámetros Económicos (Viabilidad Económica)	Parámetros Medioambientales (Viabilidad Medioambiental)	Observaciones adicionales
Mecánico (reducción tamaño y extrusión)	Verde	Rojo	Rojo	Buenos rendimientos. Pretratamiento versátil. No viable económicamente como pretratamiento único debido al elevado coste energético. Elevado consumo energía
Liquid Hot Water/ Autohidrólisis	Verde	Verde	Verde	Buenos rendimientos, Pretratamiento muy versátil para todo tipo de materias primas. Viable económicamente. Bajo impacto ambiental
Ácido débil	Verde	Verde	Amarillo	Elevados rendimientos de hidrólisis. Muy adecuado para biomasa con bajo contenido en lignina. Viable económicamente. Requiere neutralización posterior.
Ácido concentrado	Verde	Rojo	Rojo	Rendimientos elevados. Adecuado para biomasa forestal. Elevado coste económico debido a los materiales anticorrosión. Elevado impacto ambiental por ácido fuerte, corrosivo, tóxico y peligroso
Alcalino	Verde	Verde	Amarillo	Elevados rendimientos de hidrólisis. Adecuado para biomasa con bajo contenido en lignina. Viable económicamente. Medio impacto ambiental requiere eliminación de
Organosolv	Verde	Amarillo	Rojo	Buenos rendimientos. Interesante si se quiere recuperar la lignina (lignina de alta calidad). Mayor inversión al emplear solventes. El solvente puede ser tóxico para los microorganismos.
Oxidación húmeda/Explosión húmeda	Verde	Amarillo	Verde	Buenos rendimientos. Mayor inversión. Bajo impacto ambiental
Explosión a vapor	Verde	Verde	Amarillo	Buenos rendimientos. Adecuado para maderas duras y residuos agrícolas. Viable económicamente pero requiere instalación preparada. Medio impacto ambiental (energía)
AFEX	Verde	Amarillo	Rojo	Buenos rendimientos. Adecuado materias primas bajo contenido en lignina. Mayor inversión asociada al proceso. Elevado impacto ambiental (Recuperación del NH <sub>3</sub> )



**CENER**  
ADITECH

CENTRO NACIONAL DE  
ENERGÍAS RENOVABLES



GOBIERNO  
DE ESPAÑA

MINISTERIO DE  
INDUSTRIA, ENERGÍA  
Y TURISMO

MINISTERIO DE  
ECONOMÍA Y  
COMPETITIVIDAD

**Cimat**  
Centro de Investigaciones  
Energéticas, Polimerización  
y Tecnológica



**Gobierno  
de Navarra**

[www.cener.com](http://www.cener.com)



**CENER**

CENTRO NACIONAL DE  
ENERGÍAS RENOVABLES

