
1. INTRODUCCIÓN

1.1 Antecedentes, objetivo y alcance del proyecto

1.1.1 Antecedentes

En la lucha contra el calentamiento global y a raíz del acuerdo del Protocolo de Kioto (1997), son varias las líneas de investigación y desarrollo que han sido abiertas a la mejora y sostenibilidad de los procesos que implican emisiones de gases de efecto invernadero. De ahí surge la necesidad de crear o encontrar nuevas fuentes de energía limpia para disminuir esta contaminación, donde una de estas nuevas fuentes son los biocombustibles. Bajo este término se designa a aquellos combustibles generados a partir de materias primas de origen orgánico, ya sea agropecuario, agroindustrial o desechos de biomasa. Son, por tanto, fuentes de energía renovables, de cuyo empleo deriva una menor contaminación ambiental, y suponen una alternativa viable al agotamiento de los residuos fósiles.

Dentro de los biocombustibles, el biodiésel y el bioetanol son los más importantes y conocidos. El biodiesel se obtiene a partir del procesamiento de aceites vegetales, ya sean contenidos en semillas oleaginosas de cultivos energéticos o bien previamente usados y reciclados. El bioetanol es el alcohol obtenido por fermentación de los azúcares contenidos en productos vegetales de alto contenido en almidón o en, general, de restos de biomasa. Hoy día, el desarrollo de diferentes tecnologías para la producción de etanol ha tomado auge, principalmente aquellas basadas en el azúcar de caña y almidón de maíz, que por su origen compiten en la cadena alimenticia del ser humano. [1] También se están desarrollando tecnologías para hacer uso de los materiales lignocelulósicos como los residuos del maíz (Corn Stover) [2] y paja de trigo (Wheat Straw), [3] entendiéndose por residuo lignocelulósico aquel que contienen celulosa, hemicelulosa y lignina. Los diferentes residuos sólidos lignocelulósicos, como los derivados de la industria papelera, residuos agrícolas (rastros de maíz, sorgo, trigo, fríjol), y municipales (papel y cartoncillo, empaque), representan una excelente área de oportunidad para el desarrollo tecnológico de un proceso para la obtención de etanol y otros

productos, ya que se han identificado cerca de 40 químicos como productos potenciales de desarrollo derivados de los materiales lignocelulósicos.

La tecnología de hidrólisis enzimática está demostrando ser una gran alternativa en la síntesis de bioetanol, no sólo porque utiliza materias primas no alimentarias y permite revalorizar subproductos, sino porque proporciona un procedimiento más limpio y respetuoso con el medio ambiente que los tradicionales procesos químicos de síntesis de etanol.

1.1.2 Objetivo del proyecto

El objetivo general del presente Proyecto Fin de Carrera es el análisis y la identificación de productos de alto valor añadido que se pueden obtener a partir de las distintas fracciones de la biomasa resultantes del proceso de producción de etanol por vía bioquímica.

El punto de partida de este proyecto es una planta de Hidrólisis Enzimática diseñada con datos procedentes de planta piloto y de demostración.

- En un primer plano se presentan las tecnologías existentes para la producción de etanol de forma sostenible. En este apartado se describe cada etapa y se mencionan algunos de los procesos más utilizados actualmente.
- Para la elección de los químicos se realiza un estudio de mercado de los productos que se pueden obtener de cada fracción de biomasa y se elegirán los que presenten una mejor viabilidad.
- Conocidos los químicos, se han diseñado procesos para su obtención a partir de las distintas fracciones. Mediante Aspen Plus se han modelado cada línea de producción.
- Finalmente se presentan los resultados de cada modelo (balances de materia y energía; estudio económico).

1.1.3 Alcance del proyecto

Este proyecto toma como punto de partida una planta de producción de bioetanol lignocelulósico. Esta instalación se centra en el proceso de hidrólisis enzimática para convertir paja de trigo (materia prima) principalmente en bioetanol (concepto base). Una desventaja que presenta este tipo de

instalaciones es su baja rentabilidad debido a sus necesidades energéticas, para incrementarla se van a procesar corrientes colaterales (lignina y azúcares C5) resultantes de la etapa de fraccionamiento de la biomasa y obtener de esta forma productos químicos de alto valor añadido (concepto 1).

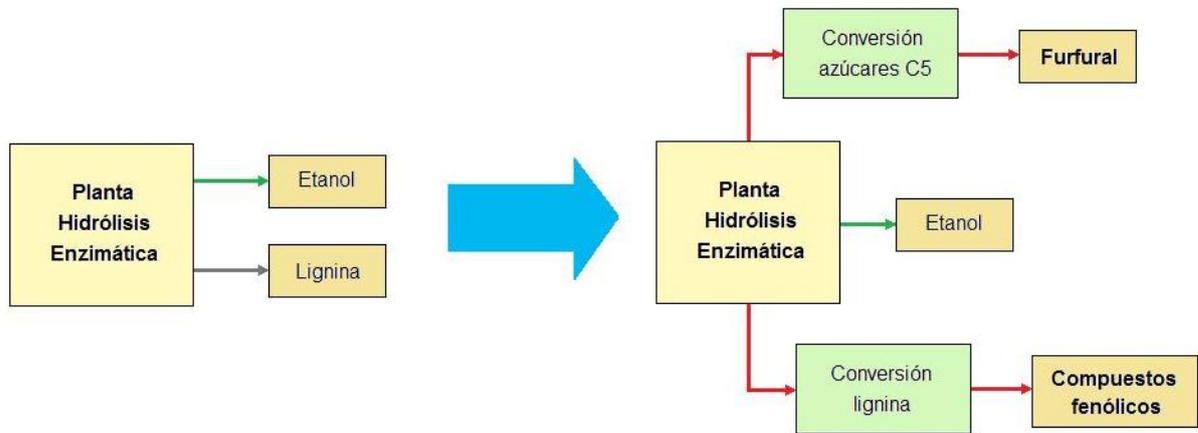


Figura 1.1. Esquemas simplificados del concepto base y concepto 1

En el concepto base se produce bioetanol partiendo de azúcares C5 y C6. En el concepto 1, a diferencia del básico, además de producir bioetanol se desarrollan dos líneas de producción. Una de ellas descompone la lignina en compuestos fenólicos y en otra se convierte azúcares C5 (principalmente hemicelulosa) en furfural. Finalmente se realizan estudios económicos de ambas tecnologías para evaluar la rentabilidad de la planta

1.2 Descripción de las tecnologías existentes

1.2.1 Concepto de biorrefinería integrada

Dentro de una economía basada en la biomasa, es decir centrada en la producción de combustibles, energía y productos derivados existe la posibilidad de producir cada uno de estos bienes en instalaciones separadas o bien en una sola.

Surge así el concepto de biorrefinería integrada como el de una instalación productiva en la que, al igual que las refinerías actuales más avanzadas (Fig. 1.1), se produzcan combustibles, energía y diferentes líneas de productos químicos (Fig. 1.2), de tal forma que se incremente la rentabilidad económica

respecto a las instalaciones que produzcan exclusivamente biocombustibles y energía.

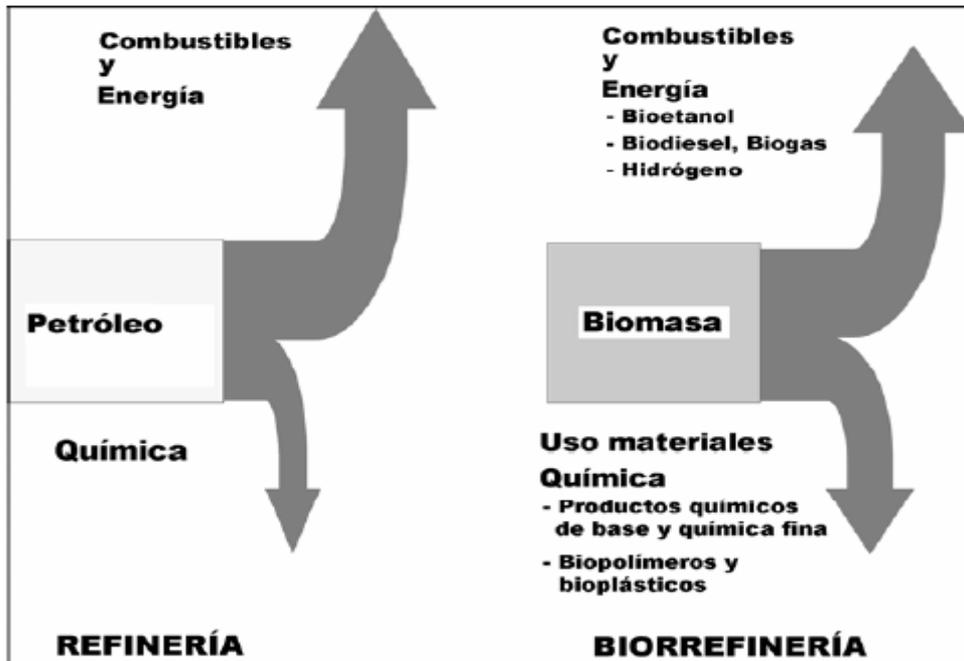


Figura 1.2. Comparación de los principios básicos de la refinería basada en el petróleo y de la biorrefinería

En efecto, la fuerza impulsora para el fuerte desarrollo que está teniendo las biorrefinerías para la producción de energía y de biocombustibles reside en la necesidad de disminuir la dependencia energética del petróleo. Sin embargo, como todo negocio, la biorrefinería ha de ser rentable y mantener esa condición en el tiempo. Por este motivo se estudia la posibilidad de revalorizar los derivados de biomasa [4], es decir fabricar productos químicos de mayor valor y así no sólo incrementar la rentabilidad del proceso sino mantenerla ante las fluctuaciones del mercado.

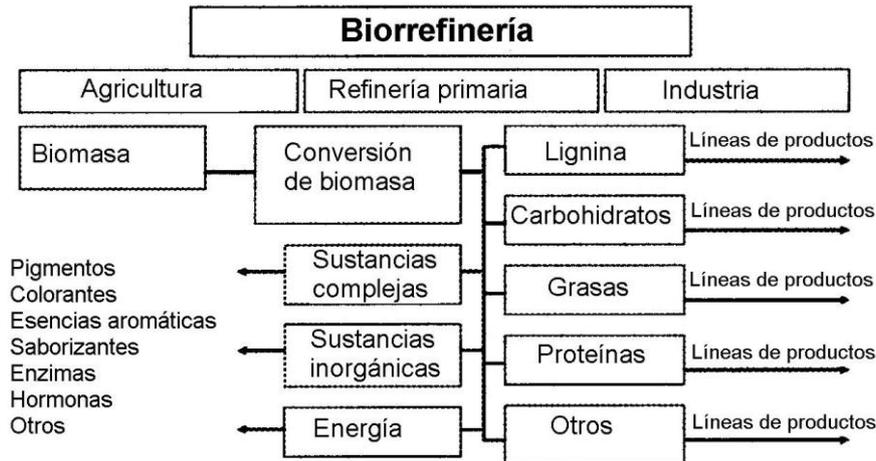


Figura 1.3. Esquema básico de una biorrefinería. Dentro de líneas de productos se incluyen biocombustibles y productos químicos de base e intermedios. [5],[6]

1.2.1.1 Biorrefinería basada en materiales lignocelulósicos

Si lo que caracteriza a cualquier instalación productiva es el origen de sus materias primas, la naturaleza de sus productos y de las tecnologías empleadas para fabricarlos, no cabe duda que las características de la biomasa darán lugar a diferentes conceptos de biorrefinería.

La biorrefinería basada en materiales lignocelulósicos utiliza madera, paja, tallos, caña, residuos de papel, etc como materia prima para producir energía, biocombustibles y, en una biorrefinería de segunda generación (Fig. 1.4), líneas de productos químicos basados en los componentes estructurales de la lignocelulosa.

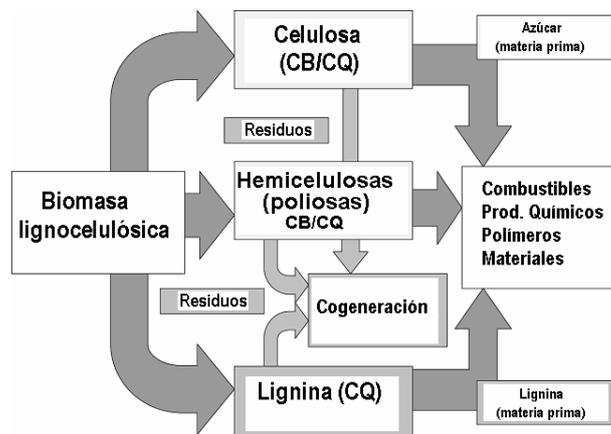


Figura 1.4. Esquema de una biorrefinería de tercera generación basada en materiales lignocelulósicos. CB: conversión biológica; CQ: conversión química.

El 90% de la biomasa lignocelulósica está constituida por carbohidratos (celulosa y hemicelulosa) y lignina, siendo los primeros los principales componentes (Fig. 1.5). Por tanto, es evidente que los principales esfuerzos han de realizarse en el desarrollo de biorrefinerías integradas que utilicen estas fracciones: celulosa, hemicelulosa y lignina.

- ✓ La celulosa es un polímero constituido por unidades de D-glucosa, que están unidas mediante enlace glucosídico beta (1-4) y que, a su vez, se agrupan en estructuras superiores de gran cristalinidad. Esta fracción es la más abundante en la composición de la biomasa, alcanzando un porcentaje variable entre el 35 y 48% y constituye, por tanto, la principal fuente de azúcares fermentables contenidos en ella.
- ✓ La hemicelulosa es un heteropolisacárido constituido por azúcares de 5 y 6 átomos de carbono, fundamentalmente xilosa, arabinosa, glucosa, galactosa y manosa, junto con ácidos urónicos, que se unen entre sí mediante enlaces glucosídicos para dar lugar a una estructura ramificada. Ésta, a diferencia de la celulosa, no presenta estructura cristalina y constituye un 22-30% en la composición de la biomasa.
- ✓ Por último, la lignina es un complejo polímero tridimensional y amorfo constituido por monómeros de fenilpropano unidos entre sí mediante enlaces éster. La lignina, siendo la fracción menos abundante de las tres (15-27%), actúa como cementante de las fibras de celulosa, aportando consistencia a la estructura de la madera.

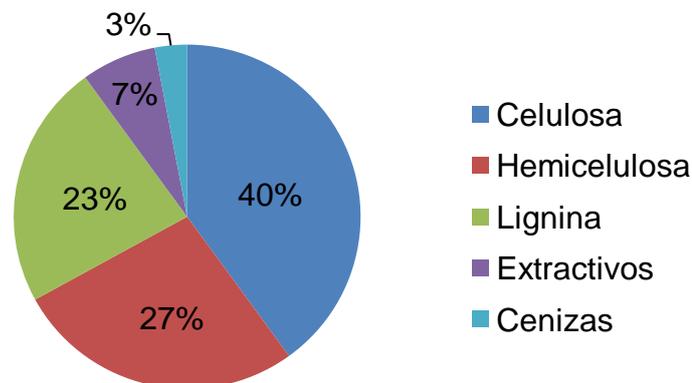


Figura 1.5. Composición de biomasa lignocelulósica

Las principales ventajas de este tipo de biorrefinerías, además de la escasa dependencia de fuentes fósiles, son el bajo precio de las materias primas y que, en teoría, es posible obtener una gran variedad de bioproductos. Sin embargo, para su desarrollo es preciso superar una serie de barreras tecnológicas relacionadas con la separación de sus tres componentes básicos (celulosa, hemicelulosa y lignina) y el desarrollo de tecnologías que permitan la escisión de la lignina en sus componentes básicos. La lignina tiene un gran contenido de hidrocarburos aromáticos cuyo aislamiento daría lugar a una multiplicidad de productos e incrementaría sustancialmente el valor añadido de este tipo de biorrefinería.

1.2.2. Tecnologías de procesado

En una biorrefinería integrada se llevan a cabo los procesos necesarios para valorizar la biomasa, desde su generación, recogida, transporte y almacenamiento hasta su transformación en productos intermedios y finales (Fig 1.6).

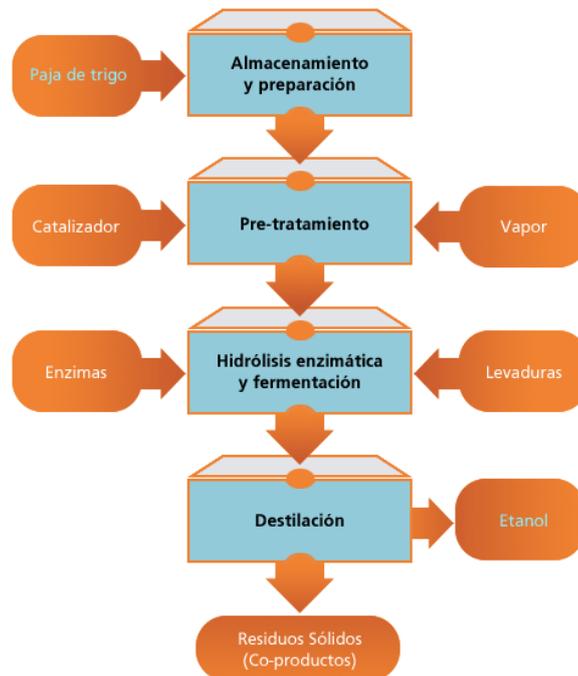


Figura 1.6. Diagrama de proceso de una biorrefinería de paja de trigo

De igual forma que en petroquímica, en este tipo de biorrefinerías se generan una serie de unidades base (“building blocks”) a partir de las cuales puedan

sintetizarse moléculas más complejas que reúnan las características exigidas por los bienes de consumo que el mercado demanda.

El precio de los bioproductos, y por tanto su aceptación generalizada, dependerá en gran medida de dos factores importantes:

- El coste de las materias primas a partir de las cuales se fabrica el bioproducto.
- El coste de procesado para convertir la materia prima en el producto deseado

Actualmente, en el caso de la biomasa, predominan los costes de procesado. Por tanto, el establecimiento de una industria competitiva basada en biomasa tiene como uno de sus objetivos prioritarios el desarrollo de tecnologías de pretratamiento, separación, conversión y purificación eficientes tanto técnica como económicamente.

1.2.2.1 Pre-tratamiento de las fracciones de biomasa

El proceso comienza con una etapa previa de acondicionamiento de la materia prima, consistente en la limpieza y reducción de tamaño de la misma.

En la sección de pretratamiento, se separan los constituyentes de la biomasa para facilitar su transformación en una amplia gama de productos mediante las tecnologías de conversión, bien por vía química, bien por vía biológica. Básicamente se elimina la capa de hemicelulosa y lignina que recubre a las fibras de celulosa para facilitar su hidrólisis a glucosa [7].

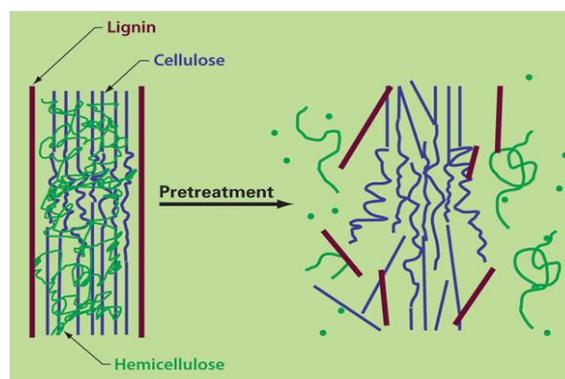


Figura 1.7. Esquema general del pretratamiento de biomasa

Diversos procedimientos de pretratamiento, tales como los métodos basados en el empleo de ácidos diluidos, de agua caliente presurizada o de vapor de

agua a presión, persiguen este objetivo a través de la hidrólisis de una cantidad de hemicelulosa de la biomasa. Otros procesos de pre-tratamiento, como los métodos basados en el uso de álcalis, son generalmente más efectivos en la solubilización de lignina, aunque dejando gran parte de la hemicelulosa en una forma polimérica insoluble. En todos los casos, únicamente una fracción muy reducida de la celulosa resulta hidrolizada tras el pre-tratamiento, pero queda mucho más accesible a su posterior hidrólisis.

Numerosos estudios se han llevado a cabo para establecer el método más adecuado y las condiciones óptimas para ponerlo en práctica con altos rendimientos de recuperación de azúcares [8]. De entre las técnicas de pre-tratamiento destinadas a solubilización de la hemicelulosa y ruptura o degradación de la estructura de la lignina, las que mejores resultados parecen dar son *la explosión con vapor, la hidrólisis ácida y la oxidación húmeda*

1.2.2.2 Hidrólisis enzimática de la celulosa

La celulosa cristalina resultante del pre-tratamiento sigue sin ser apta para la transformación en etanol mediante un proceso fermentativo. Por este motivo, es necesaria una etapa de hidrólisis que permita obtener monómeros de glucosa metabolizables por microorganismos. El grupo de enzimas más usado en esta etapa son las celulasas [9, 10]. La enzima conocida como celulasa es un sistema complejo de enzimas que actúan conjunta y sinérgicamente sobre la celulosa, causando su descristalización e hidrólisis. Actualmente, se conocen tres clases principales de celulasas:

- Endoglucanasas, que hidrolizan al azar enlaces internos de cadenas solubles o insolubles de celulosa;
- Exoglucanasas, que liberan monómeros (glucanohidrolasa) o dímeros (celobiohidrolasa) de glucosa del extremo de las cadenas de celulosa;
- β -glucosidasas, que liberan D-glucosa a partir de los dímeros de celobiosa y de celodextrinas solubles.

Debido a la estructura cristalina del material celulósico, las enzimas desarrolladas requieren de algunos días para lograr buenos resultados, es decir requieren grandes tiempos de retención y por tanto grandes volúmenes ó

varios reactores en serie, que se traduce en una mayor inversión, sumado además al alto coste de las enzimas.

En la actualidad se encuentran comercialmente disponibles para diversas aplicaciones, entre ellas para su uso en biorrefinerías. Su disponibilidad no es lo suficientemente elevada, lo que influye directamente en su alto coste.

1.2.2.3 Fermentación de azúcares

Una vez liberada la glucosa contenida en las fibras de celulosa, la corriente se dirige a la **sección de fermentación**. Durante esta etapa biológica se convierten los azúcares sencillos en compuestos químicos de bajo peso molecular, tales como **bioetanol** gracias a la acción de microorganismos, entre los que se encuentran bacterias, levaduras y hongos. Son capaces de utilizar los azúcares para producir la energía y los compuestos químicos que necesitan para vivir y reproducirse, y, al mismo tiempo, generar subproductos como dióxido de carbono, ácidos orgánicos, hidrógeno, etanol y otros. Las fermentaciones industriales se realizan en grandes depósitos a temperatura controlada denominados fermentadores. Los azúcares se mezclan con agua para formar el caldo, donde se ajusta su concentración para satisfacer las necesidades de dichas bacterias. La fermentación comienza cuando el caldo es inoculado con el microorganismo y transcurre paralelamente al crecimiento de éste, finalizando cuando todos los azúcares fermentables han sido consumidos, o cuando los productos o subproductos de la fermentación inhiben o matan a los microorganismos. Los rendimientos de los productos de las fermentaciones en relación al azúcar inicial nunca son del 100%, ya que una fracción más o menos importante del azúcar fermentable es utilizada por el organismo para su propio crecimiento y para sintetizar otros productos. En los casos más favorables se han descrito rendimientos cercanos al 90%, pero lo más normal son rendimientos más modestos, del orden del 50%. Otra desventaja de las fermentaciones es que la concentración final de los productos en el caldo de fermentación es relativamente baja, lo que supone una dificultad añadida durante la purificación de los mismos. Sin embargo, la gran ventaja de los procesos de fermentación es que las reacciones son altamente específicas y que pueden controlarse hacia la formación de productos químicos de alto valor. Mediante las tecnologías de fermentación se pueden obtener tanto productos

químicos de base, tales como el ácido láctico, el ácido cítrico, aminoácidos y etanol, como especialidades químicas, incluyendo antibióticos, vitaminas y enzimas.

1.2.2.4 Procesos de separación y purificación

El mosto fermentado se envía a la unidad de destilación donde se separa por cabeza una mezcla alcohol/agua, de una solución acuosa de sólidos que se retira por fondo. La eliminación del agua y las impurezas del alcohol se realiza mediante un proceso de rectificación, donde se obtiene un alcohol concentrado, que finalmente se deshidrata mediante adsorción en tamiz molecular, hasta alcanzar valores superiores al 99%.

1.3. Productos

1.3.1. Bioetanol [11]

El bioetanol se presenta como el producto principal obtenido mediante el esquema de producción antes descrito. Por ello cabe destacar las razones que hacen a este producto un bien de gran interés comercial.

En mezclas con gasolina, aumenta el número de octano y promueve una mejor combustión, reduciendo las emisiones contaminantes por el tubo de escape, como CO e hidrocarburos. Sus ventajas son múltiples:

- Fuente de energía renovable y doméstica.
- Reduce la dependencia del petróleo del extranjero.
- Es un combustible limpio.
- Aumenta el número de octano con un coste pequeño.
- Fácil de producir y almacenar.

- Los biocarburos emiten entre un 40-80% menos de gases invernaderos que los combustibles fósiles.

Otras ventajas medioambientales incluyen:

- Reducción de la lluvia ácida.
- Mejora de la calidad del aire en zonas urbanas.
- No contamina el agua.
- Reducción de residuos.

Entre los inconvenientes de la utilización de combustibles constituidos parcial o totalmente por alcoholes destacan un mayor consumo de combustible debido al

menor poder calorífico, emisiones de aldehídos y problemas de almacenamiento en el caso del metanol.

El interés del etanol como combustible surge en los años setenta tras la crisis del sector energético y la consecuente subida desmesurada de los precios del petróleo. En este momento, se empiezan a buscar nuevas vías de producción de combustibles para automoción prescindiendo del petróleo. Entre las posibles opciones surge la posibilidad de utilizar alcoholes, entre ellos el etanol y el metanol, así como el empleo de hidrocarburos oxigenados como aditivos a las gasolinas con la intención de aumentar el número de octano. Cabe la posibilidad de emplear éteres como el MTBE (metil-tercbutil éter) y el ETBE (etil-tercbutil éter), con unas expectativas de utilización incluso mayores que las de los alcoholes.

El etanol es el biocombustible más ampliamente utilizado hoy en día en los Estados Unidos. Más de 1500 millones de galones (5670 millones de litros aproximadamente) se agregan anualmente a la gasolina para mejorar el rendimiento de los vehículos y reducir la contaminación atmosférica.

Puede utilizarse como aditivo para carburantes y como producto químico industrial. La mayoría del etanol carburante de los Estados Unidos y Canadá se utiliza como aditivo de la gasolina y para mejorar el número de octano, sustituyendo el MTBE mediante mezcla directa con la gasolina. Una mezcla del etanol del 10% en volumen (E10), que se llama gasohol, puede aumentar el número de octano en dos o tres puntos. El etanol carburante puede utilizarse también como E85, en una mezcla del 85% de etanol y 15% de gasolina.

El E85 se utiliza en “vehículos flexibles de combustible” (FFV), diseñados específicamente para el consumo de este tipo de combustible.

La mezcla conocida como etanol-diesel, mejor conocido como E-diesel, contiene hasta un 15% de etanol, diesel y añadidos. Comparado con el combustible diesel normal, el Ediesel reduce perceptiblemente las emisiones de partículas y otros contaminantes, y mejora las características del arranque en frío. Está actualmente en etapa de desarrollo, por lo que todavía no está disponible. Las principales barreras técnicas y reguladoras para su comercialización incluyen:

- Bajo punto de inflamación y volatilidad en el arranque.

- Posible inestabilidad de la micro-emulsión que evite que el etanol y el diesel se separen a bajas temperaturas.
- El proceso que permite su registro de acuerdo con las normas sobre emisiones y salud es largo y costoso.

1.3.2. Otros productos

Como se ha dicho anteriormente el 70% de la biomasa está compuesta por hidratos de carbono y el 20% por lignina contenida en los materiales lignocelulósicos. No es pues de extrañar que la mayor parte de los bioproductos se deriven de estos dos componentes. En lo que sigue, se realizará una descripción general de los productos químicos para usos no alimentarios procedentes de estos dos tipos de componentes de la biomasa, tanto de los actualmente fabricados como de los que podrían llegar a obtenerse y constituir unidades base (“building blocks”) a partir de los cuales puedan derivarse compuestos químicos y materiales orgánicos más complejos para las diversas aplicaciones demandadas por el mercado. Es uno de los objetivos de este estudio realizar una descripción de dichos bioproductos, y a su vez poner de manifiesto las inmensas posibilidades que la biomasa tiene como materia prima base sobre la que sustentar una Industria Química Orgánica alternativa a la derivada de los combustibles fósiles.

