



Universidad
Zaragoza

UVa

BIORREFINERÍAS BASADAS EN EXPLOTACIONES AGROPECUARIAS Y FORESTALES



Instituto Universitario de Investigación
en Ciencias Ambientales
de Aragón
Universidad Zaragoza

Documento elaborado por Pablo Martín-Ramos y Jesús Martín-Gil bajo licencia Creative Commons Reconocimiento - NoComercial - CompartirIgual 4.0 International License





Autores

UICA, Universidad de Zaragoza

Pablo Martín Ramos

Dpto. CC. Agrarias y del Medio Natural, EPS,
Universidad de Zaragoza, Carretera de Cuarte
s/n, 22071, Huesca. pmr@unizar.es

ETSIIAA, Universidad de Valladolid

Jesús Martín Gil

Dpto. Ing^a Agroforestal, ETSIIAA, Universidad de
Valladolid, Avda. Madrid 44, 34004, Palencia.
jesusmartingil@gmail.com

MÓDULO 3:

Biorrefinerías para la obtención de bioproductos.

Biorrefinerías basadas en lignocelulosa.

Biorrefinerías basadas en algas, forrajes, cereales y aceites de origen vegetal.

Biorrefinerías integradas.

Biorrefinerías integradas basadas en explotaciones agropecuarias y forestales



1

Biorrefinerías para la obtención de bioproductos

Productos de base biológica

Productos energéticos



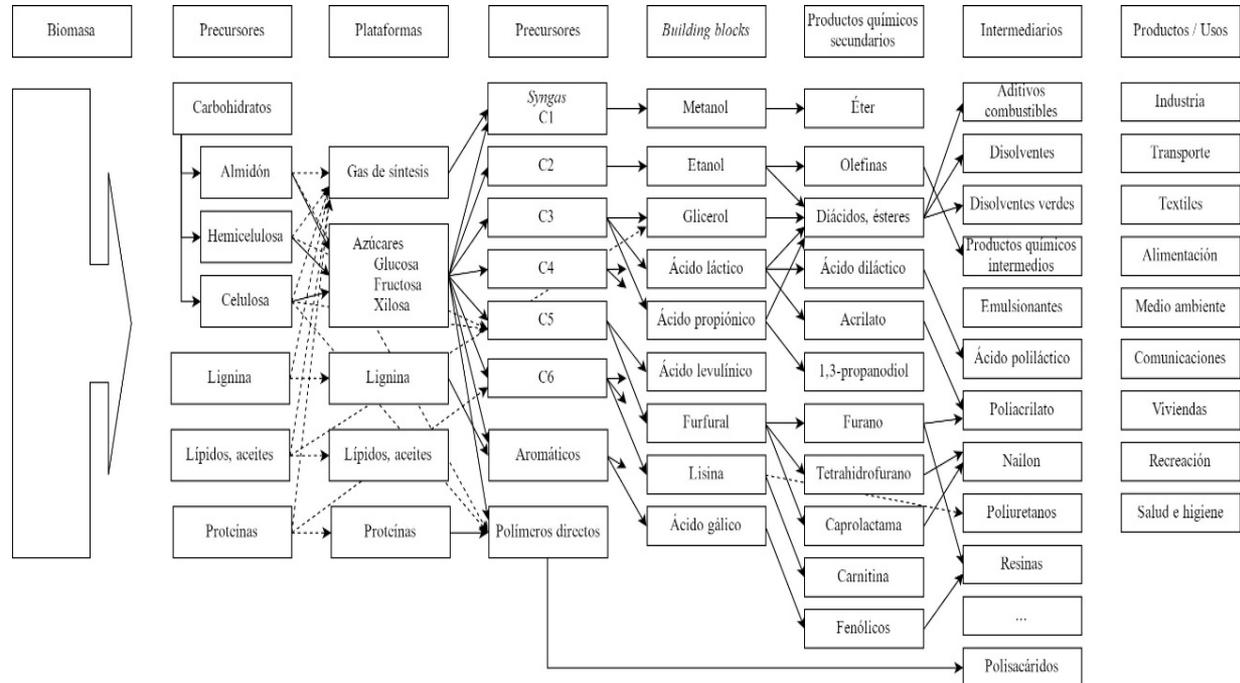
Productos de base biológica

- ◉ Productos de la industria química fina: aromáticos, aminoácidos, xilitol, polialcoholes, ácidos (succínico, láctico, levulínico, itacónico, furandicarboxílico, furfural), fenoles, etc,
- ◉ Polímeros y resinas: producidos por la conversión bioquímica de monómeros de biomasa como ácido poliláctico (PLA), resinas fenólicas y furánicas.
- ◉ Biomateriales: fibras de celulosa y papel; fibras de madera.
- ◉ Productos para alimentación animal y humana.
- ◉ Fertilizantes.



Productos de base biológica (cont.)

- Rutas para la obtención de productos de base biológica





Productos energéticos

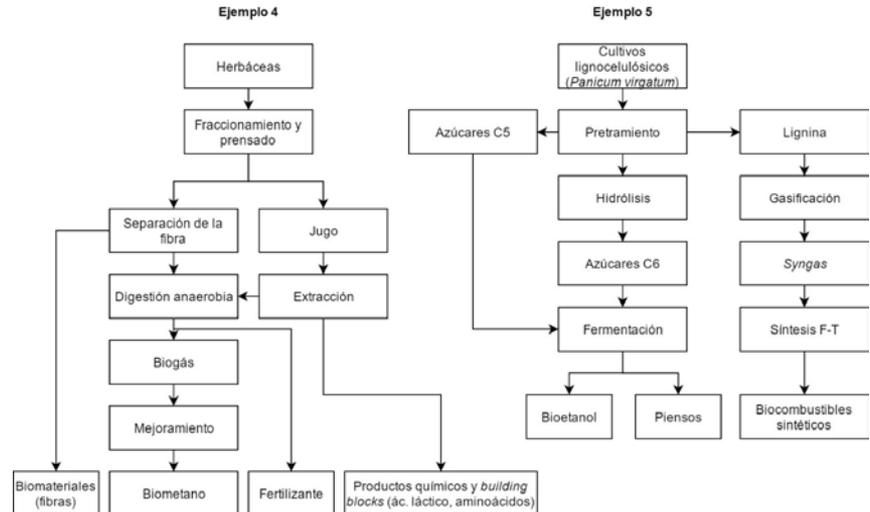
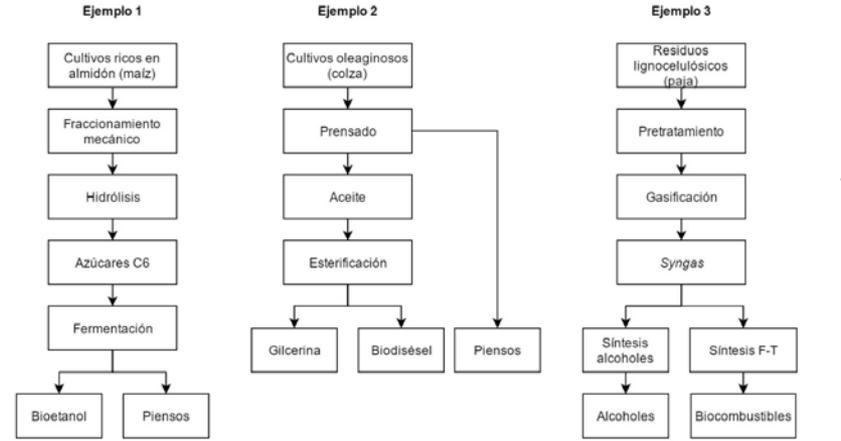
- Biocombustibles gaseosos:
biogas, gas de síntesis, hidrógeno y biometano.
- Biocombustibles sólidos:
pellets, lignina, carbón vegetal.
- Biocombustibles líquidos:
bioetanol, biodiésel, biocombustibles Fischer-Tropsch y bio-aceites.





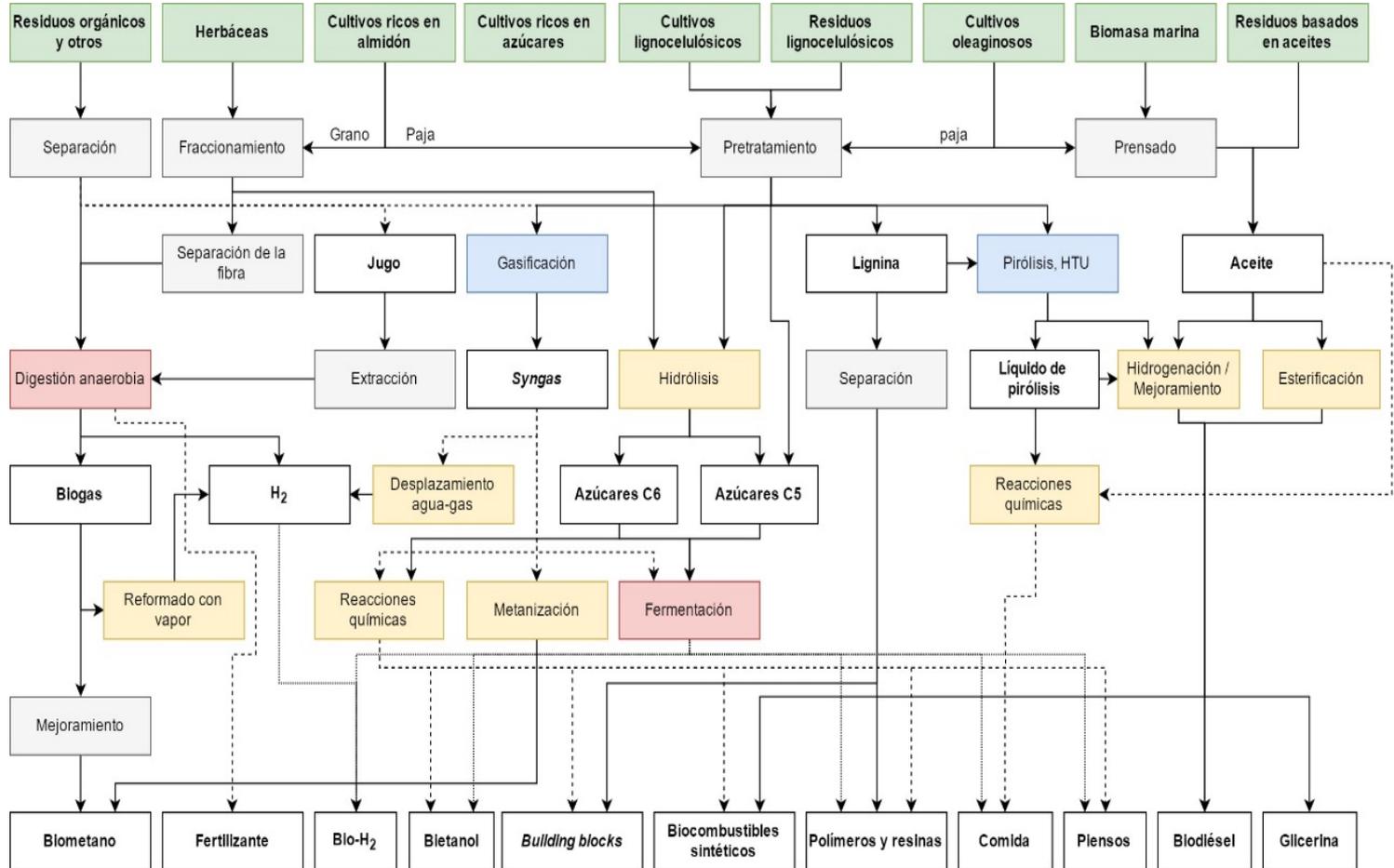
Productos energéticos

- Rutas para la obtención de productos energéticos





● Cuadro resumen de materias primas, productos, plataformas y procesos de conversión en una refinería



2

Refinerías basadas en lignocelulosa: producción de alcoholes y otros productos químicos

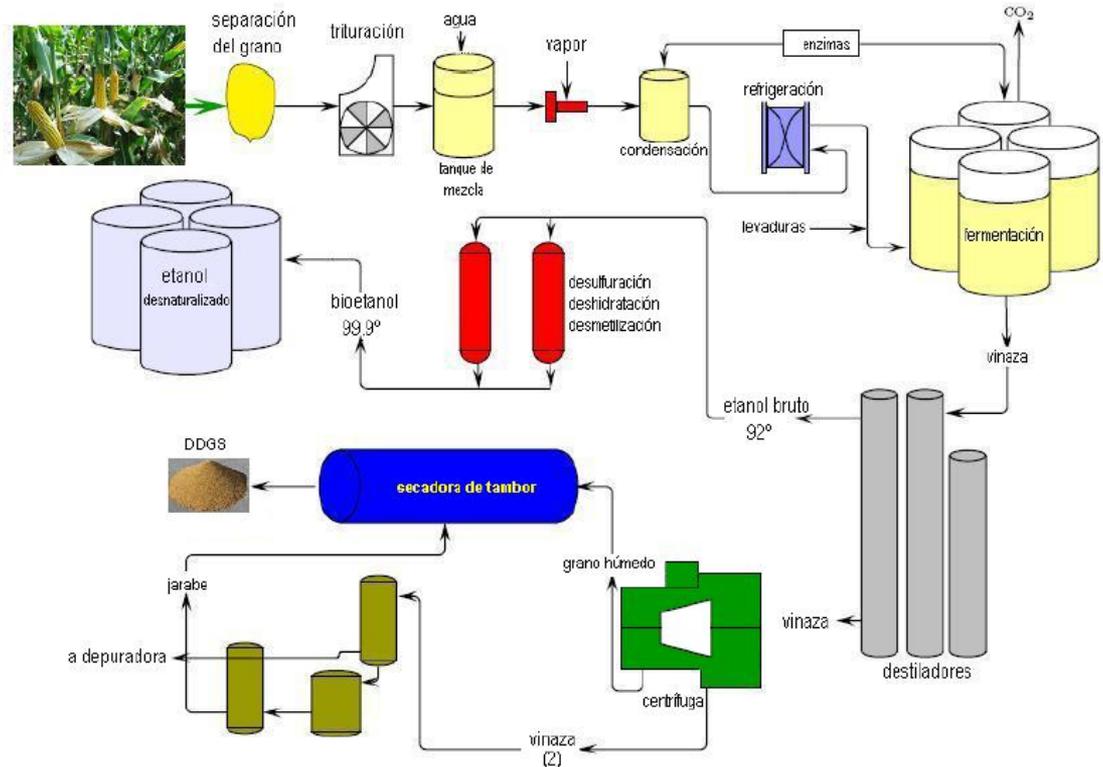
Producción de etanol

Productos químicos basados en ligninas

Producción de adhesivos



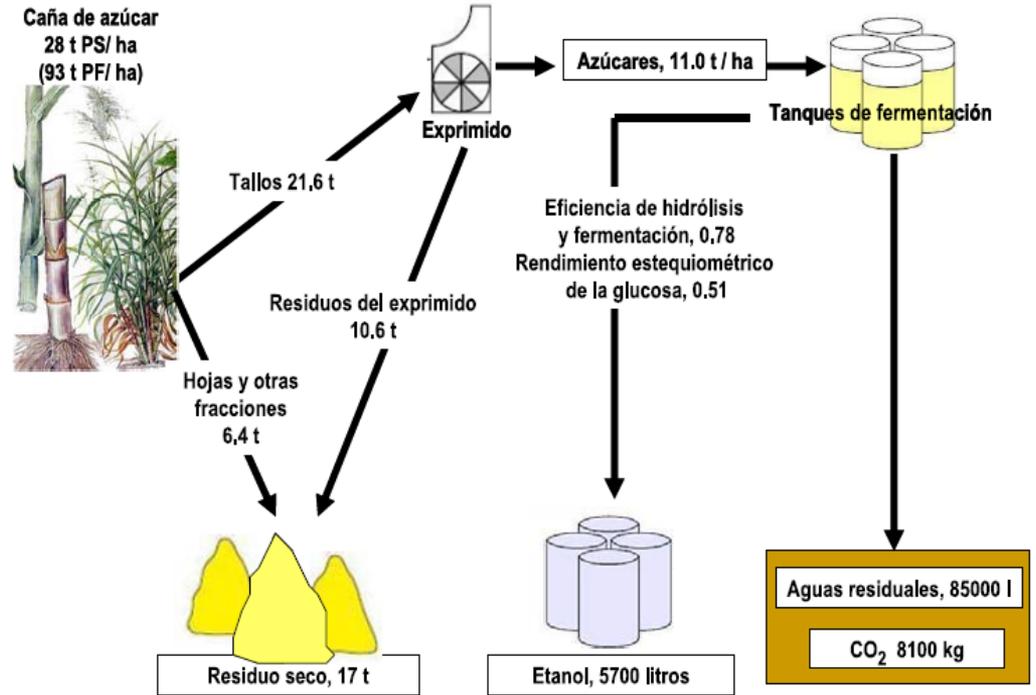
Producción de etanol



- Representación esquemática del proceso industrial de producción de bioetanol a partir de maíz



Producción de etanol

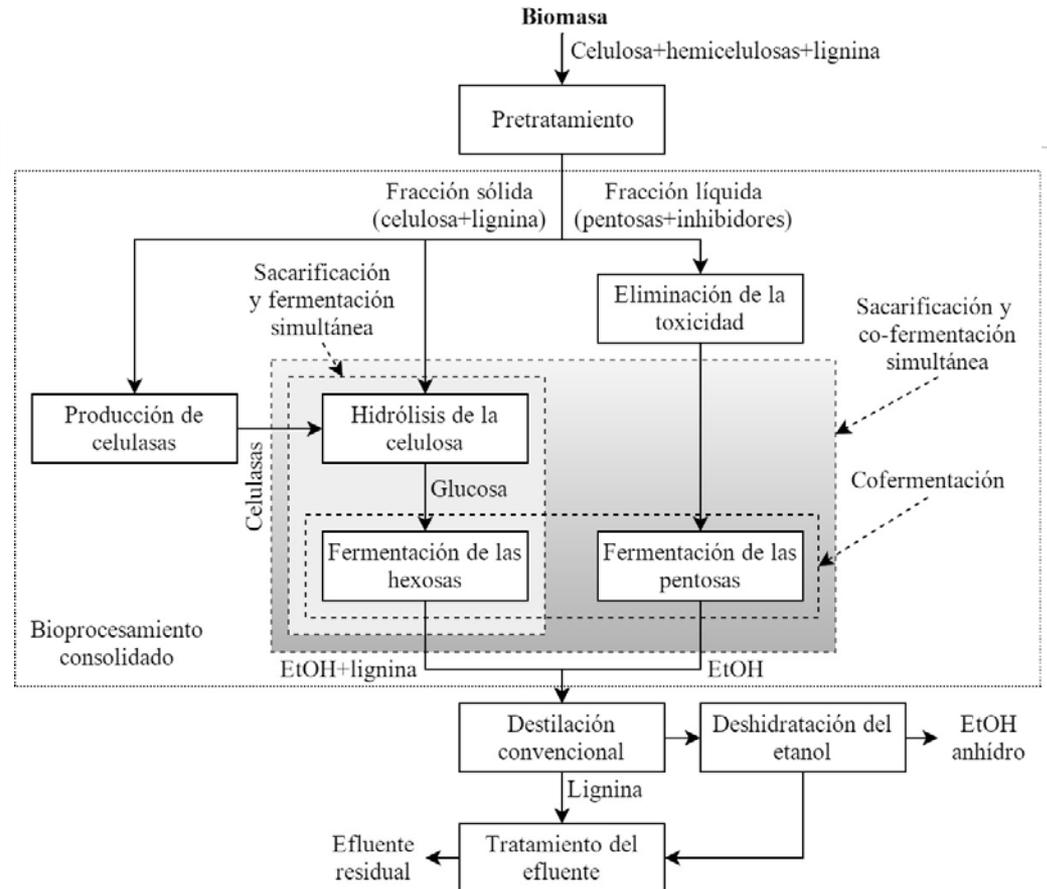


Esquema de la producción de 1 ha de caña de azúcar



Producción de etanol

- Biocombustibles gaseosos:





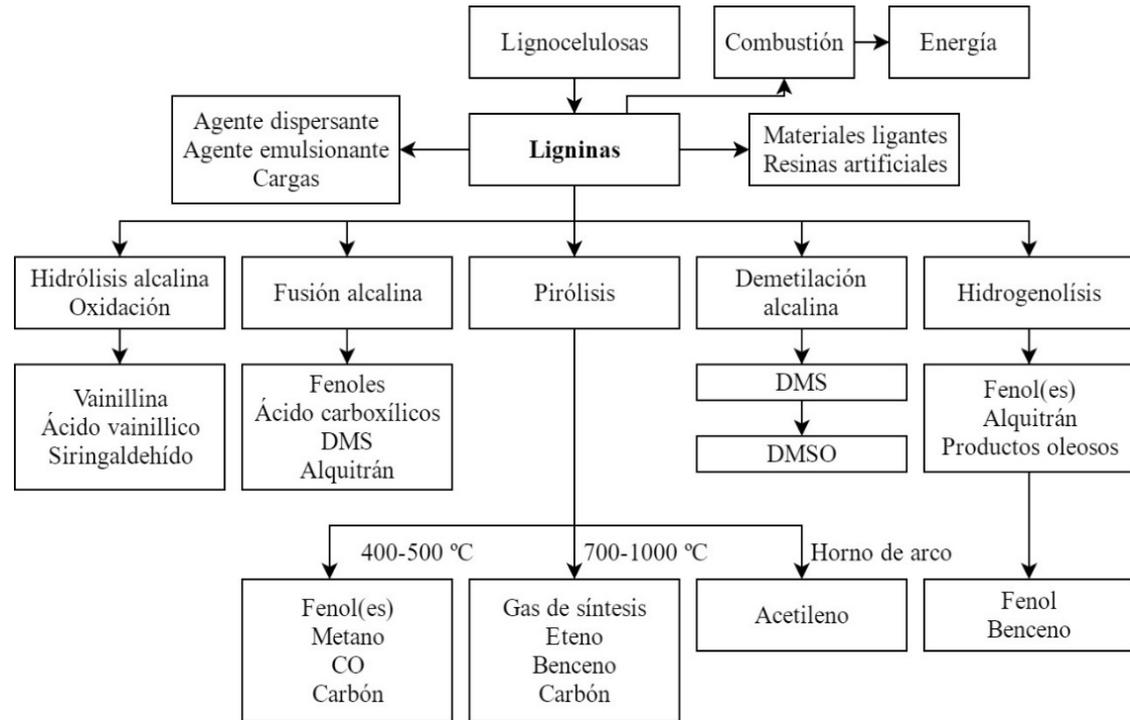
Producción de etanol

- **Eficiencia energética de la conversión.**– 1 kg de madera (45% de su peso en celulosa y un 30% de hemicelulosa) pueden transformarse en etanol con una eficiencia del 51%. **La cantidad teórica de etanol** que podría obtenerse de cada kg de madera seca vendría dada por $1000 \text{ g} \times (0.45+0.30) \times 0.51= 382 \text{ g}$ de etanol, con lo que para obtener 1000 L de etanol (=787 kg) **se requieren poco más de 2000 kg de madera.**
- Sin embargo, la eficiencia conjunta de la conversión enzimática de la celulosa y hemicelulosa en glucosa y otros azúcares y, posteriormente, de la fermentación de la glucosa, arrojan un valor del 52%, con lo que, **en la práctica se obtienen 200 g de etanol por 1 kg de madera y, por lo tanto, para obtener 1000 L de etanol se requieren cerca de 4000 kg de madera seca = 8000 kg de madera en pie (humedad 50%).**



Productos químicos basados en ligninas

- Esquema de productos químicos basados en ligninas





Producción de adhesivos

- ◉ Mediante extracción del aceite de licuefacción producido a partir de material vegetal rico en lignina, se obtiene una fracción fenólica.
- ◉ Si esta fracción fenólica se hace reaccionar con formaldehído es posible producir una resina de fenol-formaldehído, con aplicación como adhesivos estructurales

3

**Biorrefinerías basadas en algas, forrajes,
cereales y aceites de origen vegetal**

3.1

Biorrefinerías basadas en algas. Producción de combustibles

Rutas que se pueden utilizar para obtener combustibles renovables a partir de algas.

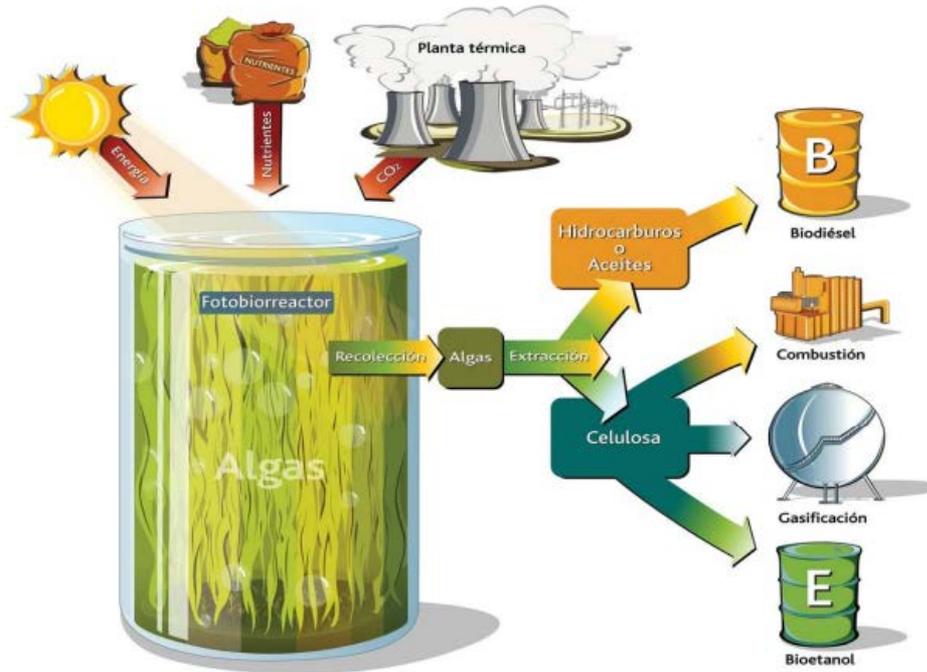
Ventajas de la utilización de microalgas.

Investigación y aprovechamiento de microalgas



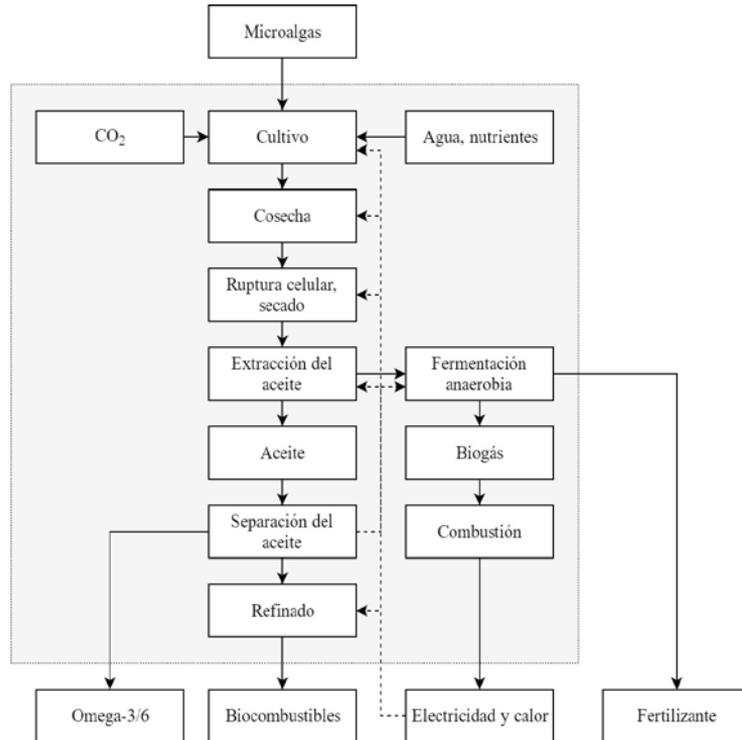


Introducción





Introducción

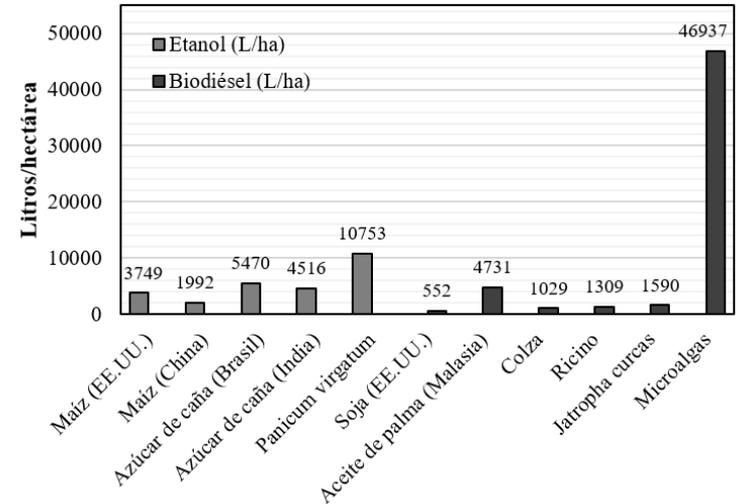


Primera generación

Biodiesel: transesterificación de cultivos oleaginosos (soja, cacahuete, colza, palma, aceites de cocina usados, grasas animales)
Bioetanol: fermentación del almidón (de trigo, maíz, patata, cebada) o azúcares (caña de azúcar, remolacha)

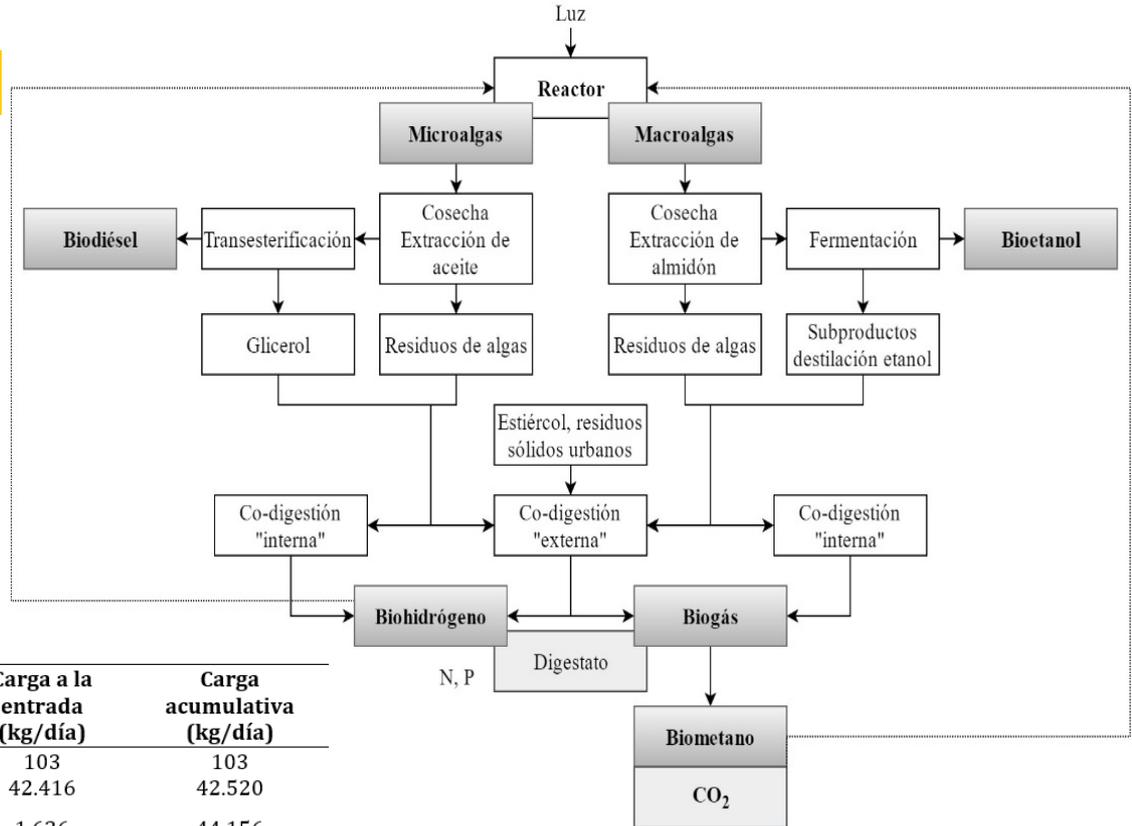
Segunda generación

Biodiesel: transesterificación de microalgas.
Bioetanol: fermentación del almidón y celulosa de micro- y macroalgas y materias primas lignocelulósicas (herbáceas, madera).
Biohidrógeno: a partir de microalgas y cianobacterias.





Introducción (cont.)



Origen	Flujo (kg/día)	Máx. fracción de impurezas a la entrada	Carga a la entrada (kg/día)	Carga acumulativa (kg/día)
Cultivo	2077,27	0,05	103	103
Pretratamiento	848.330,52	0,05	42.416	42.520
Sacarificación y co-fermentación simultánea	32.721,32	0,05	1.636	44.156



Ventajas de la utilización de algas

- Alta productividad por unidad de área, crecimiento rápido y, muchas de ellas (microalgas), son ricas en lípidos (niveles de aceite de entre el 20 % y el 50 %).
- A diferencia de los cultivos energéticos, las cosechas de algas no compiten con terrenos para producción alimentaria.
- El agua utilizada para el cultivo de algas puede incluir aguas residuales y aguas salobres no potables que no pueden ser utilizadas ni para agricultura convencional ni para uso doméstico.
- Mitigación de la liberación de gases de efecto invernadero a la atmósfera. Son de aplicación a corrientes de gases ricos en CO₂ procedentes de centrales térmicas y de operaciones de recuperación de gas natural.





Investigación y aprovechamiento de microalgas

- ◉ El interés del empleo de algas con un alto porcentaje de aceites para su transformación en biodiésel se pone de manifiesto en recientes acuerdos entre compañías petrolíferas (Chevron, Shell, Galp), grupos de investigación (NREL, Instituto Portugués de Ingeniería e Innovación) y empresas (HR Biopetroleum, Solazyme, Algafuel).
- ◉ En nuestro país, la empresa alicantina Biofuels System y el IDAE, han firmado un convenio para el aprovechamiento energético de las microalgas mediante tecnologías tanto de combustión como de extracción de aceite y producción de biodiésel.



Reanudamos ...

MÓDULO 3:

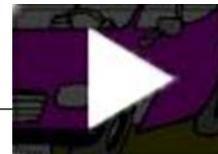
Biorrefinerías para la obtención de bioproductos.

Biorrefinerías basadas en lignocelulosa.

Biorrefinerías basadas en algas, forrajes, cereales y aceites de origen vegetal.

Biorrefinerías integradas.

Biorrefinerías integradas basadas en explotaciones agropecuarias y forestales



3.2

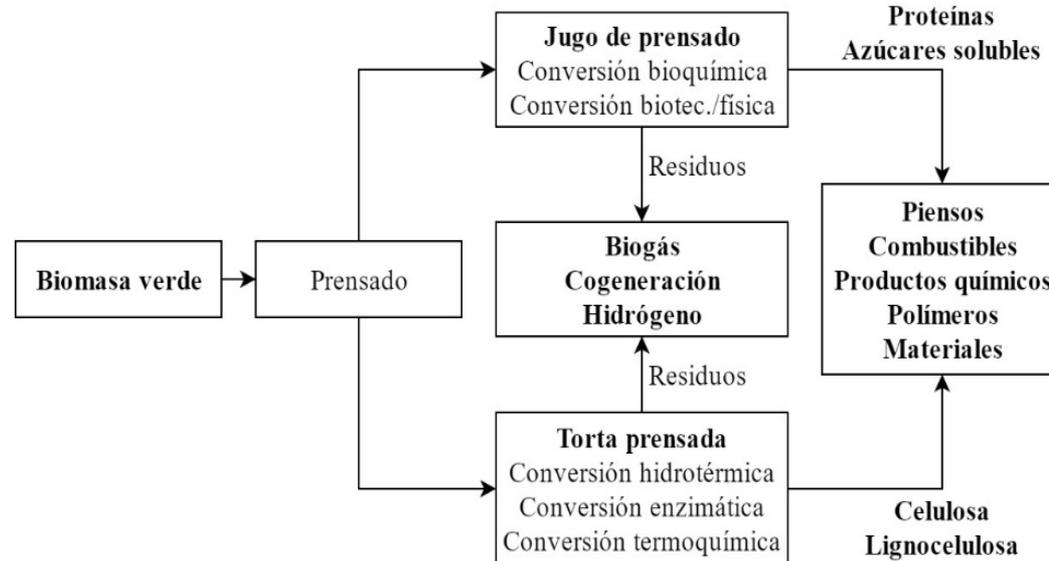
Biorrefinerías basadas en forrajes y cereales para la producción de ácido láctico y plásticos biodegradables

Biorrefinerías verdes



Biorrefinerías verdes

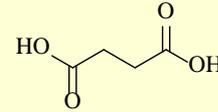
- Esquema de una biorrefinería verde



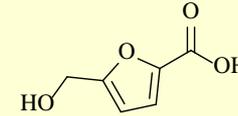


Biorrefinerías verdes

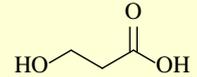
- Moléculas base o *building blocks*



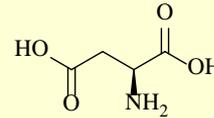
ácido butanodioico



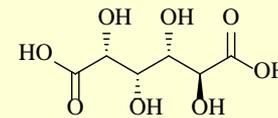
Ácido 2,5-furanocarboxílico



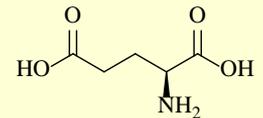
ácido 3-OH-propiónico



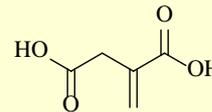
ácido aspártico



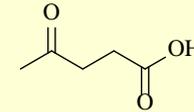
ácido glucárico



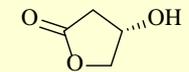
ácido glutámico



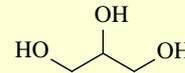
ácido itacónico



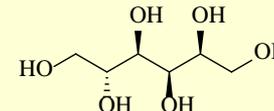
ácido levulínico



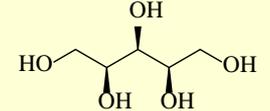
3-OH-butirolactona



glicerol



sorbitol

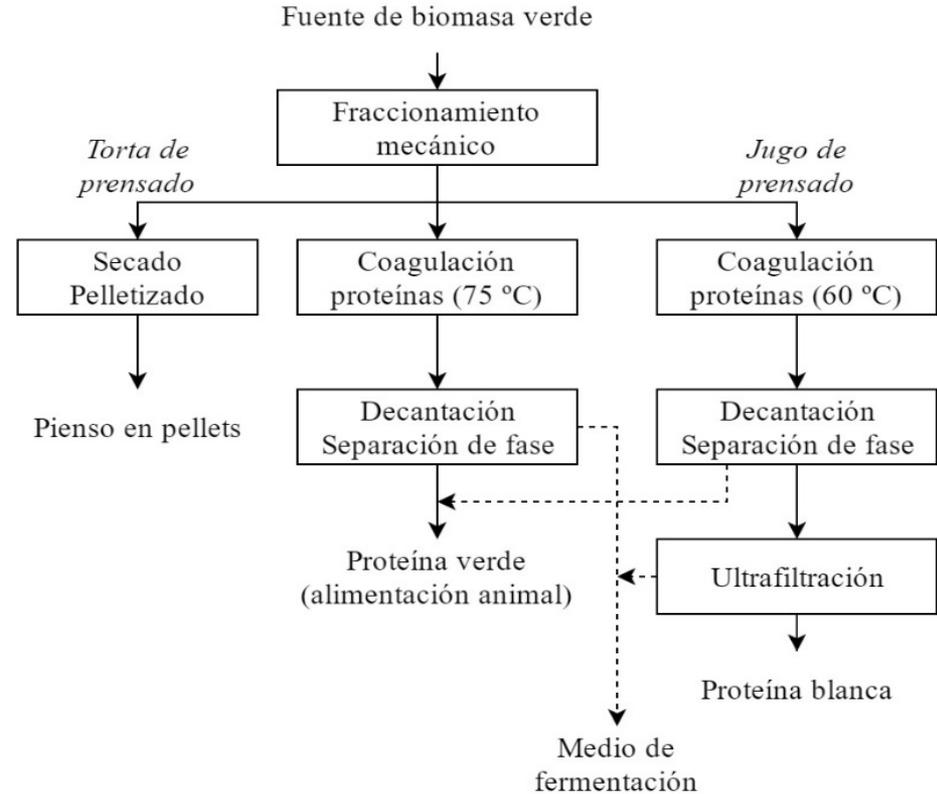


xilitol



Biorrefinerías verdes

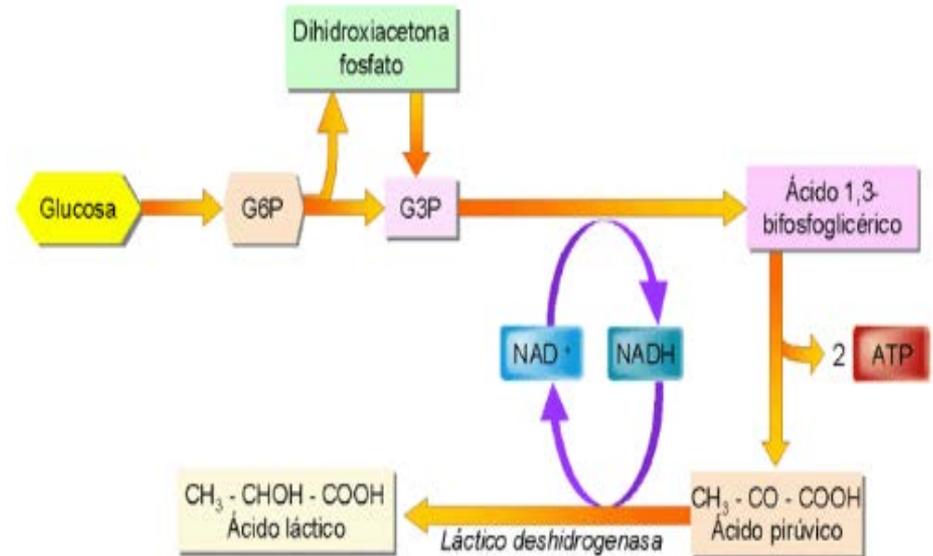
- Producción de proteínas: esquema de la biorrefinería verde de Havelland





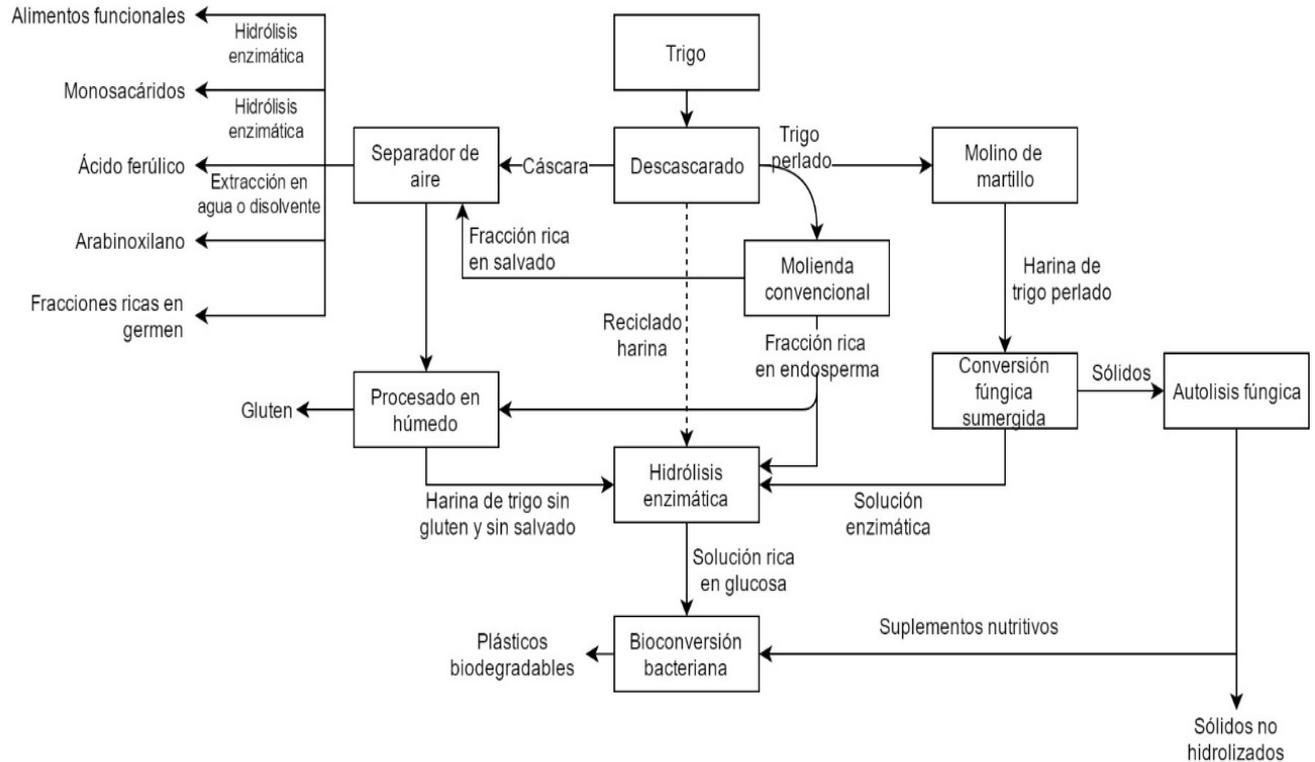
Biorrefinerías verdes

- Producción de ácido láctico: esquema general de la fermentación láctica
- El interés en producir ácido láctico está creciendo debido a su gran potencial en la fabricación de polímeros biodegradables como el ácido poliláctico





Biorrefinerías verdes



Biorrefinería basada en trigo para la producción de plásticos biodegradables

3.3

Biorrefinerías basadas en aceites vegetales hidrotratados

Instalaciones VHO



Instalaciones VHO

- ◉ Las biorrefinerías de aceites vegetales hidrotratados (HVO o HEFA) se basan en el hidrotratamiento, un proceso alternativo a la esterificación.
- ◉ De hecho, se suelen utilizar los términos diésel renovable, diésel verde o hidrobiodiésel para referirse a los HVO y diferenciarlos de los ésteres metílicos de ácidos grasos (FAME, por sus siglas en inglés), más conocidos como biodiésel.
- ◉ Los HVO pueden ser producidos a partir de muchas clases de aceites vegetales y grasas. Esto incluye los triglicéridos y los ácidos grasos de aceites vegetales (por ejemplo, la colza, la soja y el aceite de maíz), tall-oil (un co-producto de la industria papelera) y las grasas animales.
- ◉ Así, los HVO son mezclas de hidrocarburos parafínicos, libres de azufre y compuestos aromáticos, y con un índice de cetano muy alto. Los HVO ofrecen algunas ventajas sobre los FAME, tales como emisiones de NO_x más bajas, mayor estabilidad durante el almacenamiento y propiedades de flujo en frío mejoradas



Instalaciones VHO

Lappeenranta Biorefinery	
Propietario	UPM Biofuels (www.upmbiofuels.com)
Localización	Lappeenranta (Finlandia)
Materias primas	Tall-oil crudo
Tecnología	UPM BioVerno (desarrollado por UPM Biofuels)
Capacidad	300.000 toneladas al año
Puesta en marcha	Enero 2015

Paramount Biorefinery	
Propietario	AltAir Fuels (altairfuels.com)
Localización	Paramount, California (USA)
Materias primas	Aceites naturales no alimentarias y residuos agrícolas
Tecnología	Ecofining™ Tecnología (desarrollada por eni y UOP)
Capacidad	40 millones de galones de biocombustibles avanzados y productos químicos al año
Puesta en marcha	Principios de 2016

De reciente operatividad:

Localización	Empresas	Capacidad
Dunkirk (France)	Total	200.000 toneladas/año
Fujairah (UAE)	Petrixo	250.000 toneladas/año
La Mède (France)	Total	500.000 toneladas/año
Gela	eni	-

Singapore Biorefinery	
Propietario	Neste (www.neste.com)
Localización	Tuas Industrial Area, Singapur (Singapur)
Materias primas	Aceites vegetales y grasas animales residuales
Tecnología	Tecnología NEXBTL (desarrollada por Neste)
Capacidad	1 millón de toneladas al año
Puesta en marcha	2010

Geismar Biorefinery	
Propietario	Renewable Energy Group (REG) Inc. (www.regi.com)
Localización	Geismar, Louisiana (USA)
Materias primas	Materias primas con ácidos grasos libres
Tecnología	Desarrollada por Dynamic Fuels LLC (JV formado por Syntroleum y Tyson Foods)
Capacidad	250.000 toneladas al año
Puesta en marcha	2010 Dynamic Fuels LLC abrió la planta en 2010 y REG adquirió la instalación en 2014

Rotterdam Biorefinery	
Propietario	Neste (www.neste.com)
Localización	Rotterdam (The Netherlands)
Materias primas	Aceites vegetales y grasas animales residuales
Tecnología	Tecnología NEXBTL (desarrollada por Neste)
Capacidad	1 millón de toneladas al año
Puesta en marcha	2011

Norco Biorefinery	
Propietario	Diamond Green Diesel (www.diamondgreendiesel.com)
Localización	Norco, Louisiana (USA)
Materias primas	Una mezcla de aceites vegetales no comestibles y grasas animales
Tecnología	Ecofining™ Tecnología (desarrollada por eni y UOP)
Capacidad	500.000 toneladas al año
Puesta en marcha	2013

Venice Biorefinery	
Propietario	eni (www.eni.com)
Localización	Porto Marghera, Venecia (Italia)
Materias primas	Vegetable oils, animal fats and used cooking oils

4

Biorrefinerías integradas

El concepto de bio-refinería integrada.

Diagramas de flujo de una bio-refinería común y una bio-refinería integrada.

Plataformas de una refinería integrada.

Límites de un sistema de bio-refinería integrada

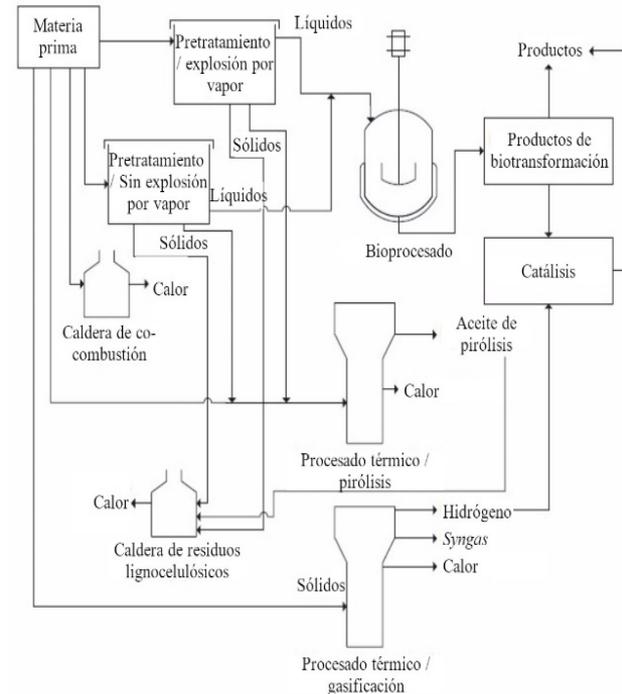
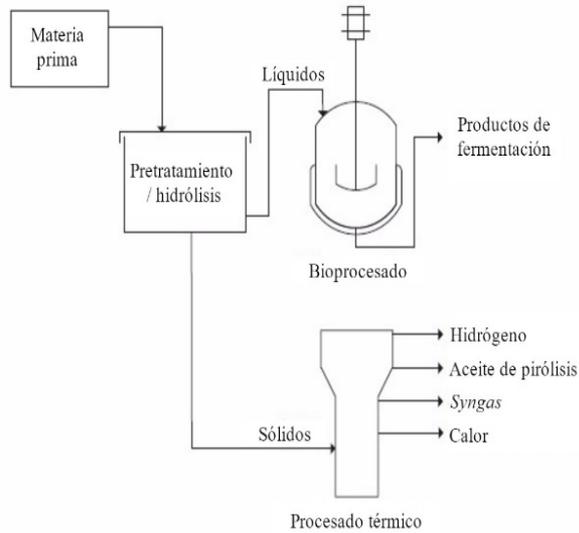


El concepto de biorrefinería integrada

- Por biorrefinerías integradas se entienden aquellas instalaciones, de carácter único, en las que se aprovecharán todos los subproductos y fracciones de la biomasa, para producir gran variedad de productos.



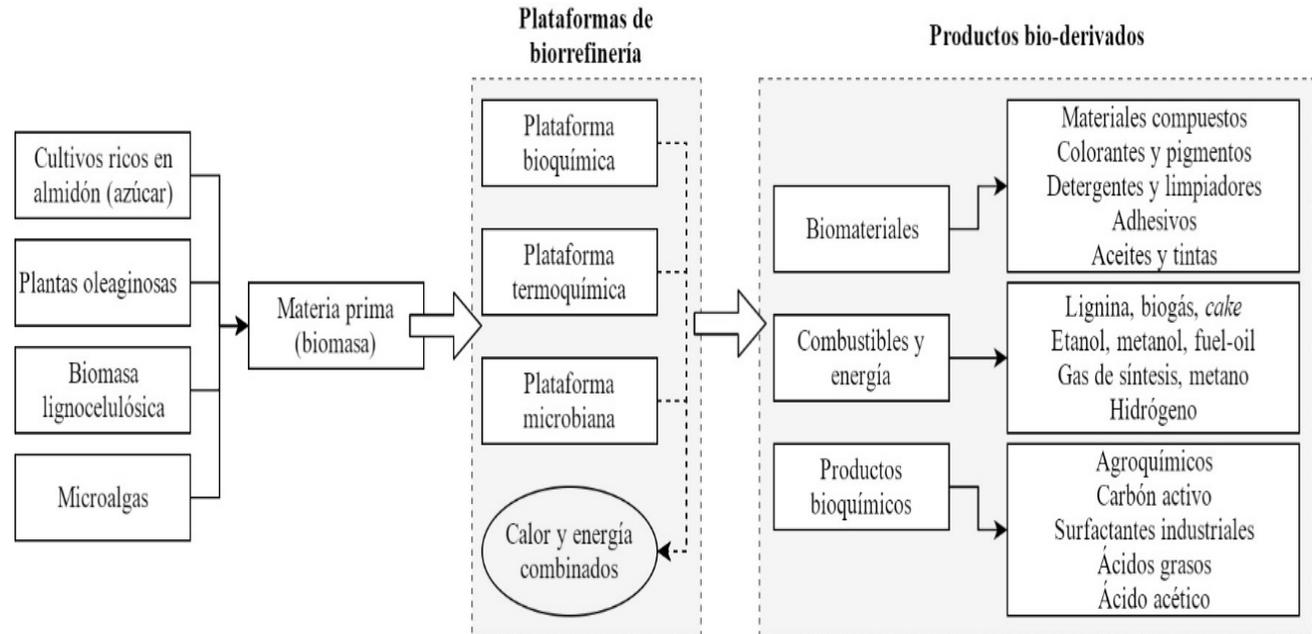
Diagramas de flujo de una bio-refinería común y una bio-refinería integrada.





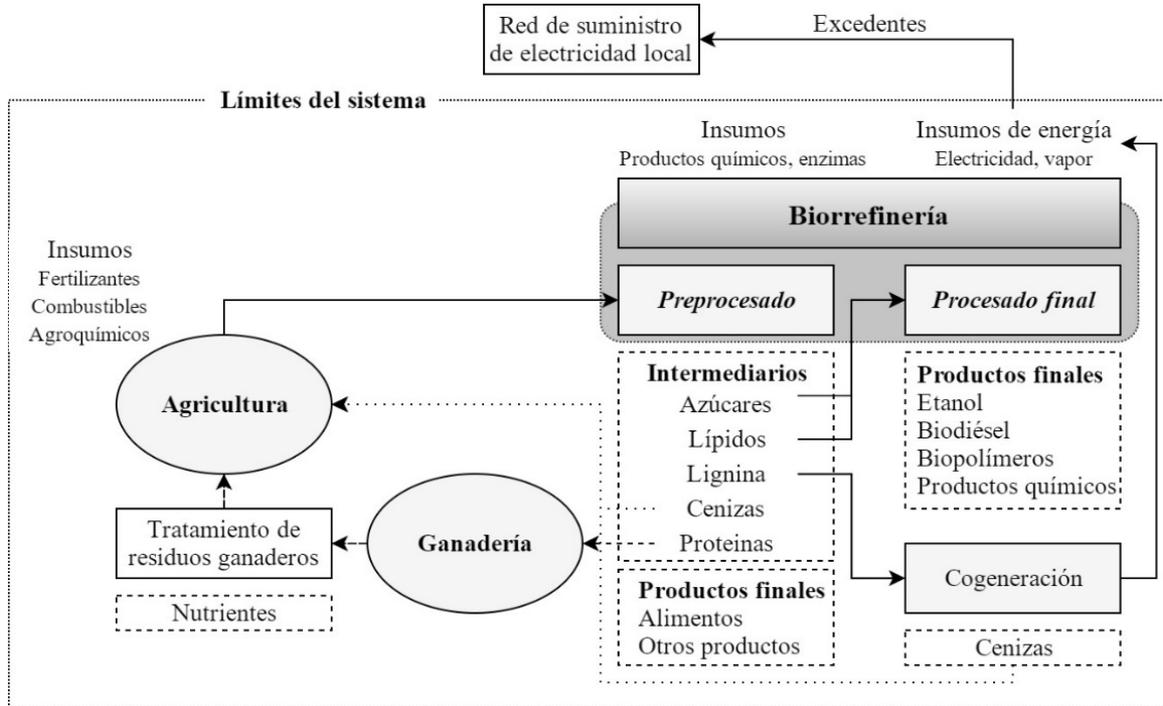
Plataformas de una refinería integrada

- Plataformas de una biorrefinería integrada





Límites de un sistema de biorrefinería integrada



5.1

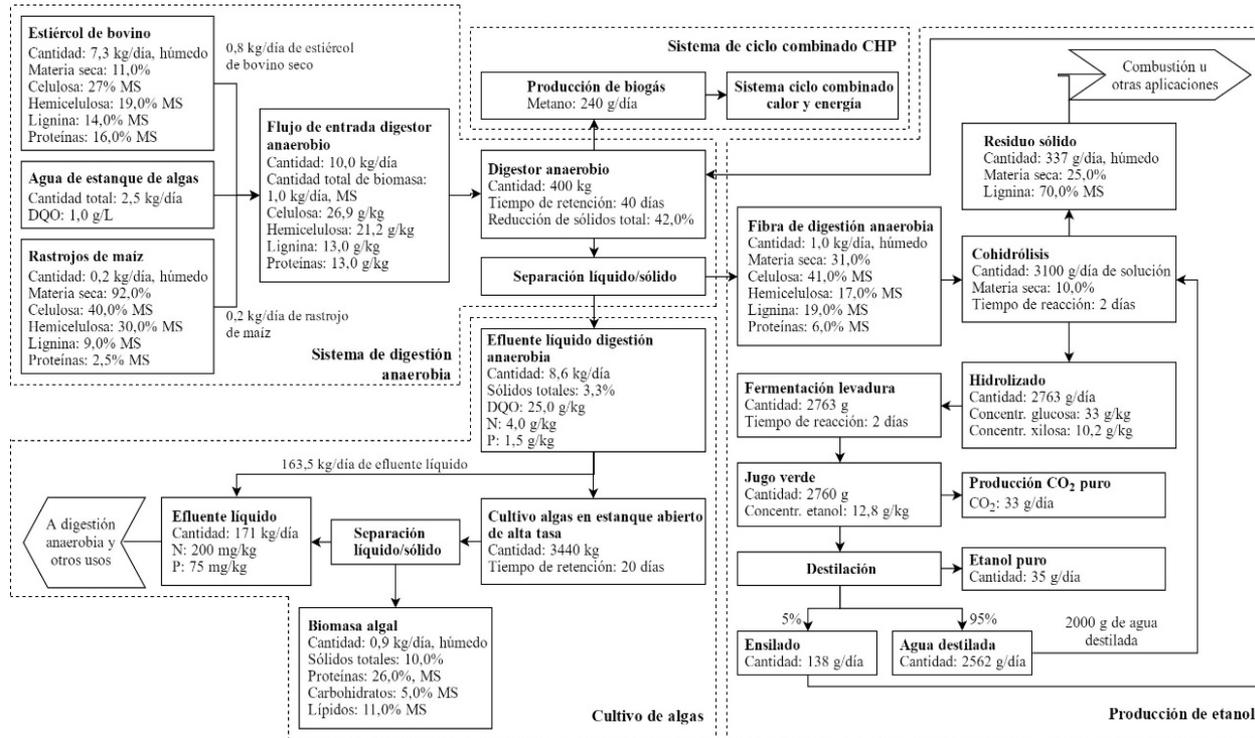
Biorrefinerías integradas basadas en explotaciones agropecuarias (IFBBR) y marinas

Funcionamiento y balance de masas de un proceso IFBBR

Balance de energía comparativo IFBBR-etanol de rastrojo de maíz



Balance de masas de un proceso IFBBR



Plataformas

- DA
- CHP
- Etanol
- Cultivo algas



Balance de energía IFBBR algas vs. etanol de rastrojo de maíz

Plataformas

Componentes del sistema	Densidad de energía (kJ/kg de materia prima)	
	IFBBR	Etanol a partir de rastrojos de maíz
Digestión anaerobia		
Energía entrante	-1268	-
Energía saliente	12000	-
Producción de etanol		
Energía entrante	-556	-1699
Energía saliente	2336	4836
Cultivo de algas		
Energía entrante	-193	-
Energía saliente	1840	-
Total de energía entrante	-2017	-1699
Total de energía saliente	16176	4836
Energía saliente neta	14159	3137
Eficiencia energética global (%)	88	65



Reanudamos ...

MÓDULO 3:

Biorrefinerías para la obtención de bioproductos.

Biorrefinerías basadas en lignocelulosa.

Biorrefinerías basadas en algas, forrajes, cereales y aceites de origen vegetal.

Biorrefinerías integradas.

Biorrefinerías integradas basadas en explotaciones agropecuarias y forestales



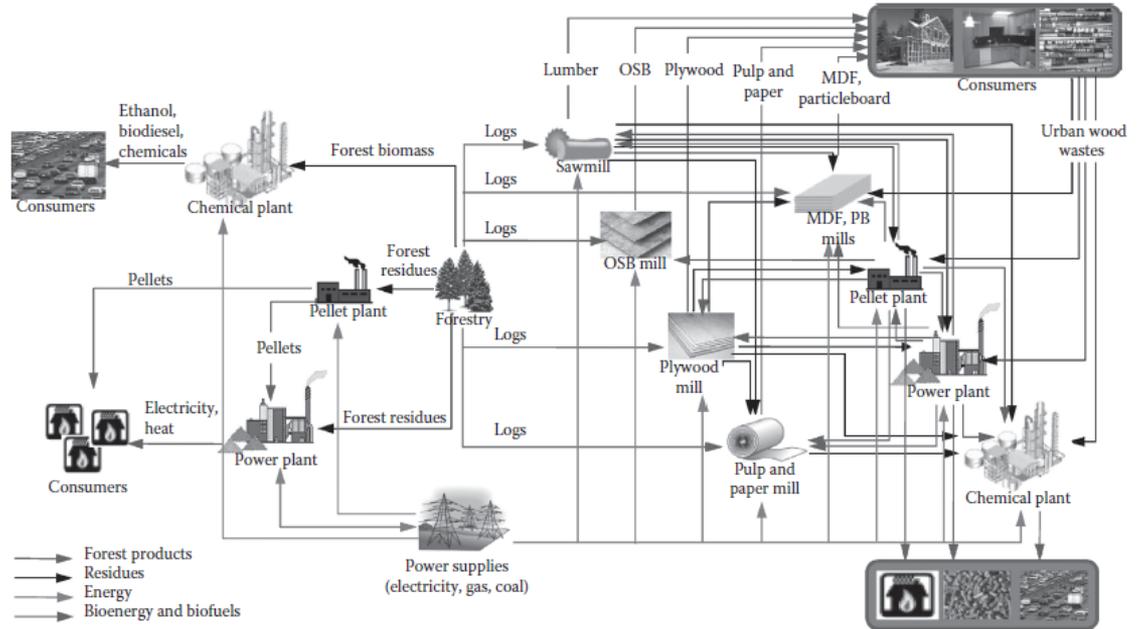
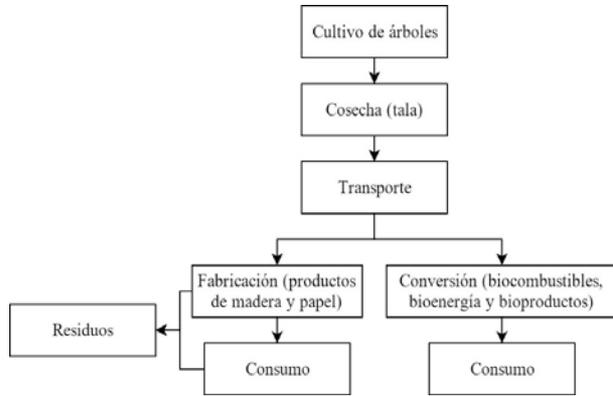
5.2

Biorrefinerías integradas basadas en explotaciones forestales (IFBRs)

El concepto IFBR y su desarrollo en plataformas



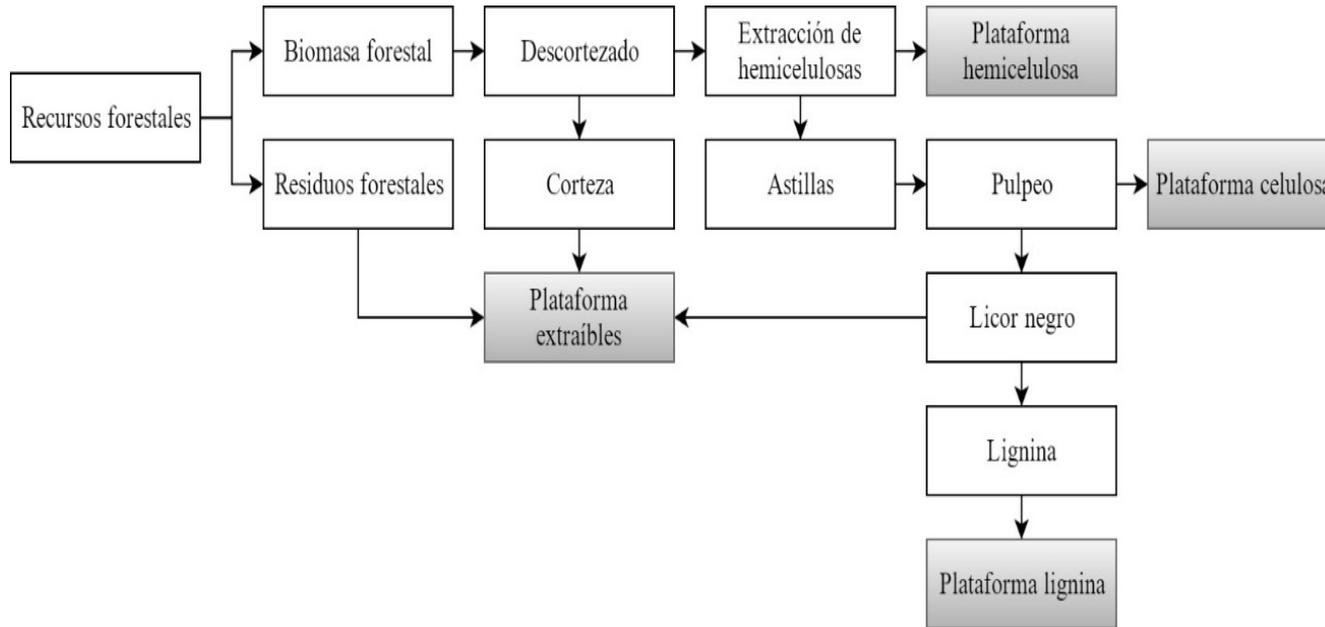
Introducción



Cuadro lógico de la cadena de suministro de una BFI



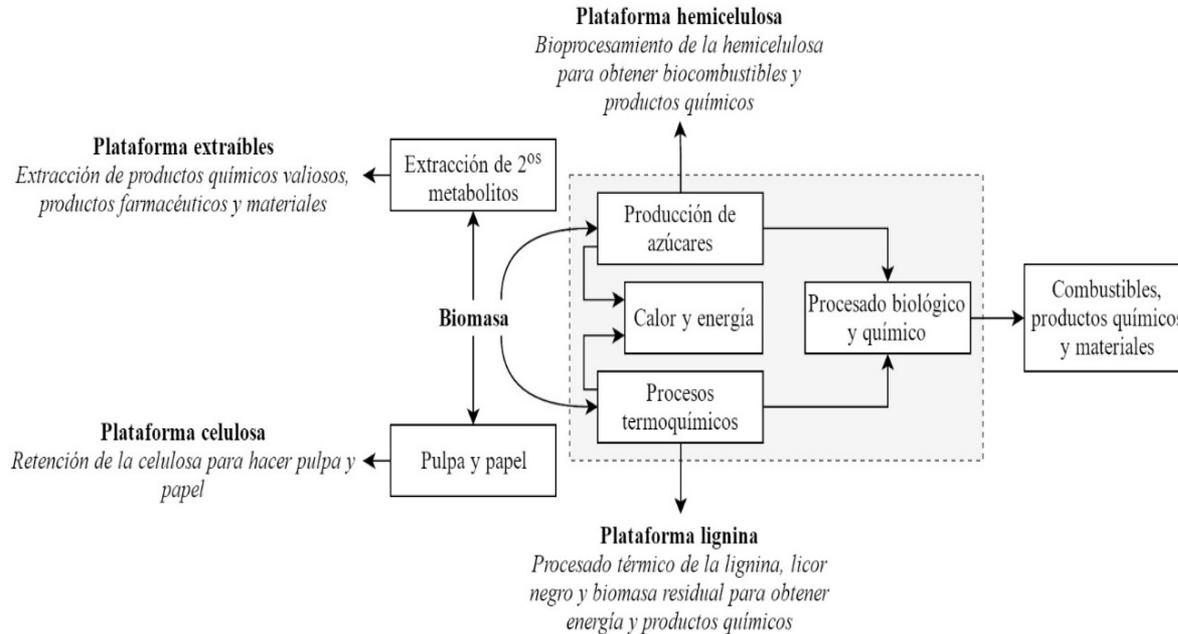
El concepto BFI y su desarrollo en plataformas



Plataformas de producción de BFI



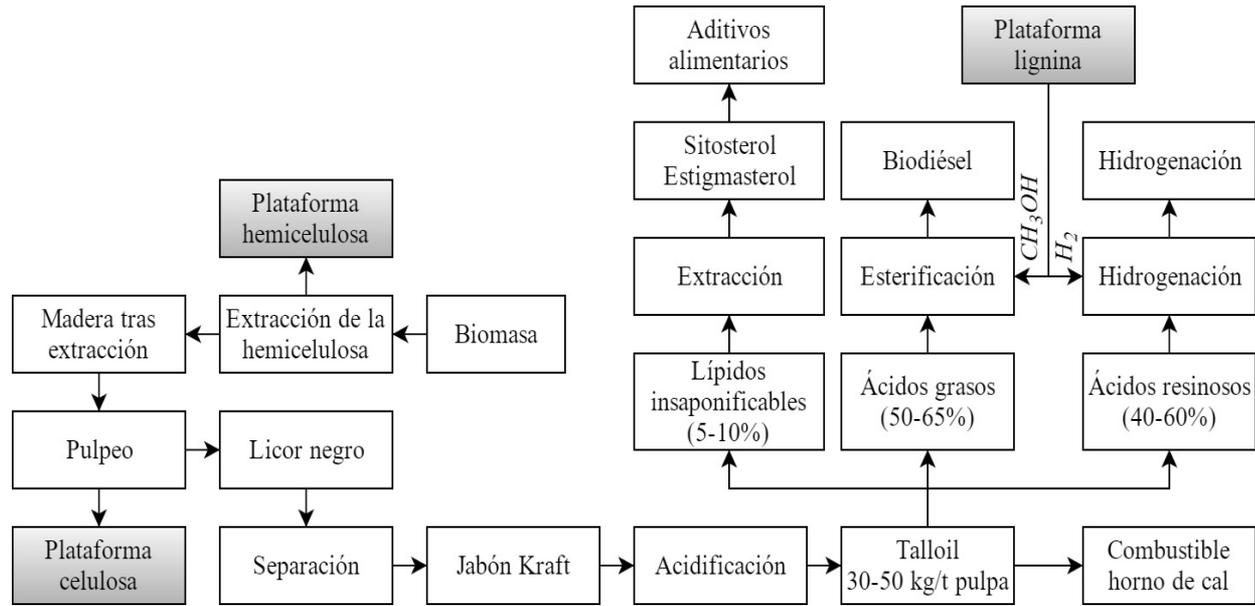
El concepto BFI y su desarrollo en plataformas



Esquema ilustrativo del concepto BFI



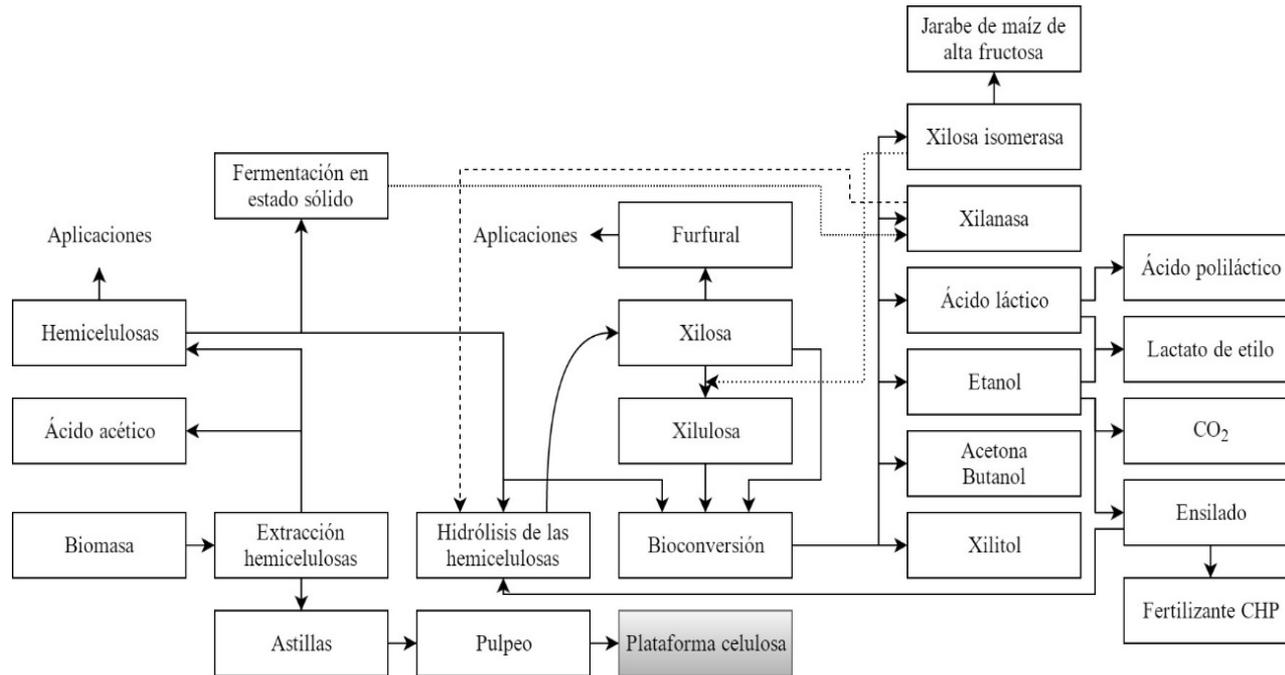
El concepto BFI y su desarrollo en plataformas



Plataforma extraíbles



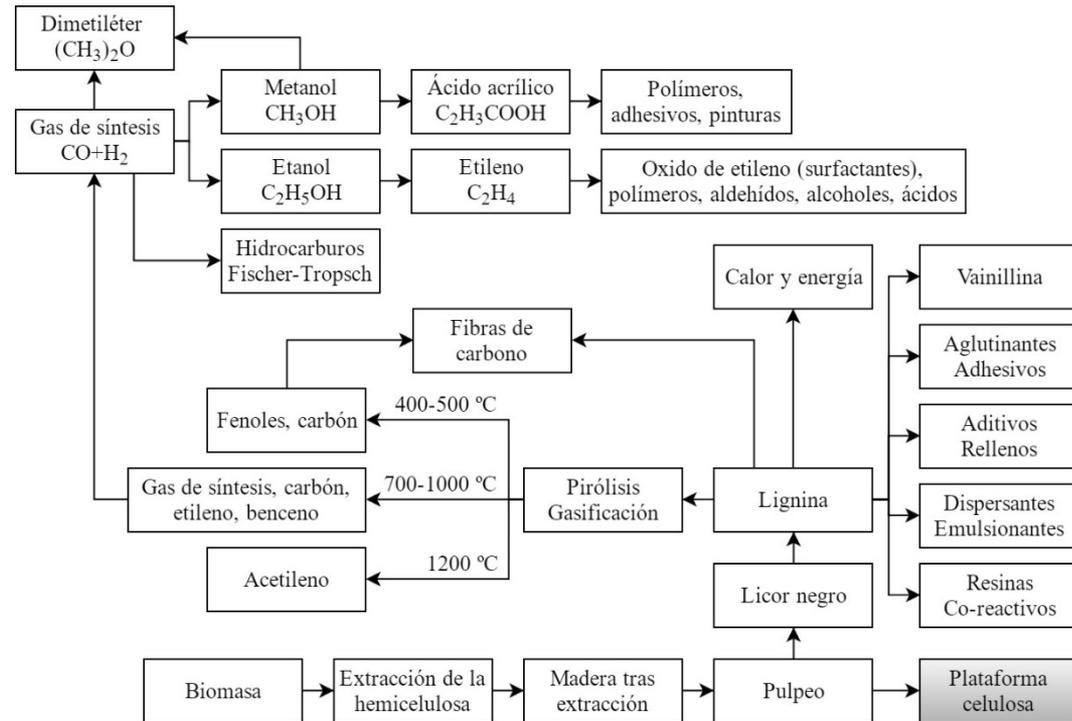
El concepto BFI y su desarrollo en plataformas



Plataforma hemicelulosas



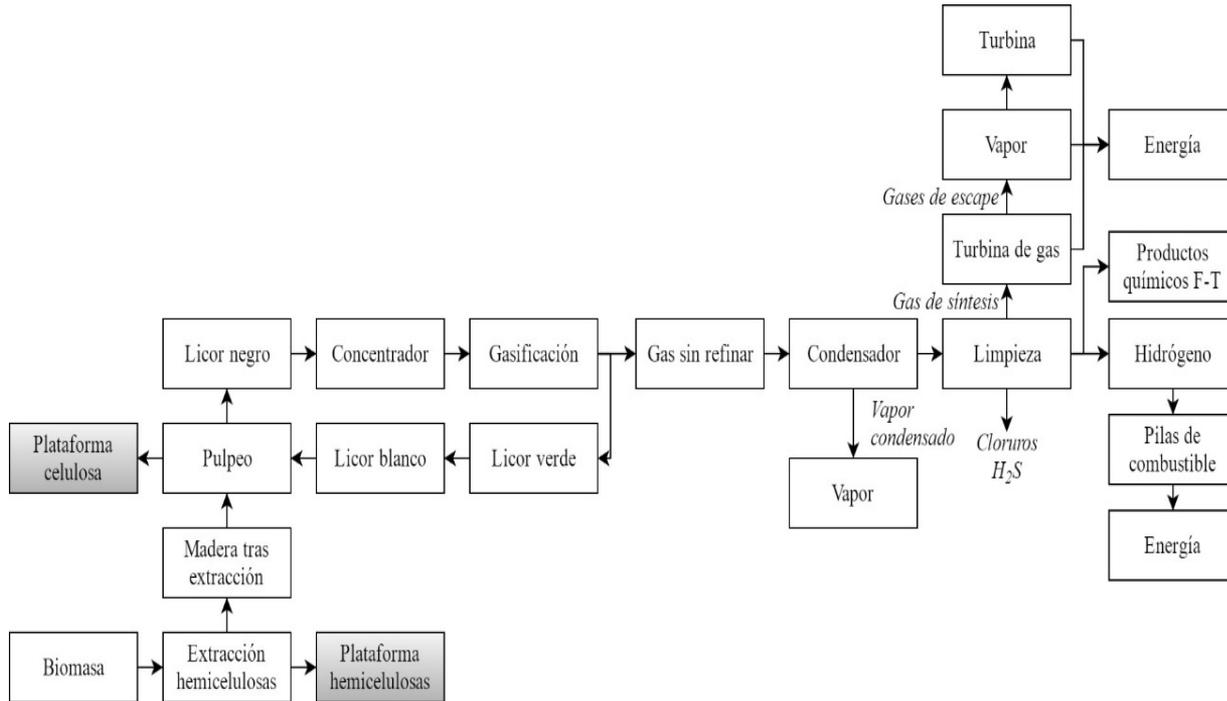
El concepto BFI y su desarrollo en plataformas



Plataforma lignina



El concepto BFI y su desarrollo en plataformas



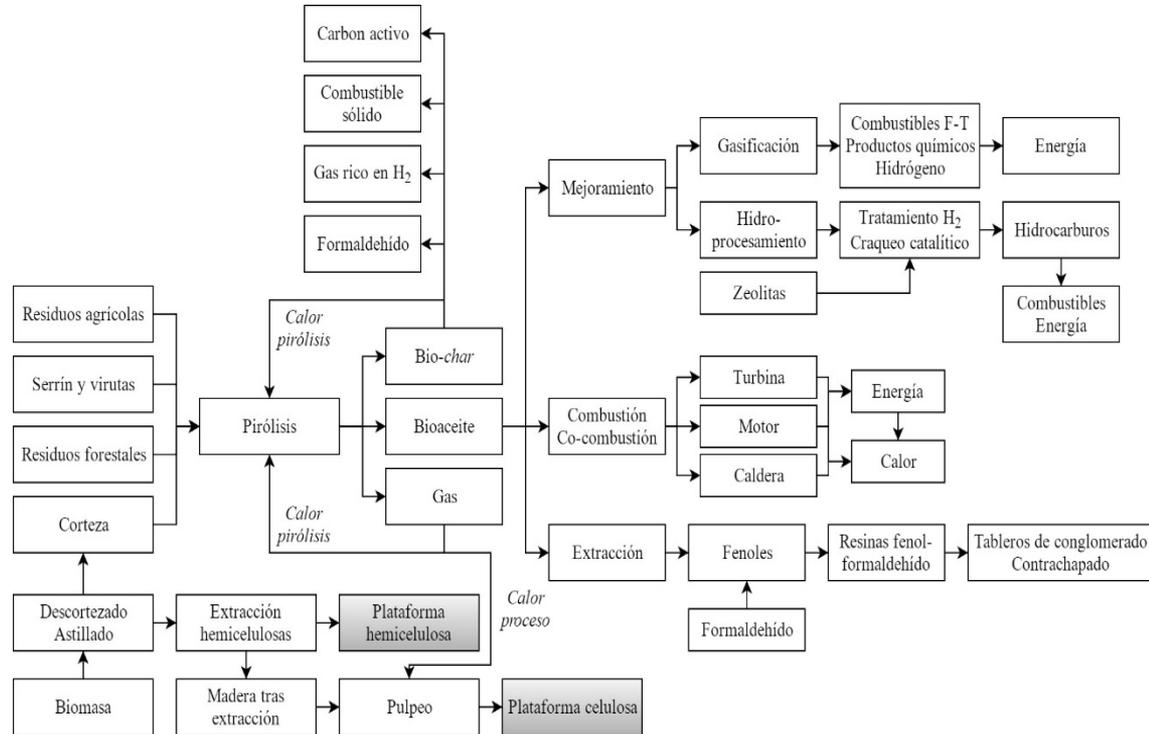
Gasificación del licor negro



El concepto BFI y su desarrollo en plataformas

El bio-aceite se puede utilizar de tres maneras :

- 1) directamente para la combustión en calderas, motores diésel y turbinas de gas para la generación de CHP;
- 2) mejorado mediante gasificación e hidro-procesamiento a productos químicos, combustibles y energía FT;
- 3) y como fuente de compuestos químicos valiosos



Lignina y pirólisis de la biomasa

6

Anexos

Bio-refinerías integradas de segunda generación de ciclo cerrado.

Bio-refinerías de pequeña escala, integradas y modulares

Bio-refinerías integradas de tercera generación

Tecnologías de química verde para uso en refinerías integradas: extracción supercrítica y procesamiento por microondas



Bio-refinerías de segunda generación o de ciclo cerrado

- ◉ Las biorrefinerías de segunda generación, como hemos visto, son las centradas en la lignocelulosa como materia prima y tienen, de entrada, tres componentes que aprovechar: celulosa, hemicelulosa y lignina. Mientras celulosa y hemicelulosas son susceptibles de sacarificación a azúcares y subsiguiente fermentación con relativamente buena eficiencia, el aprovechamiento de la lignina (15-30% del total) resulta económicamente más problemático.
- ◉ Desde 2014 viene realizándose un proyecto, conocido como Valor Plus (Valorising Biorefinery by Products), cofinanciado por la UE a través del VII Programa Marco, que tiene como objetivo principal el desarrollo de biorrefinerías integradas de ciclo cerrado. El consorcio está formado por 14 socios, incluidas PYMEs, centros de investigación, universidades, procedentes de España, Francia, Italia, Alemania, Reino Unido y Austria. Al proyecto se incorporó la Asociación Española de Bioempresas (ASEBIO). El proyecto tiene prevista una duración de 4 años y finalizará en 2018



Bio-refinerías de pequeña escala, integradas y modulares

- ◉ Otro de los conceptos de biorrefinería integrada más reciente (2014) es el recogido en el proyecto ERANET-LAC SMIBIO, liderado por el CIEMAT.
- ◉ Su objetivo es el desarrollo de biorrefinerías de pequeña escala integradas, capaces de procesar diferentes tipos de biomasa producida en reducidas zonas rurales y urbanas, tanto en Europa como en los países LAC (América Latina y el Caribe).
- ◉ El concepto de biorrefinería desarrollado en el proyecto responde al de un complejo integrado que incorpore diversas tecnologías (producción de azúcares, fermentación alcohólica, digestión anaerobia, etc.) procesando fuentes de biomasa de diferente origen (residuos agrícolas, agroindustriales, etc.).
- ◉ Para el caso europeo se han seleccionado una biorrefinería basada en los residuos generados por la industria del aceite de oliva, y otra basada en residuos de cereales y pastos junto con residuos agropecuarios. Para LAC se han seleccionado los residuos de la industria del tequila y del café.



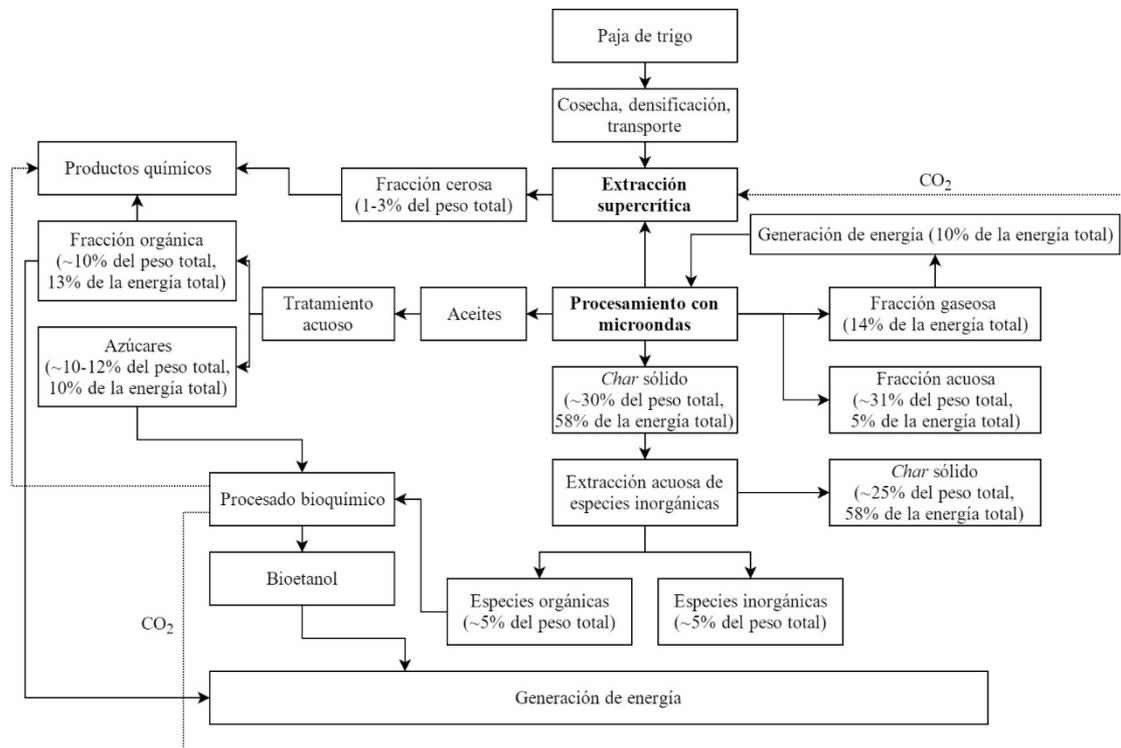
Bio-refinerías integradas de tercera generación

- ◉ El más reciente concepto en biorrefinerías es el de biorrefinerías integradas de tercera generación, que intentan conjugar la sostenibilidad con la viabilidad económica mediante el uso completo de la biomasa y la generación de productos y energía reciclables a procesos.
- ◉ Son las más ambiciosas porque al extenderse a una mayor diversidad de residuos procedentes de la agricultura, ganadería, residuos sólidos urbanos, papeleras, etc, amplían consecuentemente la gama de productos a obtener.
- ◉ Como ventajas destaca la posibilidad de utilizar casi cualquier residuo orgánico, la no competencia con las formas anteriores de biorrefinería y un indudable ahorro de energía.
- ◉ Su implantación precisará el desarrollo de tecnologías de química verde y métodos biotecnológicos para la conversión y recuperación de subproductos procedentes del proceso de biorrefinería hasta productos biológicos de alto valor añadido, eliminando los problemas asociados a la generación de residuos y mejorando la eficiencia del proceso.



Tecnologías de química verde para uso en refinerías integradas: extracción supercrítica y procesado por microondas

- Biorrefinería integrada basada en paja de trigo utilizando CO₂ supercrítico y pirólisis de microondas a baja temperatura para producir una variedad de productos. En el esquema se muestra el balance de masas (Budarin et al., Energy Environ. Sci., 2011, 4, 471-479)





- ***A mediados de 2017 parece existir consenso en admitir que la integración de plataformas en las biorrefinerías resulta especialmente facilitada:***
 - ***cuando es posible reciclar eficazmente el disolvente de extracción requerido (junto con una recuperación energética aceptable) y***
 - ***cuando concurren técnicas de química verde como la extracción supercrítica y el procesado por microondas .***



**Gracias por su
atención**

*¿Alguna **pregunta** ?*

