



PLAN NACIONAL DE INVESTIGACIÓN CIENTÍFICA, DESARROLLO E INNOVACIÓN TECNOLÓGICA (2004- 2007)

Proyecto Singular Estratégico “Desarrollo, demostración y evaluación de la producción de energía en España a partir de la biomasa de cultivos energéticos” (PSE-cultivos energéticos)

SUBPROYECTO 8. “Producción y utilización de biocombustibles de transporte a partir de cultivos energéticos: Bioetanol”

INFORME TÉCNICO ANUAL

Periodo: 1 de Enero a 31 de Diciembre de 2007

Madrid, Julio de 2008

Subproyecto número: 8

Título: Producción y utilización de biocombustibles de transporte a partir de cultivos energéticos: Bioetanol

Entidad responsable del subproyecto: CIEMAT

Participantes: Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías

Otros participantes (colaboradores):

Informe técnico correspondiente al periodo: 1 de Enero del 2007 a 31 de Diciembre de 2007

INDICE

1. Resumen.....	3
2. Objetivos del proyecto para el 2007.....	4
3. Material y métodos	4
Actividad 1 - Caracterización de la biomasa. (CIEMAT)	4
Actividad 2.- Determinación de las condiciones de proceso. (CIEMAT).....	5
<i>Subactividad 2.1. Pretratamiento.....</i>	<i>5</i>
<i>Subactividad 2.2. Simulación del proceso de hidrólisis enzimática. (Abengoa Bioenergía).5</i>	<i>5</i>
<i>Subactividad 2.3. Evaluación económica. (Abengoa Bioenergía).....</i>	<i>6</i>
4. Resultados y discusiones.....	7
Actividad 1.- Caracterización de la biomasa. (CIEMAT)	7
Actividad 2.- Determinación de las condiciones del proceso (CIEMAT).....	7
<i>Subactividad 2.1. Pretratamiento.....</i>	<i>7</i>
<i>Subactividad 2.2. Simulación del proceso de hidrólisis enzimática. (Abengoa Bioenergía)</i>	<i>10</i>
.....	<i>10</i>
<i>Subactividad 2.3. Evaluación económica. (Abengoa Bioenergía).....</i>	<i>10</i>
5. Conclusiones.....	10
6. Grado de cumplimiento de los objetivos previstos e identificación de desviaciones	10

1. Resumen

El desarrollo de tecnologías de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica (2ª generación), especialmente las basadas en procesos biotecnológicos, se vislumbran como las más prometedoras para contribuir la competitividad de este biocarburante. Las tecnologías de segunda generación mejoran la producción por hectárea, no interfieren en el mercado alimentario y permiten mayores reducciones de gases de efecto invernadero.

Los trabajos realizados a lo largo del 2007 se han dirigido hacia la consecución del objetivo global del subproyecto 8: demostrar la viabilidad técnica y económica de la producción de bioetanol a partir de biomasa lignocelulósica mediante la tecnología de hidrólisis enzimática.

Para desarrollar los procesos de producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica es necesario desarrollar cada una de las etapas que forman parte de estos procesos (pretratamiento, hidrólisis y fermentación). El CIEMAT durante este periodo ha abordado el estudio de la viabilidad técnica de este proceso de la etapa de pretratamiento mediante explosión a vapor de dos biombras herbáceas (*Brassica carinata* y paja de trigo).

El primer lugar se realizó la caracterización de estas biombras para establecer su idoneidad como materias primas para su transformación a etanol. La biomasa de paja de trigo contiene un 42,7% de glucosa y 23,7% de xilosa, mientras que la de *Brassica carinata* contiene un 32,7% de glucosa y un 14,0% de xilosa. Una vez conocida la composición es posible calcular el potencial máximo de producción de etanol.

En segundo se determinaron las condiciones óptimas de pretratamiento para cada una de las biombras estudiadas. A partir de los resultados de este estudio es posible calcular los rendimientos de producción de azúcares fermentables y el potencial de producción de etanol.

Se han estudiado dos temperaturas y dos tiempos de residencia para cada materia prima. En ambos casos la temperatura tiene más efecto sobre las características del material pretratado que el tiempo de residencia. Las condiciones más adecuadas de pretratamiento para la paja de trigo son 220 °C y para la biomasa de *Brassica carinata* 190 °C. Para ambos materiales en estas condiciones se consigue una mayor concentración de la fracción de celulosa en el residuo insoluble.

Para el estudio de la viabilidad técnica y económica, Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías, ha modelado mediante el programa de simulación de procesos Aspen Plus, el proceso de producción de etanol a partir de biomasa de naturaleza lignocelulósica, basándose en las especificaciones de diseño de la planta de demostración de Biocarburantes de Castilla y León, S.A.

Con el fin de evaluar la viabilidad económica, se ha realizado e integrado en la simulación un modelo económico, lo cual permite tener una sensibilidad de cómo varía la rentabilidad del proceso al introducir modificaciones de las condiciones de operación en el modelo simulado

2. Objetivos del proyecto para el 2007.

El objetivo de este subproyecto es demostrar la viabilidad técnica y económica de la producción de bioetanol de segunda generación utilizando tecnologías enzimáticas.

Para evaluar la viabilidad técnica, el CIEMAT en primer lugar ha seleccionado las materias primas que se van a utilizar como fuente de azúcares para la producción de etanol. En concreto se pretende estudiar el potencial de producción de etanol sobre las biomásas de cultivos herbáceos incluidas en el subproyecto 2 (paja de cereal, brassica y sorgo).

Durante este periodo el CIEMAT ha realizado la caracterización de las biomásas lignocelulósicas de paja de trigo y de Brassica carinata. Posteriormente se han realizado ensayos de pretratamiento por explosión por vapor de estas materias primas, para determinar las condiciones más adecuadas, de tiempo de residencia y temperatura, para cada una de estas biomásas. Una vez conseguidas las condiciones de pretratamiento para cada materia prima, estos materiales pretratados se utilizarán para determinar el potencial teórico y real de la producción de bioetanol.

Con el fin de poder evaluar la viabilidad técnica del proceso de hidrólisis enzimática de la biomasa lignocelulósica, Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías ha obtenido un modelo de simulación del proceso basado en las bases de diseño de la planta de hidrólisis enzimática de Biocarburantes Castilla y León.

Por otra parte, un segundo objetivo de Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías a realizar en el 2007, era crear una herramienta que permita evaluar económicamente el proceso, y evaluar cómo influyen las modificaciones del mismo a la rentabilidad del proyecto.

3. Material y métodos

Actividad 1 - Caracterización de la biomasa. (CIEMAT)

La determinación de la composición de estos materiales lignocelulósicos se ha realizado utilizando los procedimientos analíticos utilizados en el NREL, Golden, Colorado, EEUU para el análisis de materiales lignocelulósicos (LAP nº 001, 002, 003 005 y 010, versiones sin actualizar de Mayo 2004). Estos análisis incluyen las determinaciones de sólidos, cenizas, extractivos, lignina ácido soluble, lignina ácido insoluble, celulosa, hemicelulosa y grupos acetilo.

Los azúcares se determinan en un equipo de cromatografía de líquidos (HPLC). El equipo de HPLC está formado por un Módulo de separación Waters, modelo 2695, provisto de un inyector automático y conectado a un detector de Índice de Refracción Waters 2414. La separación cromatográfica se realizó mediante una columna de acero inoxidable, CARBOsep CHO-682Pb de 300 x 7,6 mm. La fase móvil utilizada fue H₂O ultrapura Milli-Q a un flujo de 0,5 ml/min y 80°C de temperatura de trabajo.

Actividad 2.- Determinación de las condiciones de proceso. (CIEMAT)

Las etapas que integran el proceso de producción de etanol vía enzimática son el pretratamiento, la hidrólisis y la fermentación. Durante el periodo que cubre este informe se ha realizado un estudio para optimizar la etapa de pretratamiento de la biomasa lignocelulósica, para su utilización como materia prima para la producción de etanol.

Subactividad 2.1. Pretratamiento

Para esta tarea se ha utilizado una planta piloto de pretratamiento por explosión a vapor (figura 1), con un reactor de 2 litros de capacidad.

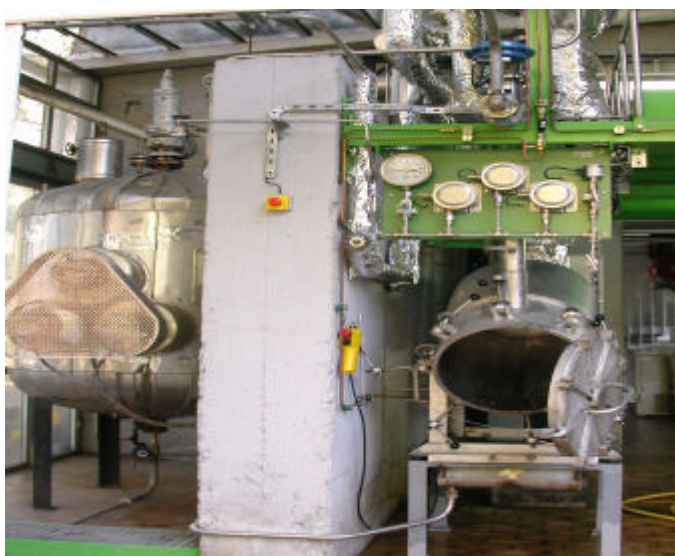


Figura 1.- Imagen de la Planta Piloto de Explosión a Vapor

Se han estudiado diferentes variables como la temperatura y tiempo de residencia. En base a estos parámetros, se ha determinado, para cada materia prima, las condiciones de pretratamiento más adecuadas para poder obtener buenos rendimientos en la producción de azúcares fermentables.

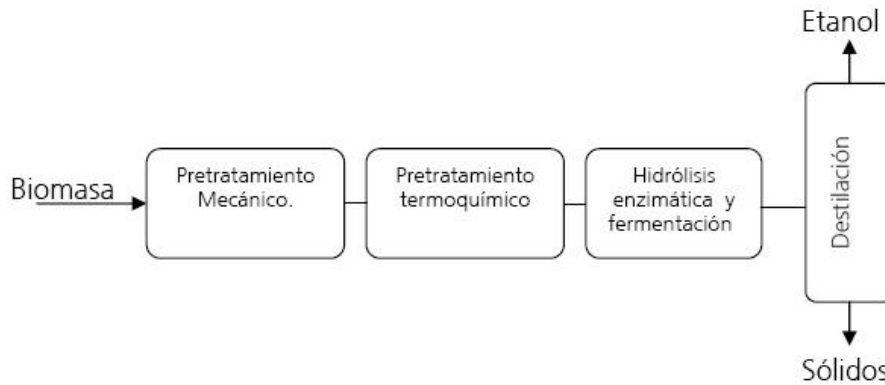
Durante la etapa de pretratamiento se altera la estructura de los materiales lignocelulósicos haciéndolos accesibles al ataque enzimático. Después del pretratamiento se obtiene un material pretratado completo (slurry) formado por una fracción líquida y un residuo sólido insoluble. Para determinar las condiciones adecuadas de pretratamiento se ha tenido en cuenta la composición de ambas fracciones.

Subactividad 2.2. Simulación del proceso de hidrólisis enzimática. (Abengoa Bioenergía)

Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías ha realizado un modelo de simulación del proceso de obtención de etanol a partir de biomasa lignocelulósica basándose en la configuración de proceso y las especificaciones de diseño de la planta de demostración que Abengoa está construyendo en Babilafuente, Salamanca, con una capacidad de producción de 5 millones de litros de etanol al año.

En el modelo se han considerado las siguientes etapas de proceso:

- Acondicionamiento de la materia prima.
- Pretratamiento termoquímico.
- Hidrólisis y fermentación a alcohol.
- Destilación del mosto fermentado.



En la etapa de acondicionamiento de la materia prima se contemplan los procesos necesarios para reducir el tamaño de partícula de la biomasa hasta unos niveles adecuados para las siguientes etapas.

En el pretratamiento termoquímico la biomasa obtenida en la primera etapa, se somete a un proceso de steam explosion. La finalidad de este proceso es romper la estructura interna de la biomasa lignocelulósica de modo que ésta pueda ser accesible por las enzimas que se adicionarán en una etapa posterior. Después de la steam explosion, la biomasa se hace pasar por una etapa de separación de los volátiles generados.

El tercer bloque de operaciones contemplado en la simulación considera la operación de hidrólisis enzimática de la celulosa presente en la materia prima pretratada. Mediante esta digestión enzimática, se liberan los azúcares presentes en la biomasa, que posteriormente serán consumidos por las levaduras para producir etanol y dióxido de carbono en un proceso de fermentación.

Finalmente, en la última etapa de simulación se ha contemplado la etapa de recuperación del etanol obtenido mediante la fermentación, simulando un proceso de destilación del que se obtiene una corriente de sólidos fermentados libre de etanol y una corriente que contiene prácticamente todo el etanol producido a una concentración del 45% m/m.

Posteriormente, la corriente de etanol al 45%, se envía a la etapa de destilación de la planta de cereal, para proceder a la purificación de la corriente hasta valores de aproximadamente 99,5%.

Subactividad 2.3. Evaluación económica. (Abengoa Bioenergía)

Por una parte, se ha realizado una estimación de los costes de capital del proceso en base a los equipos simulados en el mismo.

Por otra parte, Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías ha calculado los costes de operación de la planta, partiendo de la simulación anterior y ha elaborado una herramienta de cálculo que, integrada en el modelo de simulación, permita evaluar la rentabilidad del proyecto.

4. Resultados y discusiones.

Actividad 1.- Caracterización de la biomasa. (CIEMAT)

Se ha determinado la composición de dos de las materias primas (paja de trigo y *Brassica carinata*) previstas en el proyecto. Esta caracterización ha permitido evaluar el efecto que el pretratamiento tiene sobre las materias primas utilizadas.

En la Tabla 1 se muestra la composición en azúcares, extractivos, lignina y cenizas de la paja de trigo y de *Brassica carinata*. Es interesante destacar la gran diferencia en la cantidad de extractivos presentes en ambas materias primas, un 6% en la paja de trigo frente al 21% en la brassica. Esta mayor proporción de extractivos se refleja en una menor cantidad del resto de componentes mayoritarios (glucosa, xilosa y lignina).

Tabla 1.- Composición (% en base seca) de la paja de trigo y *Brassica carinata*.

Materia Prima Composición (% s.m.s.)	Paja de trigo	<i>Brassica carinata</i>
Extractivos	6,2	20,9
Glucosa	42,7	32,7
Xilosa	23,7	14,0
Galactosa	0,6	1,5
Arabinosa	2,1	1,2
Manosa	-	1,2
Lignina ácido soluble	2,7	1,9
Lignina ácido insoluble	23,0	18,7
Cenizas	8,0	5,2

Actividad 2.- Determinación de las condiciones del proceso (CIEMAT)

Subactividad 2.1. Pretratamiento

En el proceso de pretratamiento por explosión a vapor se somete la biomasa lignocelulósica a la acción directa del vapor de agua saturado, en unas determinadas condiciones de temperatura y tiempo de residencia. Una vez realizado el pre-tratamiento se obtiene un material pretratado (slurry) formado por una fracción líquida, donde se recogen la mayor parte de los productos solubilizados de la materia prima durante el pretratamiento (extractivos y hemicelulosas) y una fracción sólida con el resto de componentes, principalmente la celulosa y la lignina.

Pretratamiento de *Brassica carinata*.

Se estudiaron dos temperaturas (190 y 210 °C) y dos tiempos de residencia (4 y 8 minutos). Se introdujeron 150 gramos (peso seco) de la biomasa de *Brassica* en el reactor de pretratamiento.

No hay grandes diferencias en cuanto a la composición en azúcares en la fracción líquida (ver tabla 2), excepto en la recuperación de xilosa que varía entre el 45% (210 °C, 4 min) y el 70% (190 °C, 8 min) del contenido de xilosa de la materia prima.

Tabla 2.- Condiciones de pretratamiento y composición de la fracción líquida de *B. carinata*.

Condiciones		Fracción Líquida (g/100 g de materia prima)				
T (°C)	Tiempo (min)	Glucosa	Xilosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa
190	4	0,9	7,8	0,7	0,5	0,4
	8	1,2	9,8	0,9	0,8	0,6
210	4	0,8	6,3	0,6	0,5	0,7
	8	1,2	7,2	0,6	0,5	0,8

En cuanto a la composición del residuo sólido insoluble obtenido tras el pretratamiento, se observa que al aumentar la severidad del pretratamiento aumenta la solubilización de la fracción de hemicelulosas como se observa por la disminución del contenido en xilosa en la fracción sólida pretratada (ver tabla 5).

En cuanto al contenido en celulosa (glucosa), se observa que a 190 °C aumenta con el tiempo de residencia (8 min). Esto se debe a una mayor solubilización del resto de componentes, principalmente la xilosa. Debe remarcar que este azúcar se recupera en forma soluble en la fracción líquida. Por el contrario, a 210 °C la glucosa disminuye al aumentar el tiempo de residencia, y en ambos casos su concentración es menor que en el pretratamiento realizado a 190 °C. Esto significa que a 210 °C se solubiliza parte de la celulosa, pero esta glucosa no se recupera en la fracción líquida, sino que se degrada a otros compuestos.

Tabla 3.- Condiciones de pretratamiento y composición de la fracción sólida de *B. carinata*.

Condiciones		Fracción Sólida (%)						
T (°C)	Tiempo (min)	Glucosa	Xilosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa	Lignina	Cenizas
190	4	59,6	8,4	0,4	0	0,9	28,8	0,4
	8	61,8	6,8	0,4	0	0,9	28,2	0,6
210	4	44,1	3,1	0	0	0,4	33,3	0,5
	8	39,1	2,8	0	0	0,5	37,0	0,7

Pretratamiento de la paja de trigo.

Se estudiaron dos temperaturas (210 y 220 °C) y dos tiempos de residencia (2,5 y 5 minutos). Se introdujeron 150 gramos (peso seco) de la biomasa de paja de trigo en el reactor de pretratamiento.

En cuanto a la composición en azúcares en la fracción líquida (ver tabla 4), no hay grandes diferencias entre las distintas condiciones estudiadas. Sólo indicar que la recuperación de xilosa en el líquido es superior a la temperatura de 210 °C, siendo la cantidad de xilosa en esta fracción entre el 40-45% del contenido de la materia prima, reduciéndose esta cantidad a 30-36% a 220 °C.

Tabla 4.- Condiciones de pretratamiento y composición de la fracción líquida de Paja de Trigo.

Condiciones		Fracción Líquida (g/100 g de materia prima)				
T (°C)	Tiempo (min)	Glucosa	Xilosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa
210	2,5	1,9	9,5	0,7	1,1	0,2
	5	1,7	10,6	0,8	1,0	0,2
220	2,5	1,5	8,6	0,3	0,3	0,2
	5	1,4	7,1	0,4	0,4	0,2

En cuanto al comportamiento del residuo sólido insoluble obtenido tras el pretratamiento, se observa que al aumentar la severidad del pretratamiento aumenta la solubilización de la fracción de hemicelulosas, esto se ve reflejado por la disminución del contenido en xilosa en la fracción sólida pretratada (ver tabla 5). Que no hay presencia ni de galactosa, arabinosa y manosa para todas las condiciones estudiadas. En cuanto al contenido en celulosa (glucosa) se observa que aumenta al aumentar la temperatura y también con el tiempo de residencia, alcanzándose una concentración máxima del 74% a 220 °C y 5 minutos. En cuanto al contenido en lignina es muy parecido en todas las condiciones estudiadas.

Tabla 5.- Condiciones de pretratamiento y composición de la fracción sólida de Paja de Trigo.

Condiciones		Fracción Sólida (%)						
T (°C)	Tiempo (min)	Glucosa	Xilosa	Galactosa	Arabinosa	Manosa	Lignina	Cenizas
210	2,5	63,9	13,3	0	0	0	26,2	8,2
	5	65,5	8,5	0	0	0	26,1	7,5
220	2,5	73,2	7	0	0	0	25,6	3,7
	5	74,0	3,9	0	0	0	26,3	5,2

De los resultados expuestos anteriormente podemos concluir que las condiciones más adecuadas de pretratamiento por explosión a vapor son:

- *Brassica carinata*, 190 °C y 4/8 minutos de residencia, donde se consigue una mayor concentración de celulosa.
- Paja de trigo, 220 °C y 2,5/5 minutos de residencia, donde se alcanzan la mayor concentración de celulosa.

Subactividad 2.2. Simulación del proceso de hidrólisis enzimática. (Abengoa Bioenergía)

Como resultado, se ha obtenido un modelo de simulación en el cual se puede modificar tanto la composición de la materia prima de la que se parte, como las condiciones de proceso, para evaluar la influencia de las anteriores variables tanto en los rendimientos como en la rentabilidad del proceso.

Los resultados obtenidos del modelo son los siguientes:

- Balances de materia y energía.
- Rendimientos del proceso.
- Consumo de reactivos de cada etapa.
- Consumo energético de cada etapa.

Subactividad 2.3. Evaluación económica. (Abengoa Bioenergía)

Durante el año 2007, Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías, ha elaborado una herramienta para la evaluación económica del proceso. Esta herramienta se integra en el modelo de simulación y se alimenta de los resultados obtenidos en el mismo, de tal manera que cuando se realiza una modificación del proceso, se obtienen los costes de operación asociados al proceso modificado.

Partiendo de los costes de operación, los costes de capital y los ingresos por ventas, que se han estimado en base al precio de los productos y co-productos del proceso, se han calculado los parámetros de rentabilidad (TIR y VAN) asociados al proyecto.

5. Conclusiones.

El pretratamiento por explosión a vapor es un buen pretratamiento para la biomasa lignocelulósica. Durante este pretratamiento se consigue aumentar la concentración de celulosa en el residuo sólido y eliminar gran parte de las hemicelulosas. Sólo indicar que la xilosa solubilizada en la fracción líquida supone entre el 70% para la brassica y del 45% para la paja de trigo de la xilosa presente en la materia prima. En cuanto al residuo sólido insoluble se consigue obtener un material pretratado con un 60% de glucosa para la biomasa de *Brassica carinata* y 73-74% para la paja de trigo.

El disponer de un modelo de simulación del proceso en el que se puedan introducir modificaciones de los parámetros de proceso y de la composición de la materia prima, permite tener una herramienta con la cual poder valorar desde el punto de vista de proceso cada unas de las alternativas que se están estudiando en el proyecto.

El modelo económico desarrollado, es la base para poder evaluar la viabilidad económica del proceso teniendo en cuenta las modificaciones introducidas en el mismo.

6. Grado de cumplimiento de los objetivos previstos e identificación de desviaciones

El grado de cumplimiento en la actividad del CIEMAT ha sido del 70% de los objetivos previstos para este periodo, no se ha podido realizar el estudio sobre sorgo al no disponer de la materia prima. Este estudio se realizará en 2008.

El grado de cumplimiento de los objetivos Abengoa Bioenergía Nuevas Tecnologías planteados para el 2007 ha sido del 100%.