ESTADO DE LA TECNOLOGÍA DE PRODUCCIÓN DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO: SITUACIÓN Y PERSPECTIVAS

Ignacio Ballesteros
Unidad de Biocarburantes - Departamento de Energía - CIEMAT
Unidad de Procesos Biotecnológicos para la producción de energía - Instituto IMDEA Energía

INDICE

1. Política europea de promoción de biocarburantes
2. Características de los materiales lignocelulósicos
3. Desafíos tecnológicos de la tecnología de producción de etanol celulósico. Ruta Bioquímica.
    3.1. Pretratamiento
    3.2 Hidrólisis enzimática
    3.3 Fermentación
    3.4 Integración del proceso

INDICE

1. Política europea de promoción de biocarburantes

2. Características de los materiales lignocelulósicos

3. Desafíos tecnológicos de la tecnología de producción de etanol celulósico. Ruta Bioquímica.

3.1. Pretratamiento

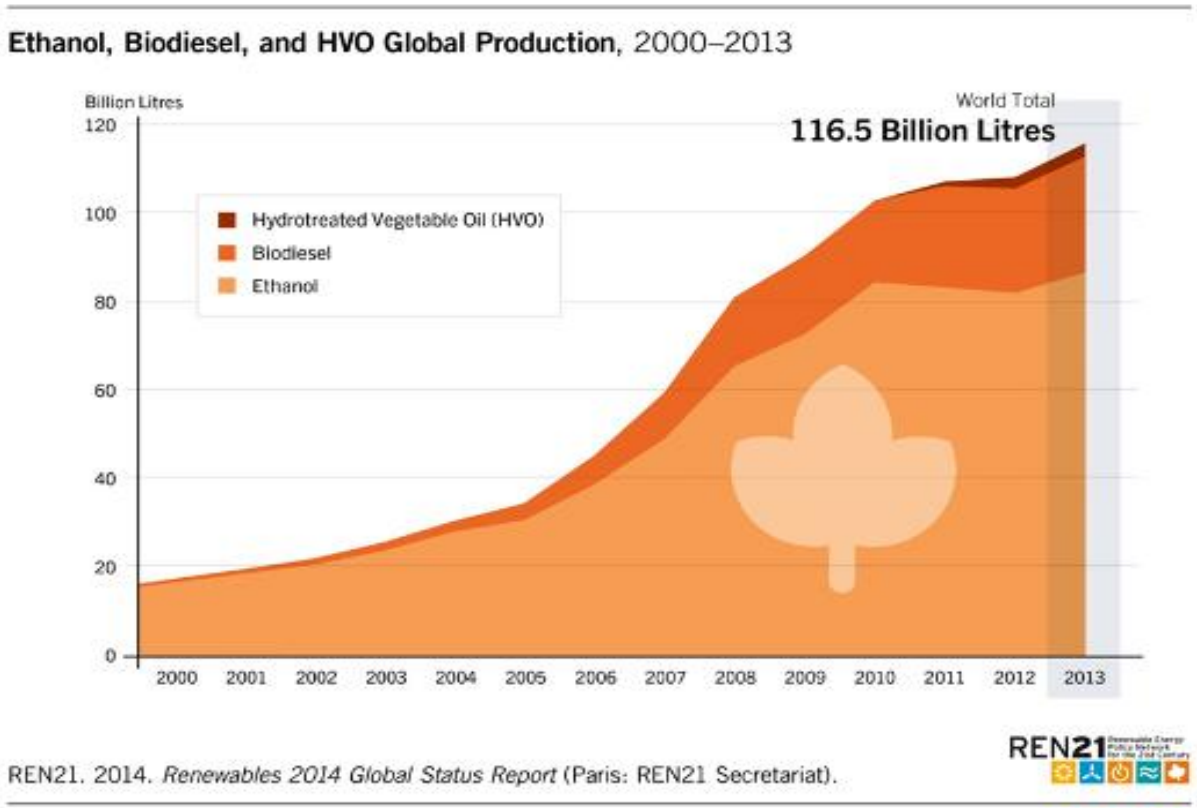
3.2 Hidrólisis enzimática

3.3 Fermentación

3.4 Integración del proceso

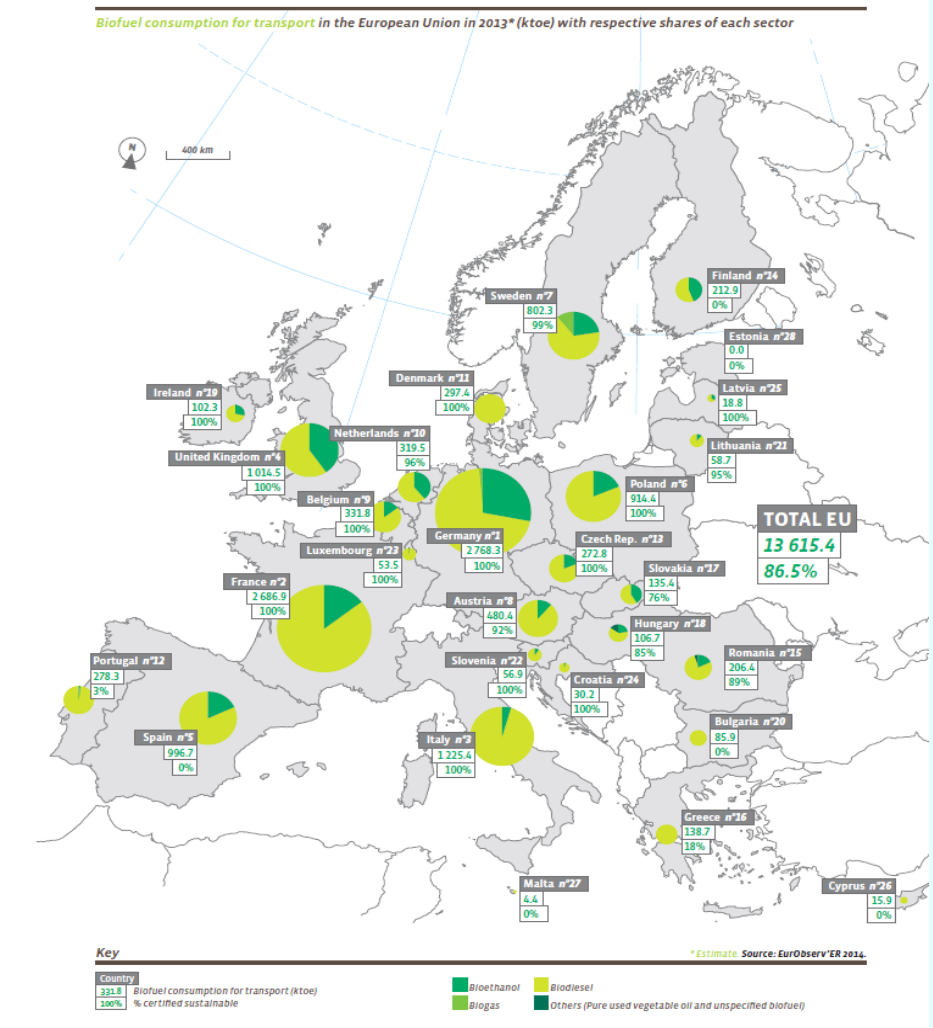
1.Política europea de promoción de biocarburantes

Evolución de la producción mundial de Biocarburantes (Mt)



75% Bioetanol
23,5% Biodiesel
1,5% HVO

1.Política europea de promoción de biocarburantes



Source: EurObserv'ER

Consumo de Biocarburantes en la UE 2013 (tep) 14,9 millones tep

- Biodiesel (10,7 millones tep) (72%)
- Bioetanol (2,7 millones tep) (18%)
- Otros (Biogas, AVP) (1,5 millones tep) (10%)

1.Política europea de promoción de biocarburantes

- ✓ **Directiva 2009/28/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009**, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE. Fija un objetivo del 10 % de energía procedente de fuentes renovables en el sector del transporte para 2020

- ✓ **Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009**, por la que se modifica la Directiva 98/70/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, el diésel y el gasóleo, se introduce un mecanismo para controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Fija un objetivo de reducción del 6% en las emisiones de gases de efecto invernadero de los combustibles empleados en el transporte

- ✓ **Directiva (UE) 2015/1513** del Parlamento Europeo y del Consejo de 9 de septiembre de 2015 por la que se modifican la Directiva 98/70/CE, relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo, y la Directiva 2009/28/CE, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. Fija la cuota de energía procedente de biocarburantes producidos a partir de cereales y otros cultivos ricos en almidón, de azúcares, de oleaginosas y de cultivos plantados en tierras agrícolas no rebasará el 7 % del consumo final de energía en transporte en 2020.

1.Política europea de promoción de biocarburantes

INDUSTRIA DE BIOCARBURANTES BASADA EN CULTIVOS TRADICIONALES

- Materias ricas en azúcar: maíz, caña de azúcar, cereal, remolacha
- Oleaginosas: soja, colza, girasol, palma

En 2007 (1-2 % del consumo mundial de alimentos)

- 23% de maíz en USA
- 54% caña en Brasil
- 47% de los aceites vegetales en la UE

PREOCUPACIÓN : competencia con el sector alimentario, uso del agua, balance CO_2, ILUC

1.Política europea de promoción de biocarburantes

- ✓ **Directiva 2009/28/CE, del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009**, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables y por la que se modifican y se derogan las Directivas 2001/77/CE y 2003/30/CE. Fija un objetivo del 10 % de energía procedente de fuentes renovables en el sector del transporte para 2020

- ✓ **Directiva 2009/30/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009**, por la que se modifica la Directiva 98/70/CE en relación con las especificaciones de la gasolina, el diésel y el gasóleo, se introduce un mecanismo para controlar y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Fija un objetivo de reducción del 6% en las emisiones de gases de efecto invernadero de los combustibles empleados en el transporte

- ✓ **Directiva (UE) 2015/1513** del Parlamento Europeo y del Consejo de 9 de septiembre de 2015 por la que se modifican la Directiva 98/70/CE, relativa a la calidad de la gasolina y el gasóleo, y la Directiva 2009/28/CE, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables. Fija la cuota de energía procedente de biocarburantes producidos a partir de cereales y otros cultivos ricos en almidón, de azúcares, de oleaginosas y de cultivos plantados en tierras agrícolas no rebasará el 7 % del consumo final de energía en transporte en 2020.

INDICE

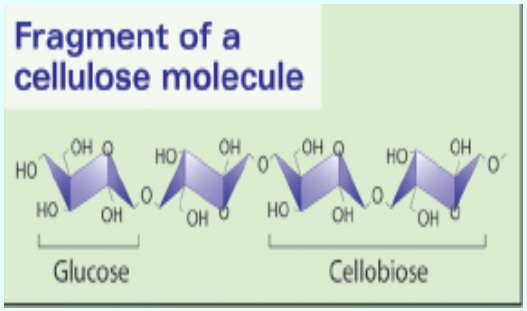
1. Política europea de promoción de biocarburantes
2. **Características de los materiales lignocelulósicos**
3. Desafíos tecnológicos de la tecnología de producción de etanol celulósico. Ruta Bioquímica.
    - 3.1. Pretratamiento
    - 3.2 Hidrólisis enzimática
    - 3.3 Fermentación
    - 3.4 Integración del proceso

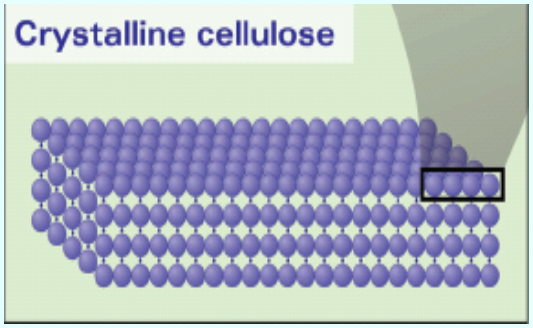
2. Características de los materiales lignocelulósicos

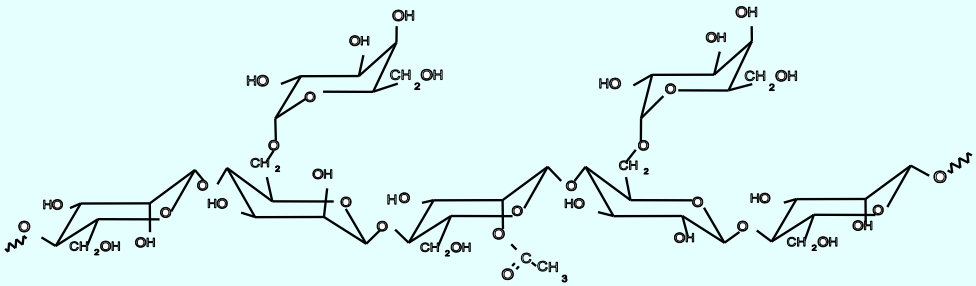
EL DESAFÍO CONVERTIR LA BIOMASA EN COMBUSTIBLES

El contraste entre:

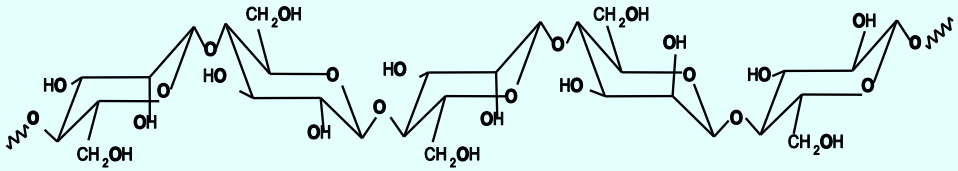
- ➔ **lo que tenemos (carbohidratos)**
- ➔ **lo que queremos (combustibles con poco oxígeno)**







O-acetil- 4- O- metilglucuronoxilano

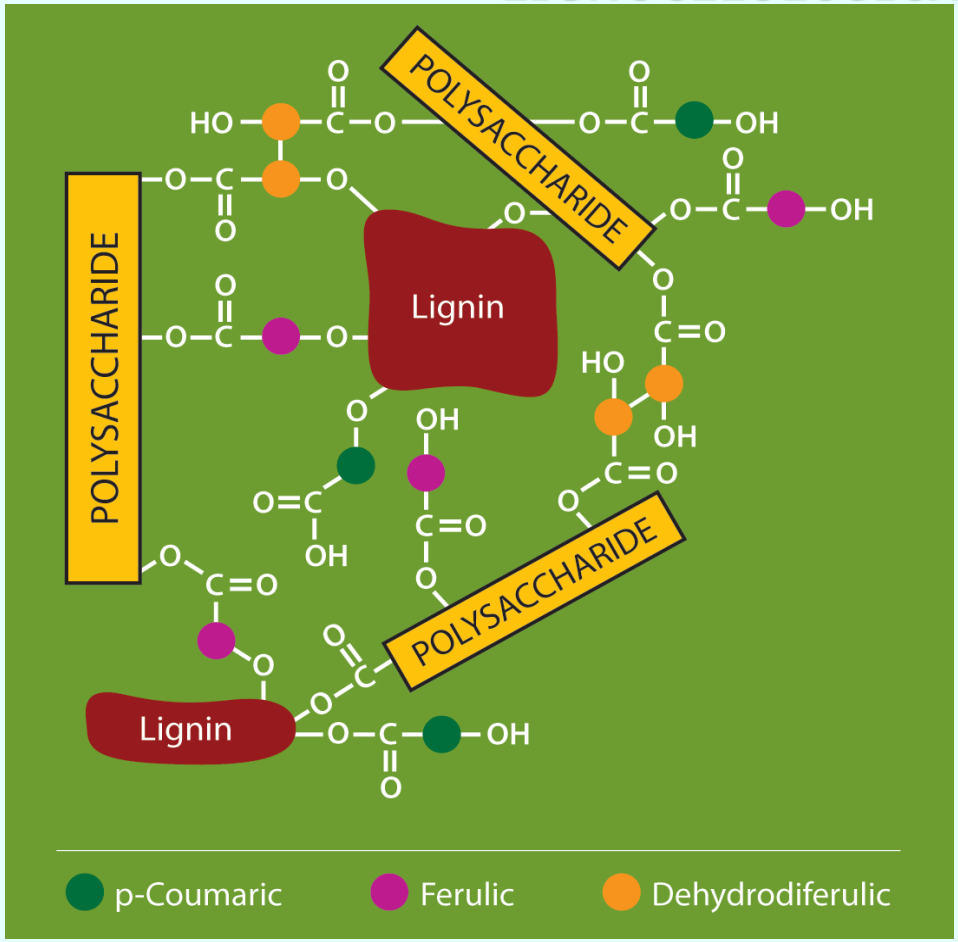


glucomanano

Desafío: Romper los carbohidratos a moléculas más pequeñas mientras que elimina oxígeno y se conserva la energía contenida en la biomasa original

2. Características de los materiales lignocelulósicos

FACTORES RESPONSABLES DE LA RECALCITRANCIA DE LA BIOMASA LIGNOCELULOSICA A LA HIDRÓLISIS



1. Arquitectura de la planta

Fuerte asociación de células para formar los tejidos

- Cutícula de las herbáceas y la corteza de los árboles: barreras a la penetración

2. Arquitectura de la pared celular

- Microfibrillas de celulosa recubiertas por el entramado hemicelulosa-lignina: limita la accesibilidad de enzimas hidrolíticas

3. Estructura molecular

- Cristalinidad de la celulosa: Dificultad inherente de las enzimas de actuar en superficies de celulosa pobremente hidratadas
- Cantidad y composición de la lignina
- Heterogeneidad química, periodicidad de los puentes de hidrógeno y número de interacciones covalentes entre la lignina y los polisacáridos no celulósicos

INDICE

1. Política europea de promoción de biocarburantes

2. Características de los materiales lignocelulósicos

3. Desafíos tecnológicos de la tecnología de producción de etanol celulósico. Ruta Bioquímica.

3.1. Pretratamiento

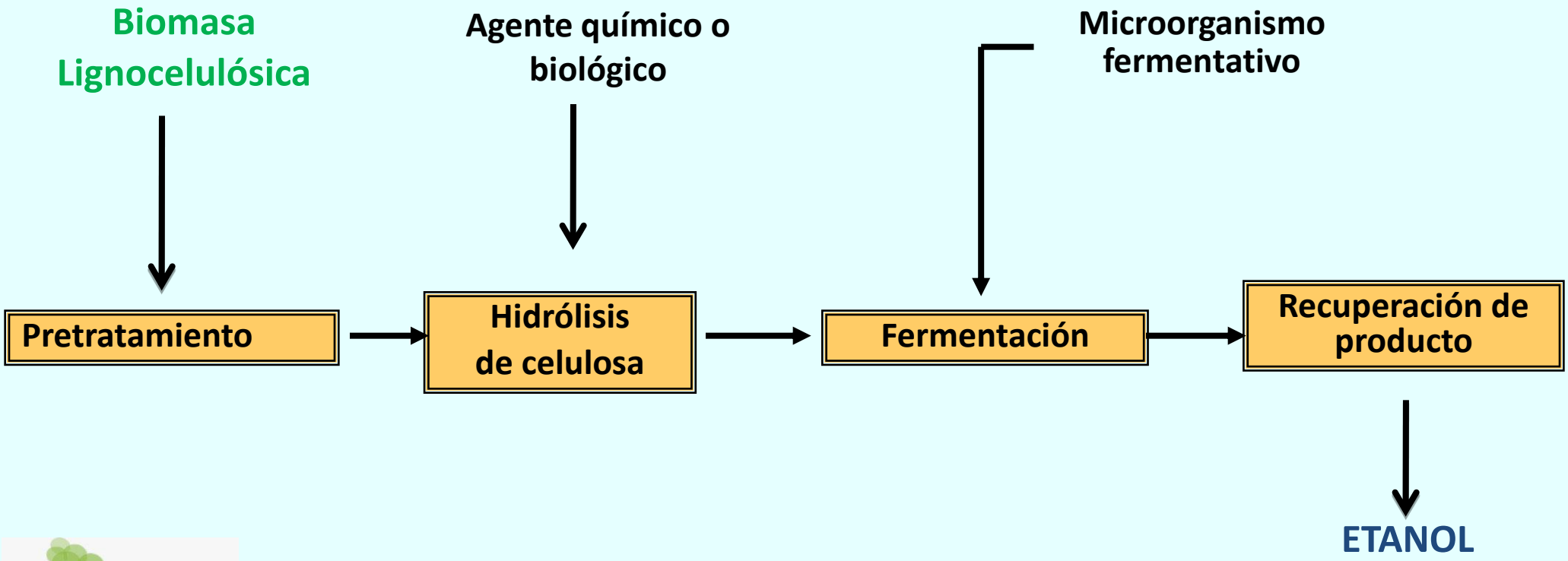
3.2 Hidrólisis enzimática

3.3 Fermentación

3.4 Integración del proceso

3. Desafíos tecnológicos de la tecnología de producción de etanol celulósico. Ruta Bioquímica

OBTENCIÓN DE ETANOL A PARTIR DE BIOMASA LIGNOCELULÓSICA - RUTA BIOQUÍMICA



INDICE

1. Política europea de promoción de biocarburantes
2. Características de los materiales lignocelulósicos
3. Desafíos tecnológicos de la tecnología de producción de etanol celulósico. Ruta Bioquímica.
   - **3.1. Pretratamiento**
   - 3.2 Hidrólisis enzimática
   - 3.3 Fermentación
   - 3.4 Integración del proceso

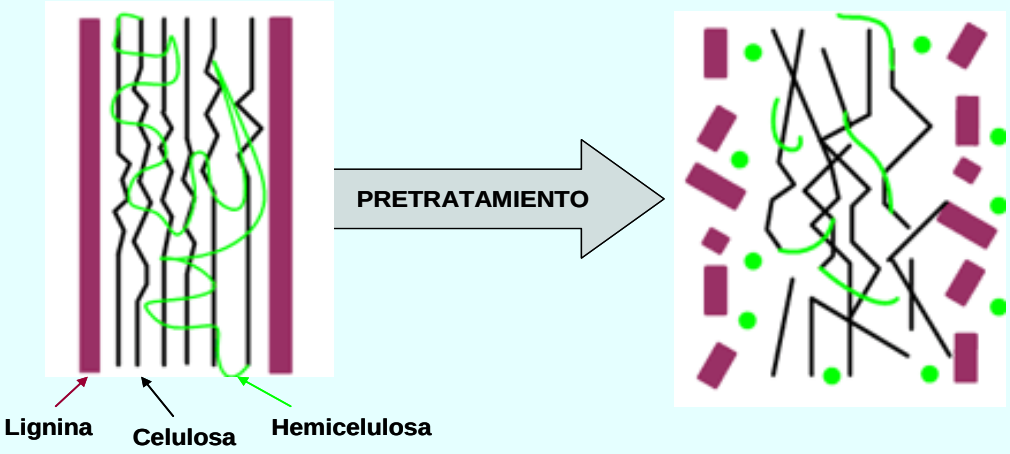
DESAFÍOS TECNOLOGICOS DE LA PRODUCCIÓN DE ETANOL CELULÓSICO – RUTA BIOQUÍMICA

3.1. Pretratamiento

1. PRETRATAMIENTO AVANZADO Y DE BAJO COSTE

- **Versátil en cuanto a las materias primas a tratar**
- **No requerir una molienda previa**
- **Permitir su operación en reactores de tamaño razonable y coste moderado**
- **No producir residuos de difícil manejo**
- **Mínimos requisitos de calor y electricidad**
- **Elevados valores de digestibilidad de la celulosa en el material pretratado y de recuperación de azúcares**

3.1. Pretratamiento



1. **FÍSICOS**

   Molienda

   Extrusión

   Radiación de alta energía

2. **QUÍMICOS**

   Ácidos, Alcalinos, Ozono, Solventes, Líquidos iónicos

3. **FÍSICO-QUIMICOS**

   Explosión por vapor, Agua caliente líquida, Explosión con amonio, Oxidación húmeda.

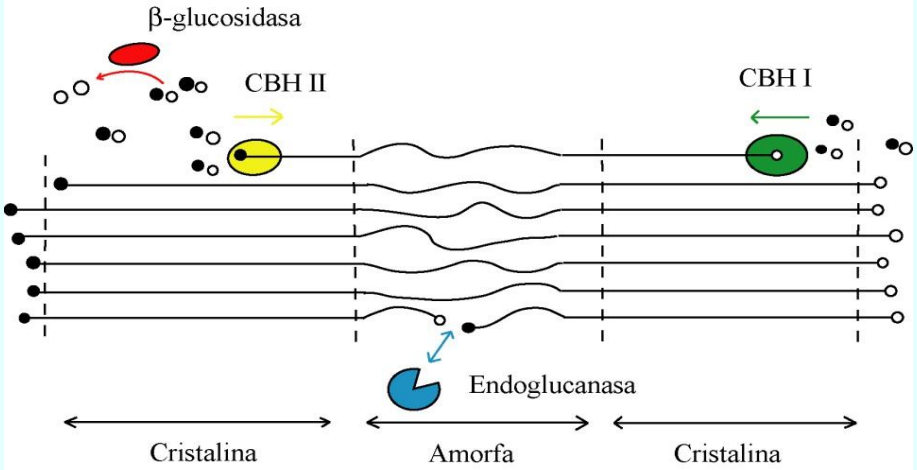
4. **BIOLÓGICOS**

   Hongos ligninolíticos

INDICE

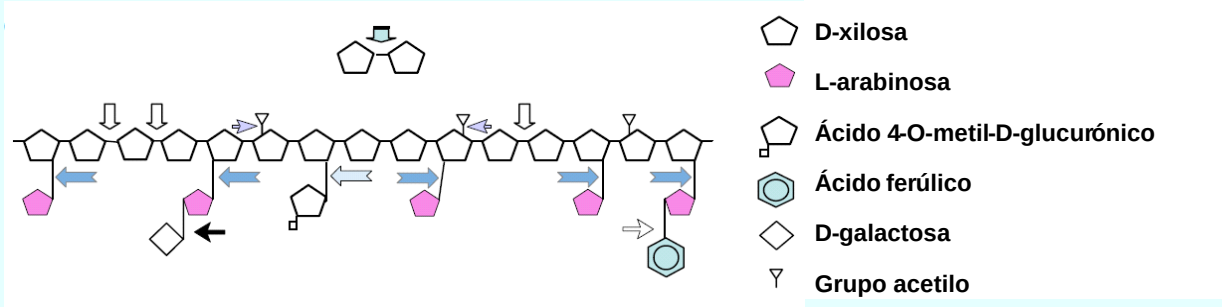
1. Política europea de promoción de biocarburantes
2. Características de los materiales lignocelulósicos
3. Desafíos tecnológicos de la tecnología de producción de etanol celulósico. Ruta Bioquímica.
   - 3.1. Pretratamiento
   - **3.2 Hidrólisis enzimática**
   - 3.3 Fermentación
   - 3.4 Integración del proceso

3.2. Hidrólisis enzimática



Celulosa:

- Endoglucanasas
- Exoglucanasas
- β-glucosidasa



Hemicelulosa:

- Xilanasas
- β-xilosidasa
- Esterasas

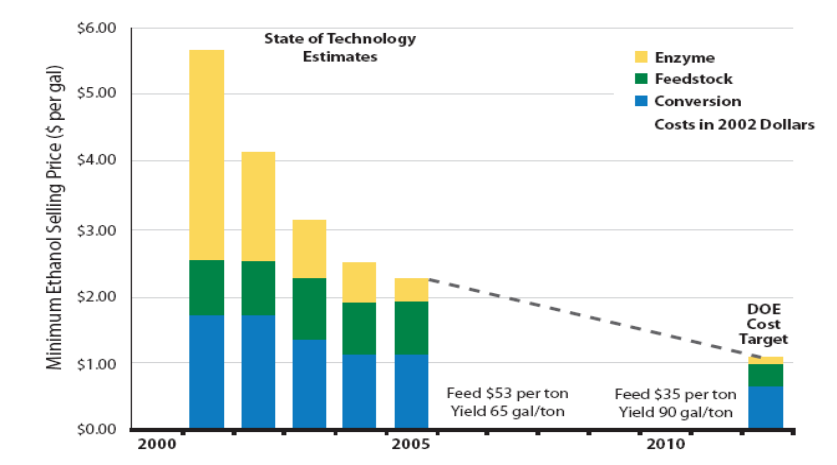
Lignina:

- Peroxidasas
- Oxidasas
- Lacasas

DESAFÍOS TECNOLOGICOS DE LA PRODUCCIÓN DE ETANOL CELULÓSICO – RUTA BIOQUÍMICA

3.2. Hidrólisis enzimática

- **Mejorar la eficacia de producción y actividad del enzima**
  - **Inductores (producción de enzimas sobre sustratos pretratados seleccionados)**
  - **Genética recombinante**
- **Mejorar la eficiencia del cócktail enzimático**
  - **Proporción de enzimas más equilibrado**
  - **Enzimas accesorias**
- **<u>Reducir los costes de producción</u>**



Fuente: NREL. From biomass to biofuels

INDICE

1. Política europea de promoción de biocarburantes
2. Características de los materiales lignocelulósicos
3. Desafíos tecnológicos de la tecnología de producción de etanol celulósico. Ruta Bioquímica.
   - 3.1. Pretratamiento
   - 3.2 Hidrólisis enzimática
   - **3.3 Fermentación**
   - 3.4 Integración del proceso

3.3. Fermentación

FERMENTACIÓN DE LOS AZÚCARES DE LA BIOMASA LIGNOCELULÓSICA A ETANOL

Manosa

Galactosa

Glucosa

Xilosa

Arabinosa

Saccharomyces cerevisiae → Etanol

RENDIMIENTO TEÓRICO
0. 51 g etanol / g azúcar

- **Mejorar los rendimientos de fermentación**
- **Utilizar microorganismos recombinantes que fermenten pentosas y hexosas, simultáneamente**
  - ***E coli* KO11**
  - ***Zymomonas mobilis***
  - ***Saccharomyces cerevisiae***

- 1 ton paja trigo
  - 400 kg hexosas → 200 kg etanol
  - 200 kg pentosas → 100 kg etanol

INDICE

1. Política europea de promoción de biocarburantes
2. Características de los materiales lignocelulósicos
3. Desafíos tecnológicos de la tecnología de producción de etanol celulósico. Ruta Bioquímica.
   - 3.1. Pretratamiento
   - 3.2 Hidrólisis enzimática
   - 3.3 Fermentación
   - **3.4 Integración del proceso**

3.4 Integración del proceso

Problemas planteados:

- ✓ **Reutilización del agua de proceso**
  - minimizar consumo de agua y la generación de efluentes
  - no solo azúcares también inhibidores

- ✓ **Procesos con alto contenido en sólidos**
  - concentración de etanol.
  - problemas de fluidificación e inhibición

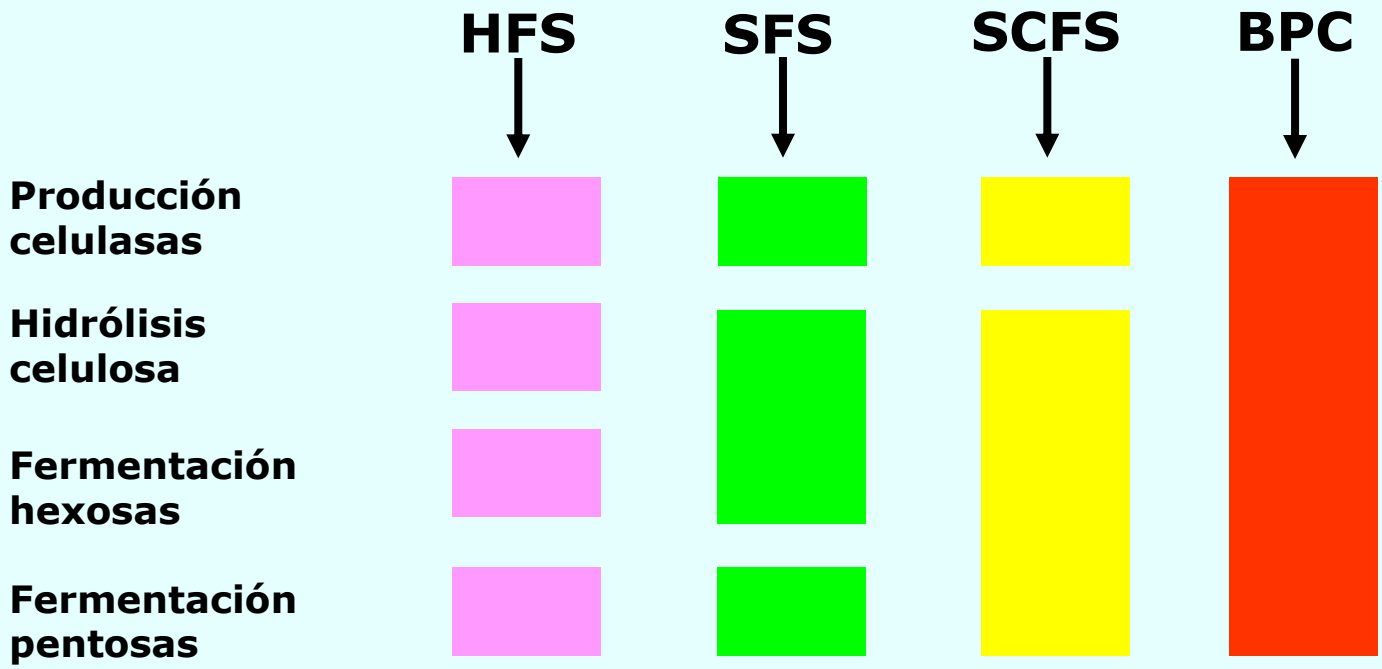
- ✓ **Baja concentración de enzima e inóculo**
  - reducir costes

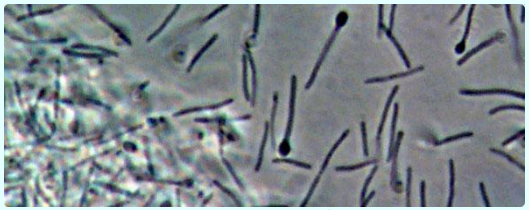
- ✓ **Optimización de la etapa de prehidrólisis**
  - fluidificar el medio

- ✓ **Integración de la etapa de detoxificación**

- ✓ **Sacarificación y cofermentación simultáneas de pentosas y hexosas**

3.4 Integración del proceso





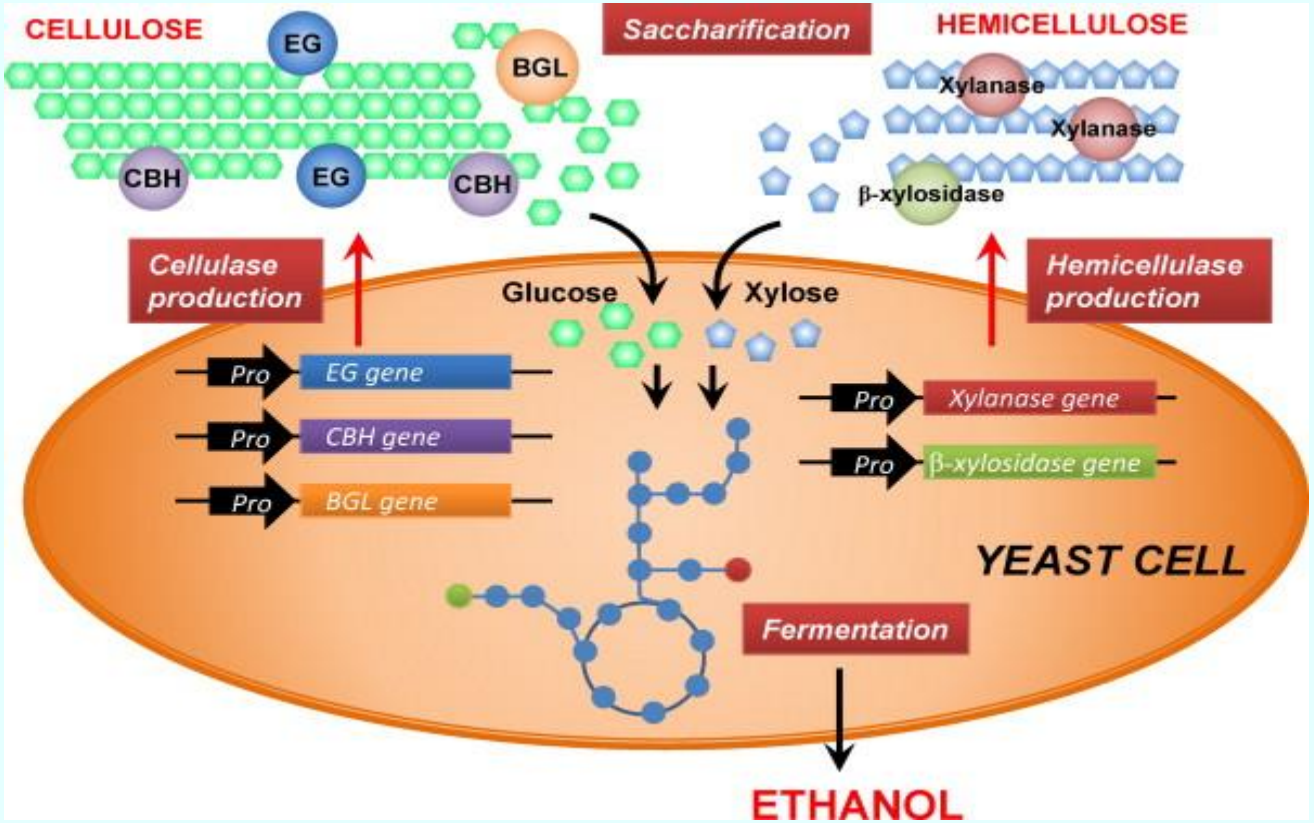
Microorganismo Q
Clostridium phytofermentans

Fuente: www.Qteros.com/technology

3.4 Integración del proceso

BioProceso Consolidado

Manipulación genética de las rutas metabólicas en microorganismos hidrolíticos y/o fermentativos



REQUISITOS INDUSTRIALES DEL PROCESO

- Aumentar la concentración final de etanol. Hidrólisis enzimática de alta consistencia
- Reducir la demanda energética del proceso
- Revalorización de los subproductos

REVALORIZACIÓN DE SUBPRODUCTOS

XILANOS/ XILOSA →

- Xilitol
- Aditivos de la dieta, aplicaciones farmacéuticas
- Biopolímeros para recubrimientos

FURFURAL →

- Alcohol Furfurílico ➡ Resinas Furánicas ➡ Aglutinantes
- Disolventes para aceites lubricantes
- Alcohol tetrahidrofurílico, tetrahidrofuráno

LIGNINA SOLUBLE →

- Aditivos oxigenados para la gasolina
- Quelantes de metales
- Productos químicos para la industria (fenoles, catecol, vainillina, etc)

TECNOLOGÍAS

Combustible	Fuente	Beneficios	Madurez
Etanol de grano	Maíz, sorgo, caña de azucar	Aumenta índice de octano	Comercial
Biodiesel	Aceites vegetales, grasas	Reduce emisiones, aumenta lubricidad	Comercial
Green diesel	Aceites y grasas, mezcla con combustible	Disminuye niveles de azufre	Ensayos a nivel comercial
Etanol celulósico	**Madera, residuos agrícolas, etc.**	**Único escenario viable para reemplazar 30% petróleo**	**Demostración a nivel comercial en el 2012**
Líquidos de pirolisis	Lignocelulosa	Variedad de compuestos	Instalaciones comerciales (energía y químicos)
Syngas	Biomasa y combustibles fósiles	Combustible de alta calidad	Demostración con fósiles
Diesel de microalgas	Cultivo de microalgas	Altos rendimientos. Captura de CO_2	Planta piloto

Más madura

Menos madura

Fuente:NREL. From biomass to biofuels

Plantas en operación (ruta bioquímica)

País	Compañía	Materia prima	Capacidad (Ml/año)	Capacidad (T/año)	Puesta en marcha
España	Abengoa	Paja trigo (MSW)	5	4.000	2009
Italia	Beta Renowables	Paja trigo	50	40.000	2013
Noruega	Borregaard	Coníferas	20	16.000	1938
Finlandia	Chempolis Ltd	Herbáceas	6,2	5.000	2008
Alemania	Clariant	Paja trigo	1,2	1.000	2012
Dinamarca	Inbicon	Paja trigo	5,4	4.300	2009

País	Compañía	Materia prima	Capacidad (Ml/año)	Capacidad (T/año)	Puesta en marcha
USA	Abengoa	Corn stover	95	75.000	2013
USA	Blue sugars Corp.	Corn stover	5,6	4.500	2008
USA	BP Biofuels	Varios	5,2	4.200	2009
USA	Dupont	Corn stover	1	750	2010
Canada	Iogen Corp.	Residuos agrícolas	2	1.600	2004
USA	Lanza Tech Inc.	Maderas	18,7	15.000	2009
USA	Mascoma Corp.	Maderas	6,2	500	2012
USA	POET-DSM	Residuos agrícolas	95	75.000	2014

¡¡¡Gracias por su atención!!!

ESTADO DE LA TECNOLOGÍA DE PRODUCCIÓN DE ETANOL LIGNOCELULÓSICO: SITUACIÓN Y PERSPECTIVAS

Ignacio Ballesteros
Unidad de Biocarburantes - Departamento de Energía - CIEMAT
Unidad de Procesos Biotecnológicos para la producción de energía - Instituto IMDEA Energía