

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 682**

21 Número de solicitud: 201031288

51 Int. Cl.:

C12P 7/06 (2006.01)

C12P 7/08 (2006.01)

C10L 1/02 (2006.01)

C12F 3/02 (2006.01)

C11C 3/10 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **09.04.2008**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
16.03.2012

71 Solicitante/s: **Vicente Merino Febrero**
Arapiles, nº 34 - Ptal. 1 - 2º A
49030 Zamora, ES

72 Inventor/es: **Merino Febrero, Vicente**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

54 Título: **Método para la obtención de biocombustibles y productos químicos a partir de bioetanol y de subproductos del proceso de producción de bioetanol.**

57 Resumen:

Método para la obtención de biocombustibles y productos químicos a partir de bioetanol y de subproductos del proceso de producción de bioetanol.

La presente invención se refiere a un método para la obtención de biocombustibles y productos químicos a partir de bioetanol y subproductos del proceso de producción del mismo. Asimismo, se refiere a un complejo industrial o biorrefinería para llevar a cabo dicho método.

ES 2 376 682 A1

DESCRIPCIÓN

Método para la obtención de biocombustibles y productos químicos a partir de bioetanol y de subproductos del proceso de producción de bioetanol.

5

La presente invención se refiere a un método o sistema de obtención de biocombustibles, azúcar, piensos y productos químicos de diversa índole mediante procedimientos encadenados donde los subproductos en el proceso de producción de bioetanol son utilizados en procesos alternativos en la misma planta, instalación o biorrefinería.

10 Estado de la técnica anterior

El biocombustible es el término con el cual se denomina a cualquier tipo de combustible que derive de la biomasa. Es una fuente renovable de energía, a diferencia de otros recursos naturales como el petróleo, carbón y los combustibles nucleares. Aunque se puede hablar de muchos tipos de biocombustible, por su importancia, aplicación y volumen de producción, básicamente hay dos: el bioetanol y el biodiésel.

15

En la literatura de patentes, es posible encontrar distintas invenciones referidas a la producción de biocombustibles. Así por ejemplo, en la patente ES 2319604 (B2), concedida el 05.03.2010, se describe un método o sistema de obtención de biocombustibles mediante procedimientos encadenados donde los subproductos en el proceso de producción de bioetanol son utilizados en procesos alternativos en la misma planta, instalación o biorrefinería.

20

En el proceso que se describe en la presente invención, el bioetanol no va a ser únicamente un producto final sino que va a ser también un intermedio a partir del cual se van a poder producir otros biocombustibles y productos químicos de interés. Este concepto cambia el enfoque de planta de biocombustible de etanol convirtiendo a este compuesto químico no sólo en producto final sino en intermedio.

25

Los biocombustibles se han convertido en opciones tan válidas como los combustibles fósiles para la obtención de energía, sobre todo en el sector de los transportes.

30

Hasta ahora la obtención de diferentes carburantes (mediante destilación fraccionada), plásticos, etc. en una misma instalación o complejo industrial se realiza en refinerías petrolíferas que trabajan con mezclas de hidrocarburos que extraen del medio ambiente, como de petróleo, gas natural,... Ahora también se podrán realizar producciones o complejos similares pero no a partir de crudo, sino a partir de recursos naturales.

35 Descripción de la invención

Se propone mediante la presente invención la creación de un complejo industrial destinado a la producción de todo tipo de biocombustibles (bioetanol, biodiésel, hidrógeno, biogás,...) así como piensos, azúcar y productos químicos de índole diversa (bioplásticos biodegradables, anestésicos, resinas, pinturas,...).

40

La parte o núcleo central de este complejo industrial va a ser una planta híbrida dedicada a la producción de bioetanol a partir de remolacha. Constará de una zona de recepción de la remolacha donde se realizará una tara y una cuantificación de la riqueza en azúcar de dicha materia prima.

45

A continuación, la remolacha será sometida a un proceso de limpieza (desherbado, despedrado,...) y lavado.

Una vez limpia la materia prima será sometida a un proceso de corte en molinos de cuchillas formando lo que se denomina coseta (trozos de remolacha cortada).

50

Las cosetas se introducirán en difusores donde el azúcar (sacarosa) pasará a un medio acuoso y formará una disolución con aproximadamente 16-17 grados brix.

55

A la salida de dichos difusores tendremos un jugo denominado jugo de difusión rico en azúcares y pulpas que una vez prensadas y tamizadas (este último paso no es imprescindible) se utilizarán para producir pienso (secadero) o para entrada en segunda generación.

También se podrán utilizar las pulpas para producir metanol mediante fermentaciones con microorganismos genéticamente modificados.

60

El jugo o disolución azucarada será sometida posteriormente a un proceso de esterilización con vapor (puede ser directo o indirecto). En dicho proceso y sin que sea limitante se utilizarán altas temperaturas (rango de 140°C, 5 segundos), cortos tiempos para dañar más a los microorganismos y menos a los hidratos de carbono.

65

Posteriormente, se realizará un proceso de inversión de la sacarosa en fructosa y glucosa mediante enzimas (invertasa, en principio, pero sin que sea limitante). Dicho proceso podrá ser mediante la adición de enzimas o en lechos en los cuales dichas enzimas se encuentran inmovilizadas como puede ser, sin que sea limitante, un lecho (fijo o fluidizado) de resinas epoxi.

ES 2 376 682 A1

Una vez obtenidos los azúcares en forma simple, en el caso de realizar un proceso enzimático, o en su forma inicial, si no se realiza dicho proceso, se procede a un proceso de fermentación alcohólica. Dicho proceso de fermentación podrá ser en continuo y/o discontinuo.

5 Los microorganismos utilizados en dicha fermentación podrán ser o no mejorados genéticamente, o mezcla de ambos.

Una vez realizada la fermentación alcohólica el mosto fermentado pasará a un proceso de destilación en diferentes etapas. El CO₂ saliente de los fermentadores será sometido a un proceso de recuperación del etanol que pudiera ir con él y se dirigirá hacia la producción o crecimiento de algas ya sea en lagunaje o biorreactores.

Puede existir la posibilidad de realizar fermentaciones enzimáticas, es decir, tener sistemas en los cuales se tengan enzimas inmovilizadas a través de las cuales se vaya transformando la glucosa hasta el etanol u otro producto de mayor interés.

15 El etanol, después de las columnas de destilación, será sometido a un proceso de deshidratación molecular como puede ser, sin que sea limitante, un proceso de adsorción de zeolitas sintéticas de 3 (Å) Armstrong de diámetro.

20 Una vez deshidratado el etanol se puede desnaturalizar y pasar a almacenamiento. Adicionalmente, se podrá utilizar el mismo como intermedio de cara a poder producir más compuestos químicos en la biorrefinería.

En el núcleo central los equipos van a estar por duplicado a partir del proceso de corte en molinos (incluidos estos) de tal manera que se podrá adaptar para producir también azúcar si se considera pertinente. En este sentido, la planta de producción de azúcar que se acoplaría al núcleo base a partir de la depuración calcocarbónica, también tendría los equipos necesarios por duplicado a partir del mismo proceso para poder funcionar con todo el caudal de jugo de difusión del núcleo base o con la mitad. Además, los hornos de cal que se instalarán en la planta se podrán utilizar para la línea de depuración calcocarbónica o para la producción de acetileno a partir de carburo cálcico. En caso de utilizar la reconversión de una planta azucarera como base para realizar la biorrefinería o macrocomplejo industrial, el sistema de producción se adaptaría a los caudales de funcionamiento de la misma. Es decir, el núcleo base podrá llevar de esta manera todo el jugo azucarado a la producción de bioetanol, todo el jugo azucarado a la producción de azúcar o la mitad del jugo a bioetanol y la mitad del jugo a producción de azúcar.

35 Además, en el caso de instalarse la planta en zonas donde no se pueda procesar la remolacha durante todo el año por condiciones agronómicas o en aquellos en los que sí se pueda, se contempla la posibilidad de construir una planta gemela hasta el jugo azucarado o de difusión de tal manera que esta planta almacene el jugo de difusión deshidratado para usarlo posteriormente en la planta central de bioetanol.

40 Los jugos de difusión de esta planta gemela tendrán la posibilidad de pasar en un momento determinado tanto al núcleo base como a la parte destinada a la producción de azúcar.

La planta central podrá no sólo utilizar jugos de difusión o azucarados fuera o durante la campaña, además podrán utilizarse jugos azucarados en la misma de diferentes materias primas que a continuación se describen:

45 1. Jugos azucarados de cereales: De esta manera, se podría instalar anexo a la planta central un edificio de molturación de cereal, ya sea molturación en seco o húmeda, a partir de la cual se obtengan unos jugos azucarados que tras procesos de depolimerización y sacarificación enzimáticos irían a los fermentadores de la planta central.

50 2. Jugos azucarados obtenidos a partir de materiales celulósicos o lignocelulósicos como pueden ser, por ejemplo, residuos de industrias madereras. Dichos materiales, tras diferentes procesos de molturación y/o corte, serían sometidos a un proceso de prehidrólisis ácida con separación de la lignina y una hidrólisis enzimática a partir de la cual irían a los fermentadores del núcleo central.

3. Introducción de melazas en los fermentadores.

55 4. Introducción de residuos de queserías, ya sean sueros directos o perneados. Además, estos residuos entrarán en los fermentadores directamente, o tras un proceso de hidrólisis de la lactosa en glucosa y galactosa por un tratamiento enzimático con lactasa, ya sea este tratamiento por adición o con la enzima inmovilizada en algún sustrato.

60 5. Alcoholes vínicos que tendrían entrada directa en destilación.

6. Jugos azucarados de algarrobas: Se construiría un edificio de molturación de las mismas para obtener un jugo azucarado de la harina de las mismas y, tras pasar por un proceso enzimático, ya sea de adición o con enzimas inmovilizadas, este jugo pasaría a los fermentadores de la planta base.

65 En todos los procesos enzimáticos que se citan en la presente patente, los mismos se podrán realizar por adición de esas enzimas o por inmovilización de las mismas en diferentes sustratos.

ES 2 376 682 A1

7. Otros jugos azucarados obtenidos por mezclas de distintas materias primas que entrarían en los fermentadores de la planta central.

8. Jugos azucarados de difusión o de trapiches obtenidos a partir de caña de azúcar, con lo cual se podría también hacer un planteamiento mixto en el cual se utilizara durante un tiempo jugo de remolacha y, durante otro tiempo, jugo de caña.

Como ya se ha descrito anteriormente la planta central va a poder funcionar con todo el caudal o con la mitad en función de que se quiera derivar parte del mismo a la producción de azúcar.

Si se decide llevar la mitad del caudal de la planta central a la producción de azúcar, irá a los fermentadores la mitad del caudal normal procedente de la planta central.

En este caso, tenemos distintas opciones para operar en el núcleo base a partir de la fermentación:

1. Operar con la mitad del caudal total del núcleo base para azúcar y la otra mitad para bioetanol, por lo cual la biorrefinería tendrá calculados los fermentadores en base a su caudal total pero estará preparada para poder funcionar en estas condiciones de régimen.

En estas condiciones no habría problema ya que, como se ha dicho antes, a partir de molinos de corte (incluidos) los equipos van a estar por duplicado, de forma que el jugo de difusión correspondiente a un difusor (el que se elija como inicio hacia fermentación) irá hacia fermentación y, el otro, para azúcar.

Previo a esta fermentación el jugo de difusión puede sufrir un proceso enzimático de ruptura de la sacarosa en glucosa y fructosa, ya sea por adición de esa enzima, como puede ser sin ser limitante la invertasa, o con la enzima inmovilizada en algún sustrato.

En este caso, utilizaremos el número de fermentadores que corresponda a las relaciones caudal-tiempo de fermentación que se estipulen.

Después de la fermentación vamos a realizar un proceso de agotamiento, en el que se obtendrán unas vinazas a las cuales se les separará la materia orgánica por procesos de centrifugación, decantación, filtración o combinaciones de los mismos utilizándose esta materia orgánica para la producción de pienso; purificación, en el que se separarán ligeros; y rectificación, o separación de aceites de fusel. Adicionalmente, se podrán instalar antes de las columnas de destilación equipos para eliminar CO₂.

Estos tres procesos (agotamiento, purificación y rectificación) se van a realizar en equipos de destilación que estarán por duplicado.

De esta manera, si la fábrica en algún momento quisiera trabajar con la mitad del caudal, después de la fermentación se podrá trabajar con el mismo caudal de salida de los fermentadores que el de entrada.

Una vez tenemos el etanol a la salida de la columna de rectificación, lo pasaremos por equipos de deshidratación del mismo, que también estarán por duplicado.

Una vez deshidratado, el etanol podrá ser desnaturalizado y almacenado (para uso posterior como mezcla directa o para ETBE) o ser almacenado directamente con o sin desnaturalizar para usarlo como intermedio en la propia biorrefinería. Es decir, se podrá partir del etanol como materia prima en la propia biorrefinería para producir otros productos químicos como por ejemplo, y sin que sean limitantes, butadieno por deshidrodimerización directa, acetaldehído e hidrógeno por oxidación catalítica, producción de hidrógeno por reformado con vapor...

Es decir, en la propia planta habrá distintas líneas de actuación a nivel químico cuya base va a ser el etanol obtenido en la planta central, por lo cual el etanol no será solo producto final sino también un intermedio.

2. Operar con todo el caudal del núcleo base hacia bioetanol.

Con esta forma de operar todo el jugo azucarado producido en la planta central irá hacia la producción de bioetanol que de la misma manera podrá ser utilizado como intermedio en la propia planta.

3. Operar con caudales mixtos.

Si llevamos la mitad del caudal para producir azúcar y la otra mitad para bioetanol podemos utilizar jugos azucarados de otras líneas ya citadas en la propia patente para funcionar a pleno régimen o pleno caudal hacia bioetanol y a mitad de caudal hacia azúcar.

Dentro de esta posibilidad también puede darse el caso de que se trabaje con todo el caudal del núcleo central hacia azúcar y se utilicen las otras líneas para bioetanol (a medio caudal o caudal total) o que se utilicen los jugos almacenados para producir azúcar previa hidratación y el jugo del núcleo central para bioetanol.

ES 2 376 682 A1

De esta manera y con todas las combinaciones expuestas anteriormente y sin que sean limitantes se ve que la capacidad de maniobrabilidad de la planta híbrida es muy amplia permitiendo además grandes posibilidades de producción de azúcar y bioetanol en función de las condiciones de mercado.

5 Además, un punto muy importante es que en la planta se va a trabajar con el etanol no sólo como producto final sino como producto intermedio para a partir del mismo producir otros compuestos químicos diferentes por diferentes procesos petroquímicos.

10 Se ha descrito la planta híbrida base o núcleo central del complejo industrial, pero junto a este núcleo base o central se van a situar una serie de plantas anexas de tal forma que en su conjunción o unión permitan la posibilidad de crear diferentes compuestos químicos que serán usados para biocombustibles o con otros usos que de otra forma es decir, sin esta conjunción o unión, no podrían ser producidos con la misma eficacia industrial.

15 Se exponen a continuación las diferentes plantas anexas con sus características.

1. *Planta de separación de las moléculas del aire en sus componentes básicos*

Es decir, se instalarán equipos industriales para obtener N_2 , CO_2 , CO y O_2 , principalmente.

20 El N_2 se utilizará en la planta para diferentes líneas entre las cuales destaca la producción de amoníaco junto con hidrógeno.

25 Este amoníaco, a su vez, se utilizará para producir otros compuestos químicos junto con otros compuestos obtenidos en la planta o externos a la misma. Como ejemplos pueden citarse la obtención de etanolamina, o de HCN (ácido cianhídrico), entre otros.

Estos a su vez pueden ser utilizados para producir más compuestos de utilidad en la planta.

30 El monóxido de carbono puede utilizarse, entre otros procesos, junto con el hidrógeno, para reacciones de hidrometilación o reacciones oxo, producción de biometanol,...

El CO_2 , entre otros, se podrá utilizar para obtener urea junto con el amoníaco,...

35 Esta urea, a su vez, se puede utilizar junto con otros productos químicos obtenidos en la planta para producir resinas,...

Puede verse la versatilidad que da el producir todos estos compuestos desde el punto del macrocomplejo industrial que el presente documento describe.

40 El oxígeno se podrá utilizar para reacciones de oxidación realizadas en la biorrefinería, ozonólisis,...

2. *Planta de biogás*

45 En la biorrefinería se va a contar con una planta de obtención de biogás por codigestión, en la cual se pueden incluir residuos de la propia planta central o anexas y otras materias de entrada exteriores.

50 El metano obtenido se podrá utilizar en la biorrefinería para diferentes usos como, y sin ser limitantes, mejorar rendimientos energéticos de otros procesos, obtener gases de síntesis por procesos de reforming y/o producción de otros productos químicos en combinación con otros compuestos químicos obtenidos en el macrocomplejo industrial o por procesos químicos o petroquímicos como puede ser la producción de etileno, acetileno,...

55 La ventaja es que, como se viene presentando hasta ahora en el presente documento, vamos a ir produciendo una serie de compuestos en el mismo macrocomplejo que nos va a ir permitiendo la producción de un mayor rango de compuestos químicos por la combinación de los mismos, su uso para reducir costes energéticos en otros procesos,...

3. *Planta de obtención de hidrógeno*

60 Se tendrá en el macrocomplejo industrial que se presenta en este documento una planta anexa de producción de hidrógeno a partir de compuestos químicos obtenidos en la propia planta como puede ser a partir de metano, etanol o metanol.

65 Uno de los procesos que se puede utilizar en esta planta será la obtención de hidrógeno por reformado con vapor de agua.

Además, también se podrán instalar en esta planta anexa procesos de electrolisis para obtener hidrógeno a partir de agua, de cara a su uso en procesos de hidrogenación en biorrefinería.

ES 2 376 682 A1

4. Planta de asimilación de CO₂

En la biorrefinería se va a construir una planta en la cual el CO₂ de los fermentadores (una vez ha sido lavado) y/u otros procesos va a pasar por una serie de biorreactores y/o áreas de lagunaje en las cuales dicho CO₂ va a ser fijado por microorganismos para producir aceite y/o hidrocarburos que serán obtenidos posteriormente por diferentes procesos de separación en el mismo complejo industrial.

En el caso de producir aceite, éste se utilizará para la producción de biodiésel por transesterificación o como materia prima de entrada en otros procesos para producir otros compuestos químicos junto con otros procesos obtenidos en el complejo o exteriores o para producir dichos compuestos químicos como única materia prima de entrada.

5. Planta de biodiésel por transesterificación

El macrocomplejo industrial va a contar con una planta de producción de biodiésel por procesos de transesterificación en la cual el aceite puede ser obtenido a partir de microorganismos, aceite usado, aceite de cultivos oleaginosos (jatropha, girasol, colza,...) o combinaciones de las mismas.

El metanol que se utilice podrá ser obtenido en la propia fábrica a partir de gases de síntesis obtenidos en procesos de la misma, por hidrogenación de formaldehído obtenido en la misma, por rectificación de ligeros del núcleo base o planta principal o importando al complejo desde fábricas exteriores (o combinaciones de los anteriores).

Además, el proceso catalítico en el cual se realice la transesterificación podrá realizarse por adición de catalizadores como por ejemplo ácidos o hidróxidos o se podrá realizar con enzimas ya sea por adición o inmovilizadas.

Además, en el macrocomplejo industrial se podrán producir ácidos grasos por hidroxycarbonilaciones de polímeros obtenidos a partir de compuestos químicos obtenidos en la propia planta como pueden ser polímeros de etileno.

Estos ácidos grasos se podrán utilizar también para producir biodiésel junto con un alcohol como, pero sin ser limitante, el metanol y un catalizador como, y sin ser limitante, el ácido sulfúrico.

Una vez realizada la reacción de transesterificación el resto de procesos se orientará a la separación de los compuestos químicos que acompañen al biodiésel o éster (ya sea etílico, metílico) con la finalidad de obtener este biodiésel con la mayor pureza posible.

En cuanto a la glicerina obtenida como residuos de estos procesos se podrá utilizar para producir diferentes compuestos químicos como acroleína, propeno, plásticos, etc en líneas del propio complejo industrial.

Además, los compuestos químicos obtenidos a partir de la glicerina se podrán utilizar a su vez para hacerlos reaccionar con otros compuestos químicos propios de la biorrefinería y obtener así productos de gran interés en un momento determinado o de mayor utilidad para otras líneas como puede ser la utilización de acroleína obtenida a partir de la glicerina y el butadieno obtenido a partir del etanol para producir cicloadiciones.

Esta posibilidad nos la da el potencial de trabajar con el bioetanol como intermedio en biorrefinería y el potencial de trabajar con la glicerina como intermedio en biorrefinería, pudiendo obtener por ejemplo con estos dos compuestos productos químicos aromáticos de interés para industrias farmacéuticas.

6. Planta de biocombustibles de segunda generación y otros productos químicos de interés en el complejo multinacional

El complejo industrial que se describe en el presente documento va a contar con una zona dedicada a la producción de biocombustibles de segunda generación por procesos de pirólisis y de gasificación.

Habrà un área o zona dedicada a los procesos de pirólisis y otra área dedicada a los procesos de gasificación, y se situará anexo a la zona de elementos separadores de aire antes ya descrita.

En cuanto a la pirólisis, es una descomposición química de materia orgánica causada por el calentamiento en ausencia de oxígeno u otros reactivos.

La planta tendrá un centro de almacenamiento o recepción de materia para pirolizar, entre esta materia prima se utilizarán residuos de industrias madereras, residuos de biomasa (limpiezas de montes, cunetas, desbroces), residuos orgánicos urbanos, lodos de depuradoras, astillas, pellets, pulpas del proceso central o núcleo base, paja de cereal, restos de podas, cultivos celulósicos, cultivos lignocelulósicos u otros residuos orgánicos, plásticos, o mezclas de los anteriores.

Se van a realizar diferentes tratamientos de pirólisis en la biorrefinería obteniendo por ello en cada proceso compuestos químicos diferentes.

ES 2 376 682 A1

Para obtener compuestos químicos de cara a su uso en otros procesos de la propia biorrefinería se utilizarán más tratamientos térmicos a elevadas temperaturas (presión atmosférica) obteniendo mezcla de hidrocarburos tipo olefinas, etileno, gases,... Posteriormente a este proceso de pirólisis se procederá a la separación de los diferentes compuestos.

- 5 Cuando se busque la producción de biocombustibles se utilizarán procesos catalíticos a altas temperaturas y altas presiones, jugando con el tiempo para obtener hidrocarburos de mayor o menor longitud de cadena.

También se podrán realizar compuestos de craqueo con vapor de agua.

- 10 La gasificación es un proceso termoquímico en el cual un material carbonoso como la biomasa es convertido en un gas con cierto contenido energético.

De la planta de gasificación obtendremos por lo tanto gases de síntesis que a su vez alimentarán otras plantas.

- 15 En la biorrefinería vamos a tener un centro de recepción de materia para gasificar. Entre esta materia se pueden destacar residuos de madereras, restos de biomasa, cultivos celulósicos, cultivos lignocelulósicos, cáscaras de arroz, podas, bambú, residuos orgánicos urbanos o industriales o mezclas de los anteriores.

- 20 El área de gasificación se dedicará como su propio nombre indica a producir gases de síntesis a partir de los cuales trabajaremos en biorrefinería en distintas líneas que se presentan a continuación y sin ser limitantes:

1. Producción de amoníaco.

- 25 Con el nitrógeno obtenido a partir de los elementos separadores de aire ya citados y con el hidrógeno obtenido en gasificación o electrolisis a partir de un proceso catalítico a altas temperaturas (450°C) y altas presiones (200 atm).

Con el amoníaco y el CO₂ obtenido en elementos separadores de aire podemos obtener urea y, por condensación de la misma, melamina.

- 30 2. Producción de biometanol.

Con el CO obtenido en gasificación o en elementos separadores de aire y el hidrógeno obtenido en gasificación o electrolisis.

- 35 También se puede obtener por oxidación de metano utilizando el metano de la planta de biogás y el oxígeno de la planta de separación de elementos del aire.

3. Producción de Formaldehído.

- 40 Por procesos de oxidación del biometanol.

4. Producción de biocombustibles por procesos de polimerizaciones catalíticas a partir de los gases de síntesis obtenidos en el área de gasificación.

- 45 5. Producción de ácido fórmico a partir de monóxido de carbono y de hidrógeno.

En esta zona se podrán también instalar hornos coquizadores alimentados con residuos de madera o madera.

- 50 Teniendo el área de elementos separadores del aire y la zona de gasificación en el mismo complejo industrial podemos producir de una manera muy eficiente una innumerable cantidad de compuestos químicos en la biorrefinería de cara a su uso como biocombustibles o como intermedios de otros procesos de obtención de los mismos o producir productos químicos con otros usos como farmacéuticos, pinturas, disolventes,...

- 55 *7. Planta de transformación del bioetanol en productos químicos de mayor interés*

En la biorrefinería o macrocomplejo industrial el bioetanol va a tener diferentes líneas de utilidad no sólo como producto para la producción de ETBE o mezcla directa con gasolina sino como intermedio para obtener en la misma planta otros productos químicos, entre estos destaca, sin ser limitantes, la producción de:

- 60 1. Butadieno: por deshidrodimerización directa, hidrogenación y deshidratación de aldoles.
2. Acetaldehído e hidrógeno: por oxidación catalítica.
65 3. Gases: por tratamiento con zeolitas.
4. Gasoil: por tratamiento con zeolitas o por polimerización de etileno.

ES 2 376 682 A1

5. Dietil-éter: por tratamiento con zeolitas.

6. Etileno: por deshidratación con zeolitas.

5 7. Hidrógeno: por reformado o por procesos catalíticos.

8. Butanol: por hidrogenación de aldeos.

9. Acetales: junto con aldehídos.

10 10. Aldeos: por condensación aldólica de aldehído obtenido por oxidación de etanol.

11. Biogasolinas: por dimerizaciones y/o alquilaciones.

15 Las opciones o posibilidades que nos va a dar el uso de bioetanol como intermedio en el complejo van a ser innumerables, ya no solo de cara a la producción de biocarburantes, sino también de compuestos químicos de gran interés como anestésicos, plásticos,...

20 Además, se podrán producir compuestos químicos partiendo del etanol o sus derivados y otros compuestos químicos obtenidos en la biorrefinería como etanolaminas, anticongelantes, piridinas,... con lo cual puede verse el aumento de posibilidades técnicas que ofrece el trabajar de esta manera en biorrefinería multifuncional.

25 8. *Planta de biotecnología*

En la biorrefinería se va a implantar una planta de biotecnología de cara a realizar mejoras en los diferentes procesos existentes en el complejo. Así se trabajará en producción de plásticos biodegradables por polimerizaciones de compuestos orgánicos como ácido láctico, polihidroxialcanoatos, sin ser estos limitantes.

30 Además, en esta planta se va a trabajar en mejoras genéticas de microorganismos y enzimas, así como en procesos de producción de las mismas y de inmovilización en sustratos de éstas.

35 9. *Planta de gestión de residuos*

En la biorrefinería se va a trabajar con residuos sólidos urbanos desde su recepción hasta realizar la separación de los residuos orgánicos del resto.

40 Los residuos orgánicos podrán llevarse a la planta de segunda generación, a calderas de biomasa, o se podrán utilizar para fermentaciones o en la planta de biogás.

También se podrán utilizar neumáticos usados para, tras procesos químicos, utilizar los compuestos químicos de constitución de los mismos en procesos de obtención de biocombustibles o productos químicos de la planta.

45 10. *Parque solar*

Se instalará un parque solar para poder alimentar procesos del complejo y mejorar así el rendimiento energético de otras plantas del complejo.

50 También se venderá a red.

55 11. *Parque eólico*

En caso de ser posible su ubicación cercana a la planta para mejorar así el rendimiento energético de la planta.

También se venderá a red.

60 12. *Zona de mejora de eficiencia energética del proceso central o núcleo base*

65 Se van a instalar en la biorrefinería una serie de calderas de biomasa para producir electricidad y vapor y de esta forma reducir costes energéticos en el proceso central o clave del complejo multifuncional.

ES 2 376 682 A1

13. Planta de cloraciones, sulfonaciones, aminaciones, oxidaciones

En la planta vamos a contar con un centro de almacenamiento de oxígeno y uno de cloro para poder realizar reacciones de cloración y de oxidación a partir de los diferentes compuestos que vamos a poder obtener en la misma.

Esto nos va a poder permitir aumentar el rango de productos químicos que vamos a poder obtener en la misma.

También vamos a poder realizar aminaciones con el amoníaco obtenido en la planta de separación de aire (en un momento determinado en esta planta el N₂ puede no sólo ser separado del aire sino también incorporado desde depósitos comprados a otras empresas).

Además, también tendremos depósitos de sulfúrico para poder realizar en el complejo sulfonaciones de diferentes compuestos que podemos haber obtenido en biorrefinería.

En ningún momento se pretende que el no funcionamiento o instalación de algunas de las plantas anexas o incorporación de procesos similares a los descritos en las mismas sea limitante en el proceso principal del macrocomplejo industrial.

Ejemplos

Ejemplo 1

Durante la campaña de remolacha se recepciona para molturar en la planta núcleo de bioetanol 9500 tm/día de remolacha. Esta remolacha tras la tara y medida de su riqueza en azúcar (se toma una muestra y en laboratorio con refractómetro se miden grados Brix) se pasa a diferentes procesos de limpieza entre los que se destacan el despedrado y desherbado.

Adicionalmente, en caso de instalarse una planta gemela, se estarán recepcionando otras 9.500 tm/día de cara al almacenamiento del jugo o para otros usos en fábrica (línea de azúcar,...). Todos los procesos que se describen hasta obtener el jugo de difusión son idénticos tanto para el núcleo base como para la planta gemela.

El despedrado se realiza por diferencia de pesos en medio acuoso o canal hidráulico y en dicho canal por medios mecánicos se lleva a cabo también un desherbado (estos procesos pueden realizarse por otros métodos, por lo que los expuestos no han de ser limitantes).

Una vez realizado el despedrado y el desherbado la remolacha pasa a un lavadero donde se continúa la limpieza de la misma.

Una vez limpia la remolacha pasa a unos molinos de cuchillas donde es cortada en tiras finas denominadas comúnmente cosetas. La finalidad de dicho proceso es el aumentar la superficie de contacto para mejorar el proceso de ósmosis siguiente.

Las cosetas se introducen en difusores. En dichos difusores se introduce también agua junto con otros compuestos químicos como por ejemplo ácidos para mejorar la salida de la sacarosa a través de la membrana ectoplasmática de las células.

En dichos difusores se produce el paso de la sacarosa hacia el agua formando un jugo azucarado.

A la salida de este proceso de difusión se obtienen por una parte, las pulpas (cosetas agotadas o sin sacarosa) y por otro lado el jugo de difusión o disolución azucarada.

Las pulpas se someten a un proceso de prensado y tamizado para recuperar jugo que todavía va con ellas. En este punto las pulpas son llevadas al secadero con el que cuenta la biorrefinería para producir pienso o se llevan, tras ser secadas, a los procesos de segunda generación de pirólisis o gasificación para producir biofueles o gases de síntesis.

También pueden utilizarse estas pulpas para calderas de biomasa o para fermentarlas con la finalidad de obtener biometanol mediante fermentaciones con microorganismos genéticamente modificados.

El jugo de difusión, tras pasar por deslodadores y/o ciclones y/o filtros de arena, en el caso de ser necesario es esterilizado mediante un proceso con vapor a altas temperaturas y cortos tiempos y tras la esterilización es enfriado a la temperatura óptima de actuación de la enzima invertasa que se añade a continuación (también pueden utilizarse lechos con la enzima inmovilizada o en un momento determinado decidir no pasar por este proceso e ir directamente hacia fermentación).

Además, en este punto se realiza un control del pH del jugo para modificarlo con productos químicos en el caso de no ser el óptimo.

ES 2 376 682 A1

Una vez conseguidas las condiciones óptimas de pH y T se adicionan también activadores para mejorar la eficiencia enzimática y se adiciona invertasa con la finalidad de invertir la sacarosa en glucosa y fructosa.

5 El jugo pasa a continuación a un proceso de fermentación alcohólica en discontinuo (sin ser limitante, ya que puede ser continuo también). En dicho proceso de fermentación se cuenta con 8 fermentadores de 3000 m³ de capacidad y dos tanques de propagación para el crecimiento de los microorganismos.

10 El jugo se introduce en los fermentadores y se adiciona un inóculo en un 1% (densidad óptica de 10 aproximadamente).

Dicho inóculo se realiza con levaduras mejoradas genéticamente para que tengan una mayor capacidad de tolerancia de etanol y para que sean capaces de degradar distintos tipos de azúcares.

15 Las enzimas invertasas que se añaden al proceso se pueden producir en la propia biorrefinería (o tenerlas en preparados o inmovilizadas) en un proceso en el cual se obtienen por un aparte restos de microorganismos rotos y por otra parte enzimas, proteínas y un jugo azucarado.

20 Además, en lugar de adicionarse al jugo continuamente también podrían presentarse inmovilizadas en resinas epoxi o similares en lechos fijos o fluidizados.

A la salida de la fermentación obtenemos CO₂ y el jugo o mosto fermentado.

25 El CO₂ se somete a un proceso de recuperación de etanol en columnas de lavado mediante unión a agua por puentes de hidrógeno (sin que sea limitante).

Una vez limpio, el CO₂ se deriva a lagunaje o biorreactores para el cultivo de algas u otros microorganismos.

30 Dichas algas se utilizan para obtener aceite por centrifugación, secado y prensado o como biomasa mediante centrifugación y secado para los procesos de segunda generación ya citados de pirólisis y gasificación. En el caso de prensar para obtener aceite se obtiene además una torta proteínica que se utiliza para producir pienso o como biomasa para los procesos de segunda generación.

35 También pueden utilizarse algas que excretan hidrocarburos de cadena larga > C₃₀ al medio de cultivo y separar estos hidrocarburos posteriormente por procesos de destilación o filtración, entre otros, para obtener estos hidrocarburos. A partir de los mismos podemos obtener por diferentes procesos petroquímicos distintos productos de interés para la planta.

40 El jugo fermentado de salida de los fermentadores pasa por un tanque pulmón y de éste pasa a un proceso de destilación compuesto por diferentes columnas.

Las dos primeras columnas son de agotamiento y la función es separar vinazas con materia orgánica del resto de componentes.

45 Las vinazas pasan por unos decantadores centrífugos o filtros y se separa la materia orgánica del resto de vinazas. Dicha materia orgánica se utiliza para producir piensos en el secadero (DDG's) o como entrada para los procesos de segunda generación de la biorrefinería.

50 Además, el resto de vinazas solas o junto con otros subproductos del resto de procesos, residuos agrarios o de industrias agrarias se someten a un proceso de metanogénesis para la producción de metano.

Dicho metano se puede quemar, utilizar para producir hidrógeno por reformado con vapor, producir metanol por reacciones químicas o llevarlo a otros procesos en la planta en los cuales puede actuar como reactivo.

55 La tercera columna es de purificación y en ésta se eliminan los componentes de menor volatilidad que el etanol (acetaldehído, metanol,....). Estos compuestos a su vez se hacen pasar por una columna de rectificación de metanol en la que se separa el metanol del resto de componentes. El metanol se utiliza para la reacción de transesterificación de la planta de biodiésel de la biorrefinería, para producir formaldehído u otros usos. El resto de componentes se queman, se utilizan como disolventes o se venden con otros fines a la industria química.

60 La cuarta columna es de rectificación. En esta columna se separa el etanol del agua en el punto azeotrópico, y además se obtienen aceites de fusel y unas colas con agua. Los aceites de fusel se queman o venden a industrias químicas.

65 El etanol en el punto azeotrópico pasa a través de un deshidratador molecular de zeolitas sintéticas de 3 amstrong (Å) de diámetro para deshidratarlo hasta una pureza > 99,8%.

ES 2 376 682 A1

Este etanol no es sólo un producto final sino que se utiliza en la planta como producto de entrada en otros procesos químicos y/o petroquímicos de tal manera que en la planta podemos transformar el etanol en otros compuestos como butadieno, etileno, acetaldehído, aldoles, acetales,...

- 5 Por ejemplo, el etanol puede ser sometido a un proceso de deshidrodimerización directa mediante un proceso con catalizadores metálicos a T de 400°C presiones de 150-200 bar y con una selectividad de 45% aprox.

Este punto es muy importante ya que no se limitará la biorrefinería a ser una planta de obtención de bioetanol sino una planta en la cual el bioetanol será transformado en diferentes compuestos químicos, es decir, el etanol será también un intermedio.

Este proceso con remolacha en 11 meses produce 320.000 m³ de bioetanol y 304.000 tm de pienso, que se utiliza como tal o se introduce en líneas de segunda generación.

- 15 En estos once meses como ya se ha citado se aprovecha el CO₂ para el cultivo de algas en lagunaje y/o birreactores. Por cada 1,7 Kg de CO₂ se obtienen aproximadamente 1 Kg de algas secas.

Dichas algas se utilizan para procesos de segunda generación o para obtención de aceite (transesterificación).

- 20 Como ya se ha descrito en la biorrefinería se pueden obtener las enzimas que se utilizan para el proceso previo a la fermentación.

La biorrefinería cuenta con una planta de biotecnología en la cual se pueden desarrollar procesos de obtención de enzimas, biomasa microbiana y bioplásticos (microbiología). A continuación se cita un ejemplo sin ser limitante de línea de actuación en dicha parte de la biorrefinería:

Se comienza el proceso en tanques de fermentación a los que llegan los microorganismos (ya sean genéticamente modificados o no) procedentes de unos tanques de propagación.

- 30 Dichos microorganismos tienen los genes que codifican para la enzima que queremos obtener, así como buenas características de crecimiento y componentes bioquímicos para el proceso.

Los microorganismos se pasan a unos fermentadores situados en serie para realizar una fermentación en continuo aunque también podría realizarse el proceso en discontinuo.

- 35 En dichos fermentadores también se van a incluir los componentes moleculares o nutrientes que, una vez detectados por los microorganismos, hagan al genoma de los mismos codificar las enzimas que buscamos. También se pueden incluir otros compuestos requeridos para que la fermentación se realice en óptimas condiciones.

- 40 Dichas enzimas son excretadas al exterior en unos casos y/o intramoleculares en otros.

Con lo cual, a la salida de la fermentación en continuo tendremos un mosto con enzimas ya sean extracelulares, intracelulares o ambos casos. El siguiente paso es un proceso de ruptura de los microorganismos para poder obtener las enzimas que están en su interior. Además, también se puede realizar una purga para que parte de los microorganismos puedan ser utilizados para una nueva propagación antes de dicho proceso de ruptura. Este proceso de ruptura de los microorganismos se va a realizar, sin que sea limitante, por diferencia de presiones en un homogeneizador de tal manera que el jugo con los microorganismos a la salida de la fermentación se pase por este homogeneizador.

- 50 La homogeneización es un proceso para romper los microorganismos por diferencia de presión de tal manera que a la salida del homogeneizador se obtiene el mismo jugo pero con las células de los microorganismos rotas como consecuencia de esa diferencia de presión. Se puede instalar una recirculación para retornar el jugo de nuevo al comienzo de la homogeneización si no se ha realizado la ruptura en condiciones aceptables para el proceso.

Una vez se tiene el jugo después de la homogeneización con los microorganismos rotos, enzimas y restos de componentes en él, el siguiente paso es separar los restos de microorganismos del jugo. Este proceso de separación se realiza por medio de una centrifuga o decantador centrífugo que separa el jugo con enzimas y otros componentes bioquímicos de los restos de los microorganismos.

- 60 Los restos de los microorganismos obtenidos del Bowl de giro de la centrifuga se someten a un proceso de decantado, prensado y secado y posteriormente, se utilizan para producir biocombustibles de segunda generación en nuestra biorrefinería por medio de procesos termoquímicos como pirólisis o gasificación, ya sean solos o junto con otros productos aptos para tal fin.

En cuanto al jugo que sale de la centrifuga, ya sin los restos de los microorganismos, es sometido a un proceso de ultrafiltración para separar las proteínas, entre las cuales están las enzimas, del resto de componentes como pueden ser monosacáridos, polisacáridos, etc.

Las proteínas quedan en el retenido y el resto de componentes quedan en el permeado.

ES 2 376 682 A1

Las proteínas sufren un proceso para separar la enzima buscada del resto de proteínas y el jugo del permeado puede usarse para realimentar a los fermentadores en serie o a otros fermentadores para producir biocombustibles como, por ejemplo, etanol, si el jugo lleva azúcares.

5 Volviendo a las proteínas del retenido, éstas sufren ahora un proceso de separación para obtener las enzimas deseadas. Este proceso puede hacerse por pH, T... Entre otros, por citar un ejemplo, utilizando sulfato amónico en distintas concentraciones se consigue ir precipitando las enzimas en función de su tamaño de manera que se pueden ir precipitando las enzimas más grandes (a menos concentración) y más activas al principio, para una concentración de sulfato amónico, sin que precipiten el resto de proteínas.

10 Una vez que hayan precipitado las enzimas se realiza una centrifugación (en centrífuga o decantador centrífugo) de manera que por una parte se obtienen las enzimas que se buscan y por otro un jugo con proteínas.

15 El jugo con proteínas se puede someter a un proceso de precipitación y centrifugación adicional para obtener dichas proteínas que podrán usarse para producir pienso, entre otros.

Las enzimas que precipitaron tienen sulfato amónico que hay que eliminar, con lo que estas enzimas serán sometidas a un proceso de ultrafiltración o similar para eliminar ese sulfato amónico.

20 Una vez se ha eliminado el sulfato amónico, dichas enzimas pueden ser purificadas más añadiendo a esa solución cloruro de metilo en cantidades tales que dicho compuesto haga precipitar las proteínas no activas que puedan quedar.

Dichas proteínas son separadas de nuevo por centrifugación en un decantador centrífugo o centrífuga.

25 Por último, el cloruro de metilo se elimina por evaporación y se pasa con las enzimas a un proceso de preparación para comercialización.

Entre dichos procesos se puede nombrar la atomización, liofilización etc., siendo más interesante en este caso concreto la inmovilización.

30 Además de obtener enzimas y restos de microorganismos, en esta planta de microbiología de la biorrefinería se producen fermentaciones para obtener bioplásticos biodegradables.

35 Es decir, se producen fermentaciones con microorganismos que producen compuestos químicos que se someten posteriormente a procesos de separación y polimerización para obtener plásticos biodegradables.

En dicha biorrefinería también se producen biocombustibles por procesos de segunda generación:

40 1. Pirólisis: se introducen residuos lignocelulósicos, celulósicos, materia microbiana, piensos, bioplásticos, residuos agrícolas o de industrias agrarias solos o mezclados en un reactor que trabaja en ausencia de oxígeno y/o vapor de agua a altas temperaturas en torno a 400°C (en principio, ya que también se pueden producir catálisis frías o con variaciones calor-frío).

45 En cuanto a la presión de trabajo, ésta podrá variarse, los reactores podrán trabajar a vacío, a presión atmosférica o a elevadas presiones. En dicho reactor se produce una catálisis térmica (principalmente buscando definas, etileno) o catalítica (para buscar biocombustibles). Además, esos mismos componentes se pueden introducir también en reactores de:

50 2. Gasificación: se introducen materiales celulósicos, lignocelulósicos, carbón, residuos, restos de microorganismos, algas o mezclas de todo lo nombrado con un agente gasificador (aire, oxígeno, oxígeno y vapor de agua, etc.) en reactores a alta temperatura (en torno a 600°C) para finalmente, tras procesos de separación, obtener una mezcla de gases de síntesis (H₂, CO₂, CO, etileno, entre otros).

55 Estos procesos se podrán llevar a cabo a presión atmosférica, a vacío o a altas presiones. La diferencia es que cuando se realicen a presión atmosférica se obtendrán menos hidrocarburos y alquitranes y, por lo tanto, obtendremos más gases.

Dichos gases se utilizan para diferentes procesos:

60 2.1 Obtención de biodiésel y/o biogasolinas mediante procesos de catálisis con catalizadores de cobalto y/o hierro a altas presiones y temperaturas.

65 2.2 Obtención de biometanol con procesos a altas temperaturas y altas presiones y mediante catálisis con óxidos metálicos.

2.3 Obtención de bioetanol: Del proceso de gasificación se obtienen gases de síntesis que, tras un proceso en reactores a elevadas temperaturas (400°C) y presiones (200 atmósferas) con catalizadores metálicos sobre base alúmina o zeolitas produce, entre otros compuestos, etileno que, una vez separado del resto de componentes (procesos de sepa-

ES 2 376 682 A1

ración que pueden ser L-V, L-L, L-S, S-V, entre otros), se somete a un proceso de hidratación de alquenos obteniendo bioetanol.

5 También se puede obtener etileno directamente en el proceso de gasificación utilizando catalizadores metálicos, entre otros, en el proceso, e hidratarlo tras los procesos de separación de gases pertinentes para posteriormente obtener bioetanol.

10 Además, parte del etileno o todo se utiliza para producir bioplásticos por polimerización del mismo obteniendo polietilenos, anticongelantes, y otros productos de interés en la biorrefinería.

Ya se ha citado además que también se produce biodiésel a partir de aceite de algas y otras materias primas como aceite de jatropha, soja, colza etc (o mezclas de ellos).

15 Es decir, la biorrefinería cuenta con una planta de biodiésel de primera generación. En esta planta entra el aceite y se mezcla con metóxido de sodio o potasio en unas concentraciones en p/p de aproximadamente el 15,8% (de el cual el 3,89% (p/p) aproximadamente será NaOH o KOH).

20 Para preparar dicho metóxido se utiliza biometanol de segunda generación, de nuestra columna rectificadora, comprado fuera de fábrica, nuevo o mezclas de ellos.

Una vez realizada la reacción de transesterificación se separa la glicerina del biodiésel por centrifugación o sedimentación.

25 La glicerina se utiliza posteriormente para quemar solo o junto con otros carburantes o residuos de otras líneas en la planta de generación eléctrica de la biorrefinería.

Posteriormente se elimina el metanol mediante un proceso de destilación a vacío y se realiza un lavado y centrifugación para eliminar jabones. Adicionalmente, se puede realizar un proceso de Winterización previo a la centrifugación.

30 Una vez centrifugado de nuevo es lavado y sometido a un proceso de decantación o nueva centrifugación.

Por último, se elimina el agua en un evaporador a vacío y se adiciona un antioxidante.

35 En caso de ser necesario el biodiésel pasa por una columna de carbón activo o de resinas.

Ejemplo 2

40 En el caso de que no sea posible utilizar remolacha en la planta base o núcleo durante 11 meses de campaña, se utilizarán jugos almacenados de la planta gemela u otras materias primas con diferentes procesos que a continuación se exponen.

A partir de la fermentación el proceso en la planta núcleo de la biorrefinería va a ser común:

45 1. Se molturan 3000 tm/día de cereales (maíz, sorgo, cebada, centenos, trigo,...) o algarrobas, tras haber sido limpiados, en seco o húmedo y se hace harina.

50 Dicha harina se mezcla con agua caliente y se somete a la mezcla a un proceso con vapor de agua para esterilizar y solubilizar azúcares.

Posteriormente, el jugo es enfriado y sometido a un proceso de ruptura enzimática en varias etapas.

A partir de este punto viene la fermentación que ya es común a lo citado con anterioridad.

55 2. Se hace serrín con biomasa 3000 tm/día (paja de cereal, bambú, cardo,...), el cual se mezcla con agua caliente y un catalizador como puede ser un ácido.

Posteriormente se realiza un proceso de adición de vapor y enfriamiento.

60 El jugo sufre un proceso de ruptura enzimática de azúcares en varias etapas y pasa a fermentar. A partir de la fermentación, el proceso es común.

65 3. Se limpia la caña de azúcar y se corta en un proceso de cuchillas. Después, se pasa a un proceso de molienda en trapiches o difusores y el jugo azucarado saliente sigue el mismo proceso que los jugos de difusión de la remolacha.

En este caso se obtiene bagazo en lugar de pulpas. Este bagazo (restos vegetales de la caña) se introduce en segunda generación, o se utiliza para pienso o para la planta de cogeneración a partir de biomasa de la biorrefinería.

ES 2 376 682 A1

Estas distintas líneas pueden utilizarse solas y combinadas entre ellas o con el proceso de remolacha del ejemplo 1.

Independientemente de la materia prima que se utilice en la planta núcleo, el resto de procesos citados funcionarán durante todo el tiempo que se estime necesario.

Además, puede ser que parte del jugo del núcleo base, la mitad o todo, vayan orientados en un momento determinado hacia la producción de azúcar. En este caso, se podrá utilizar el jugo de la planta gemela almacenado o el que se esté procesando en directo para ir hacia la planta central, pudiendo ir todo o parte del mismo y pudiendo ser complementado con el jugo de estas otras plantas.

Es decir, tenemos gran cantidad de posibilidades de funcionamiento a nivel espacio-temporal para poder producir tanto bioetanol como azúcar.

15 Ejemplo 3

Durante la campaña de remolacha se están molturando 9.500 tm/día de remolacha en la planta central para producción de bioetanol y 9500 tm/día en la planta gemela para producción de azúcar.

En este caso, tendremos jugos de difusión de la planta central o núcleo base y jugos de difusión de la planta gemela.

Así, en 11 meses obtendremos de la planta central o núcleo base 320.000 m³ de bioetanol y 304.000 tm de pienso y de la planta gemela 304.000 tm de pienso 410.000 tm de azúcar y 140.000 tm de melaza aproximadamente.

La melaza obtenida a partir de los jugos de difusión de la planta gemela se almacena y se utiliza para fermentaciones y obtener más bioetanol, para fermentaciones en la planta de biotecnología (obtención de bioplásticos,...) u otros usos.

Las pulpas se utilizan para venta directa como pienso, entran en fermentaciones para producir bioetanol, biometanol u otros, se llevan a la planta de segunda generación o se utilizan en calderas de biomasa.

El bioetanol se vende para mezcla directa con gasolina, se utiliza para producir ETBE con isobutileno o se utiliza como intermedio para producir otros compuestos químicos como butadieno, etileno, acetaldehído, aldoles, acetales, acetato de etilo, dietiléter,...

En este ejemplo se describe como los jugos de la planta central se usan para producir bioetanol y los jugos de la planta gemela se usan para producir azúcar. El proceso también puede ser a la inversa, es decir, que los jugos de la planta base se usen para azúcar y los jugos de la planta gemela para bioetanol o combinaciones de los mismos.

Además, en ambos casos se podrán complementar caudales azucarados con las otras plantas o posibilidades ya descritas a nivel de tiempo y espacio.

Si sólo se opera con una de las dos plantas (central o gemela) por cualquier motivo como puede ser falta de materia prima, se lleva el jugo de difusión de la misma en un 100% a bioetanol y pulpas, en un 100% a azúcar, melazas y pulpas, o 50% del jugo a la línea de azúcar y 50% del jugo a la línea de bioetanol, ya que la planta está preparada con los equipos necesarios por duplicado para funcionar en estas condiciones. En este caso, la línea al 50% hacia bioetanol se podrá complementar con las otras posibilidades ya descritas en el presente documento.

50 Ejemplo 4

Se molturan 9.500 tm/día de remolacha en la planta o núcleo base y otras 9.500 tm/día en la planta gemela.

El jugo de difusión de la planta central o núcleo base se deriva hacia la producción de bioetanol o azúcar mientras que el jugo de difusión de la planta gemela tiene dos posibilidades.

Puede ir, como hemos visto en el ejemplo anterior, hacia la producción de bioetanol o azúcar, pero si la industria se sitúa en una zona geográfica en la cual el suministro de materia prima no puede ser constante durante todo el año por diferentes motivos, el jugo de difusión de la planta gemela tras pasar por un proceso de deshidratación será almacenado deshidratado para utilizarlo ya sea en producción de azúcar, o en producción de bioetanol cuando haya terminado la campaña de remolacha.

Una vez la planta central no puede suministrar jugos de difusión, los jugos almacenados serán derivados hacia la producción de bioetanol o azúcar, pudiendo funcionar así el complejo durante todo el año en lugares donde la campaña normal de remolacha suele durar 6 meses aproximadamente.

ES 2 376 682 A1

Ejemplo 5

En este ejemplo se describe el funcionamiento mixto de la planta central con jugos de remolacha y jugos de azúcar de caña.

5

La planta central puede tener adjunto al núcleo base a partir de remolacha alcoholígena, una planta gemela de molturación de caña de azúcar de igual modo que ya se ha descrito y una planta gemela de remolacha alcoholígena.

Esta planta gemela con funcionamiento a partir de caña de azúcar tendrá una zona de recepción de la caña, limpieza, cortazo, desmenuzado y trapiches (o difusores) a partir de los cuales obtendremos el bagazo y el jugo azucarado.

10

El jugo azucarado de esta planta gemela con caña de azúcar se podrá almacenar deshidratado de igual manera que se ha explicado para la planta gemela con remolacha, se podrá utilizar en la planta central de manera directa a partir de los trapiches o difusores o se podrá utilizar para la producción de azúcar u otros procesos de fermentación en biorrefinería.

15

En un momento determinado pueden pasar estos jugos azucarados de caña directamente a la planta central o núcleo base y los jugos de remolacha pasar a producción de azúcar. De esta manera, los jugos de caña o de la planta gemela pasarían a ser los jugos azucarados de la planta central y los jugos de remolacha pasarían a producción de azúcar. El bagazo obtenido en la planta de caña se utilizará para alimentar calderas de biomasa que mejorarán la eficiencia energética de los procesos o en otros procesos ya descritos de la biorrefinería.

20

De esta manera, en la planta podemos obtener a la vez bioetanol, piensos, melazas, azúcar blanco, azúcar de caña y bagazo con todos los posibles usos de los mismos en biorrefinería ya explicados a lo largo del presente documento.

25

De esta manera, podríamos funcionar todo el año con remolacha y caña alimentando a sus respectivas plantas y variando la orientación final de los jugos azucarados de las mismas en función de las condiciones de mercado o agronómicas funcionando de manera mixta con remolacha y caña.

30

Este ejemplo no descarta la posibilidad de situar o plantear las plantas por separado de tal manera que en la biorrefinería se sitúen la planta de producción de bioetanol a partir de caña o remolacha anexas pero con funcionamiento independiente.

De igual manera, el ejemplo puede ser con la planta central a partir de caña de azúcar y la gemela con remolacha.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para la obtención de biocombustibles y productos químicos a partir de bioetanol y/o subproductos del proceso de producción de bioetanol, **caracterizado** porque comprende:
- 10 a. producir bioetanol ó bioetanol y azúcares a partir de remolacha u otras materias primas;
 - b. producir al menos un biocombustible distinto del bioetanol y del biodiesel y al menos un producto químico a partir de al menos uno de los subproductos obtenidos en la etapa (a);
 - 15 c. recuperar el CO₂ generado en la etapa (a) mediante el cultivo de algas;
 - d. producir biodiésel a partir del aceite de al menos una materia prima seleccionada de un grupo que consiste en algas cultivadas con el CO₂ generado en la etapa (a), semillas de oleaginosas y aceite de freiduría tratado o no, así como cualquiera de sus combinaciones.
- 20 2. Método, según la reivindicación 1, donde la materia prima empleada en la etapa (a) es seleccionada de un grupo que consiste en cereales, materiales celulósicos o lignocelulósicos, melazas, residuos de queserías, alcoholes vínicos, algarrobas y caña de azúcar, así como cualquiera de sus combinaciones.
- 25 3. Método, según la reivindicación 1, donde, cuando la materia prima se trata de remolacha, la etapa (a) comprende la separación de la materia prima en pulpas y jugo de difusión; la fermentación de dicho jugo de difusión y la destilación del jugo fermentado obtenido tras la fermentación.
- 30 4. Método, según la reivindicación 3, donde de manera previa a la fermentación, el jugo de difusión sufre un proceso enzimático por adición de invertasa o mediante la utilización de lechos en los que la invertasa se encuentra inmovilizada.
- 35 5. Método, según la reivindicación 3, donde la destilación del jugo fermentado comprende a su vez el paso del jugo fermentado por al menos una columna de agotamiento, una columna de purificación y una columna de rectificación.
- 40 6. Método, según la reivindicación 3, donde las pulpas obtenidas a partir de la materia prima son empleadas en la producción de pienso, en la producción de metanol o bien en procesos de segunda generación de pirólisis o gasificación para producir biofuel o gas de síntesis.
- 45 7. Método, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los biocombustibles y/o productos químicos obtenidos son seleccionados de un grupo que consiste en metanol, butadieno, acetaldehído, dietil-éter, etileno, hidrógeno, butanol, acetales, aldoles, biogasolinas, anestésicos, plásticos, etanolaminas, anticongelantes y piridinas, así como cualquiera de sus combinaciones.
- 50 8. Método, según la reivindicación 7, donde cuando el producto químico se trata de metanol, éste es empleado en la etapa (d) de producción de biodiésel.
- 55 9. Método, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las semillas oleaginosas empleadas en la etapa (d) son seleccionadas de un grupo que consiste en semillas de jatropha, colza, soja, palma y ricino, así como cualquiera de sus combinaciones.
- 60 10. Método, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende una etapa adicional de generación de biocombustibles de segunda generación mediante pirólisis y/o gasificación.
- 65 11. Método, según la reivindicación 10, donde la materia prima empleada en la pirólisis es seleccionada de un grupo que consiste en residuos de industrias madereras, residuos de biomasa, residuos orgánicos urbanos, lodos de depuradoras, astillas, pellets, pulpas, paja de cereal, restos de podas, cultivos celulósicos, cultivos lignocelulósicos u otros residuos orgánicos y plásticos, así como cualquiera de sus combinaciones.
12. Método, según la reivindicación 10, donde la materia prima empleada en la gasificación es seleccionada de un grupo que consiste en residuos de industrias madereras, residuos de biomasa, cultivos celulósicos, cultivos lignocelulósicos, cáscaras de arroz, podas, bambú y residuos orgánicos urbanos o industriales, así como cualquiera de sus combinaciones.
13. Método, según la reivindicación 10 o 12, donde los gases de síntesis obtenidos a partir de la gasificación son empleados para la producción de amoníaco, biometanol, formaldehído, biocombustibles y ácido fórmico, así como cualquiera de sus combinaciones.
14. Método, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** porque comprende una etapa adicional de obtención de plásticos biodegradables mediante polimerización de compuestos orgánicos o a partir de fermentaciones.

ES 2 376 682 A1

15. Método, según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el CO₂ procedente de la etapa (a) es empleado de manera adicional para la producción de hidrocarburos mediante su fijación con microorganismos en lagunaje y/o biorreactores.

5 16. Complejo industrial para llevar a cabo un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15 **caracterizado** porque comprende:

a. un núcleo central que comprende una planta híbrida destinada a la producción de bioetanol y/o azúcar a partir de la materia prima alimentada al complejo;

10 b. al menos una planta anexa seleccionada de un grupo que consiste en una planta de separación de aire en sus componentes básicos, una planta de obtención de biogás, una planta de producción de hidrógeno, una planta de asimilación de CO₂, una planta de obtención de biodiésel por transesterificación, una planta de obtención de al menos un biocombustible de segunda generación, una planta de transformación de bioetanol en productos químicos, una planta de biotecnología, una planta de gestión de residuos, un parque solar, un parque eólico y una planta de cloraciones, sulfonaciones, aminaciones y/o oxidaciones, así como cualquiera de sus combinaciones.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031288

②② Fecha de presentación de la solicitud: 09.04.2008

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
E,X	ES 2319604 B2 (MERINO FEBRERO, V) 08.05.2009, página 2, líneas 54-65; página 3, líneas 4-22,42-60; página 4, líneas 1-41; página 5, líneas 19-58; página 6, líneas 1-3.	1-16
A	WO 2007101049 A2 (GS IND DESIGN INC; WINSNESS) 07.09.2007, página 2, líneas 27-29; figuras 1,2.	1-16
A	BRIENS, CEDRIC et al. "Biomass Valorization for Fuel and Chemical Production - A review". International Journal of Chemical Reactor Engineering, Vol. 6, Enero 2008. Páginas 1,10,14,17,28,35,36.	1-16
A	KAFAROV, VIATCHESLAV et al., "Diseño de producción conjunta biodiesel-bioetanol". Revista Energía y Computación, Vol. 15, No. 1 junio 2007, página 10, pto. 1.1 y 1.2	1-16

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
01.03.2012

Examinador
I. González Balseyro

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C12P7/06 (2006.01)

C12P7/08 (2006.01)

C10L1/02 (2006.01)

C12F3/02 (2006.01)

C11C3/10 (2006.01)

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C12P, C10L, C12F, C11C

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, HCAPLUS, XPESP, TXTUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.03.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-16	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-16	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2319604 B2 (MERINO FEBRERO, V)	08.05.2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la invención es un método para la obtención de biocombustibles y productos químicos que comprende la producción de bioetanol y/o azúcares, la producción de productos químicos a partir del bioetanol o de los subproductos resultantes de la obtención del mismo, la producción de otro tipo de biocombustibles a partir de dichos subproductos, la recuperación del CO₂ producido durante el proceso mediante el cultivo de algas, así como la producción de biodiesel a partir de aceite. También es objeto de la invención un complejo industrial que comprende una unidad de producción de bioetanol y/o azúcar y una unidad anexa de producción de biodiesel, o biogás, ...

El documento D01 divulga un proceso de obtención de bioetanol a partir de remolacha azucarera, caña de azúcar, cereales o material celulósico donde los subproductos se pueden utilizar para la producción de biogasolina o productos químicos como el etileno que a su vez se utiliza para la producción de bioplásticos.

Asimismo divulga la utilización del CO₂ obtenido en el proceso de producción del bioetanol, para el cultivo de algas en biorreactores, las cuales se utilizan para la producción de biodiesel que también podría obtenerse a partir de semillas oleaginosas. A su vez se puede disponer de un proceso de pirólisis o gasificación alimentados con biomasa, obteniéndose de la gasificación metanol que se utiliza para obtención de biodiesel. (Ver pág. 2, líneas 54-65; pág. 3, líneas 4-22, líneas 42-60; pág. 4, líneas 1-41; pág. 5, líneas 19-58; pág. 6, líneas 1-3).

Por tanto, se considera que el objeto de la invención, según se define en las reivindicaciones 1-16 no es nuevo a la luz de lo divulgado en el documento D01 (art. 6.3 LP).