

Biocombustibles líquidos: procesos y tecnologías

Juan Carlos Serrano-Ruiz, Rafael Luque

Resumen: Los numerosos problemas medioambientales creados por la acumulación de gases de efecto invernadero, la creciente demanda de energía y el agotamiento de la reservas de petróleo han impulsado el desarrollo de tecnologías sostenibles basadas en materias primas renovables como la biomasa. En este sentido los biocombustibles (combustibles derivados de la biomasa) pueden ayudar a reducir la emisión de gases contaminantes y, al mismo tiempo, cumplir con las demandas futuras de energía. La presente contribución pretende proporcionar un breve resumen de las tecnologías actuales para la producción de biocombustibles líquidos incluyendo transesterificación, fermentación, gasificación, pirólisis y procesado catalítico de moléculas plataforma en disolución acuosa.

Palabras clave: Biocombustibles, valorización de biomasa, moléculas plataforma, catálisis heterogénea, química verde.

Abstract: Environmental issues, the growing demand for energy, political concerns and the medium-term depletion of petroleum has created the need for development of sustainable technologies based on renewable raw materials. Biofuels might help to meet the future energy supply demands as well as contributing to a reduction of green house gases emissions. This contribution is intended to give a brief overview about the most recent technologies (e.g. transesterification, fermentation, gasification, pyrolysis, aqueous-phase processing of platform molecules) for the production of liquid biofuels from biomass.

Keywords: Biofuels, biomass valorisation, platform molecules, heterogeneous catalysis, green chemistry.

Introducción

Los combustibles fósiles (carbón, gas natural y petróleo) representan en la actualidad la principal fuente de energía para nuestra sociedad. Estos recursos naturales suministraron en 2008 más de un 85% de la energía total consumida en el mundo.¹ Esta energía se distribuye a los distintos sectores de la sociedad (residencial, comercial, industrial, transporte y electricidad) de manera desigual. Por ejemplo, mientras el carbón suministra la mayoría de la energía usada en la producción de electricidad, el petróleo provee la práctica totalidad (96%) de la energía consumida en el transporte.² Esta alta dependencia del sector del transporte hacia el petróleo es especialmente relevante ya que se trata del sector con un mayor y más rápido crecimiento en la actualidad, responsable de casi un tercio de la energía total consumida en el mundo.

El uso a gran escala de combustibles fósiles, sin embargo, conlleva una serie de importantes problemas económicos, políticos y medioambientales. En primer lugar, existe

un serio problema con la disponibilidad de estos recursos naturales. La actual velocidad de consumo de los combustibles fósiles (que cada día es mayor para cubrir las necesidades de los países industrializados y los países emergentes) es varios órdenes de magnitud superior a la velocidad con la que naturalmente se regeneran estos recursos, lo cual ocasiona un importante riesgo sobre el agotamiento de los mismos en las próximas décadas.³ De entre todos los combustibles fósiles, el petróleo es el que tiene un umbral de agotamiento más cercano (30-40 años). El consumo de combustibles fósiles para la generación de energía supone la emisión de grandes cantidades de CO₂ (un gas con un potente efecto invernadero) contribuyendo de una manera decisiva al calentamiento global y a problemas climáticos relacionados con este fenómeno.⁴ Por último, el tercer gran problema de los combustibles fósiles es su desigual distribución geográfica (los países del Medio-Este monopolizan un 60% de las reservas mundiales de petróleo) que causa importantes conflictos internacionales y obliga a transportar el combustible largas distancias para suministrar a los países no productores.

Para solucionar todos estos problemas se han propuesto alternativas a los combustibles fósiles basadas en energías renovables como la solar, eólica, hidroeléctrica, geotérmica y la biomasa. Los gobiernos, a través de ambiciosas directivas, están estimulando el uso de estas energías alternativas en sustitución de los combustibles fósiles convencionales.⁵ De entre todas las energías renovables, la biomasa es la única fuente de carbón orgánico disponible en la Tierra, y, por tanto, es potencialmente el sustituto ideal del petróleo en la producción de combustibles y productos químicos.⁶ Dado que una gran fracción del petróleo (70-80%) se consume en la producción de combustibles líquidos para el sector del transporte, una eventual sustitución de este recurso fósil por la biomasa conllevará necesariamente el desarrollo de tecnologías para la síntesis de combustibles derivados de este recurso renovable, los llamados biocombustibles.



J. C. Serrano-Ruiz



R. Luque

Universidad de Córdoba.
Campus de Rabanales, Edificio Marie Curie, Ctra Nnal IV-A,
Km 396, 14014, Córdoba (España).
C-e: jcserrano@ua.es
C-e: q62alsor@uco.es

Recibido: 07/07/2011. Aceptado: 18/10/2011.

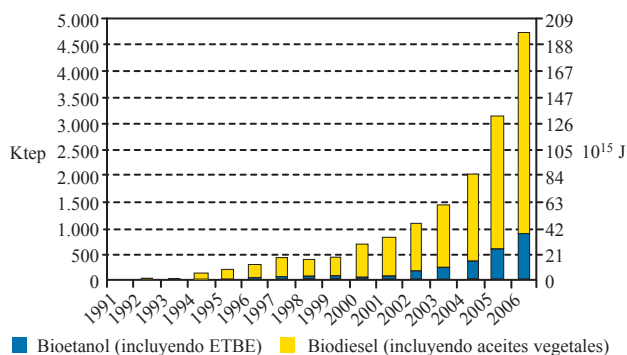


Figura 1. Consumo de biocombustibles (1991-2006) en la zona EU27. Fuente: REFUEL, IEA, Euroserv' ER. Reproducido con permiso de Marc Londo.

Los biocombustibles más utilizados en la actualidad son el biodiesel y el bioetanol, ambos derivados de materias primas de naturaleza comestible, y que se usan como sustitutos de combustibles derivados del petróleo como el diesel y la gasolina, respectivamente.

En los últimos años se ha producido un incremento exponencial en la producción de estos biocombustibles (Figura 1). El desarrollo de industrias relacionadas con los biocombustibles tiene importantes beneficios para la sociedad, que incluyen independencia energética, lucha contra el cambio climático y fortalecimiento de las economías rurales.⁷ Los biocombustibles pueden contribuir decisivamente en la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero ya que, al contrario que los combustibles derivados del petróleo son, en principio, neutros en cuanto a emisiones de carbono. De esta forma cualquier CO₂ producido durante la combustión del biocombustible es teóricamente consumido por la biomasa durante su crecimiento. Sin embargo, la cuantificación de las emisiones de gases de efecto invernadero derivadas de la producción y consumo de biocombustibles es un asunto de gran importancia que necesita ser evaluado en todas las etapas de producción desde el cultivo de la materia prima, pasando por el transporte y conversión, y finalizando por la distribución y uso final.⁸

En la presente contribución pretendemos dar una visión global de los distintos biocombustibles desarrollados hasta hoy, incluyendo una descripción generalizada con una visión crítica de cada una de las tecnologías para su producción.

Tipos de biocombustibles y tecnologías para su producción

En la Figura 2 se representa una clasificación muy elemental y general de los biocombustibles. La clasificación más común divide a los biocombustibles en primera y segunda generación, atendiendo principalmente al tipo de materia prima de partida y a la tecnología empleada en su producción. Así, los biocombustibles de primera generación se refieren a aquellos producidos a partir de materias primas de origen comestible (azúcares, almidones y aceites vegetales) mediante tecnologías convencionales y comercialmente bien establecidas, entre las que se incluyen fermentaciones, transesterificación, etc. Los combustibles de primera generación más comunes son el bioetanol y el biodiesel.

En un intento de desarrollar tecnologías que no compitan con la producción de alimentos, se está investigando en la actualidad el uso de otros tipos de materias primas (lignocelulosa, aceites usados, microalgas, etc...) para la producción de los llamados combustibles de segunda generación. Muchas de estas tecnologías se encuentran desarrolladas a nivel de laboratorio o de planta piloto y se espera que en los próximos años estén comercialmente disponibles.

Biodiesel

El biodiesel es una mezcla de ésteres de alquilo de cadena larga que se obtiene a partir de aceites vegetales (palma, colza, girasol, etc...). El proceso, conocido como transesterificación, involucra la reacción química de los triglicéridos presentes en los aceites con un alcohol de cadena corta (normalmente metanol) en presencia de un catalizador básico en condiciones suaves (Figura 3). Junto con los ésteres (metílicos) de ácidos grasos que componen el biodiesel, se co-producen en la reacción grandes cantidades de glicerina en forma de disoluciones acuosas. La valorización de esta glicerina residual hacia compuestos de alto valor añadido o combustibles representa un campo atractivo para la investigación.⁹

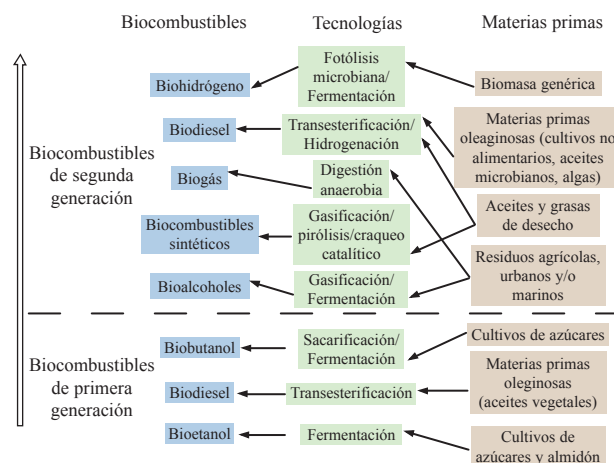


Figura 2. La escalera de biocombustibles. Rutas desde las materias primas y tecnologías hasta los biocombustibles. Reproducido con permiso de la Royal Society of Chemistry.

El biodiesel de primera generación es el biocombustible más común en Europa (19 plantas operativas en 2007). La producción mundial de biodiesel alcanzó los 16 billones de litros en 2009, y las previsiones indican que esta cifra alcanzará los 46 billones de litros en 2020.¹⁰ El proceso convencional de producción de biodiesel usa catalizadores homogéneos como

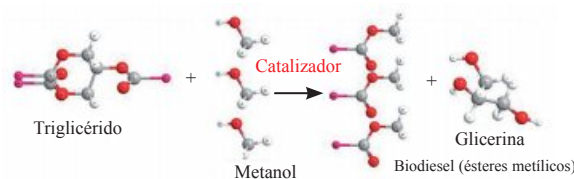


Figura 3. Esquema del proceso de transesterificación de triglicéridos con alcoholes para producir biodiesel.

NaOH y KOH, que, al final del proceso, se encuentran formando parte de la mezcla de reacción. Para alcanzar un producto final que cumpla con la normativa, la mezcla es neutralizada y lavada con abundante agua para eliminar todas las sales y la glicerina. Todos estos procesos incrementan los costes de producción del biodiesel y hacen que el proceso no sea medioambientalmente aceptable. Además, los catalizadores no pueden ser recuperados después de su uso. Con el objetivo de la mejora de estas consideraciones medioambientales, se está investigando en la utilización de catalizadores heterogéneos (catalizadores sólidos de carácter básico) que pueden ser reciclados y reutilizados durante varios procesos de transesterificación.^{11,12} La utilización de enzimas (lipasas) también permite producir biodiesel con menos niveles de residuos aunque el elevado coste de los biocatalizadores es una desventaja importante para la comercialización de esta tecnología.¹³ El uso de metanol en condiciones supercríticas permite la realización simultánea de la transesterificación de triglicéridos y esterificación de ácidos grasos presentes en los aceites vegetales sin la utilización de catalizadores.¹⁴ Las condiciones supercríticas permiten llevar a cabo las reacciones indicadas en tiempos de reacción muy cortos a expensas de incrementar los costes operacionales del proceso.

El uso de otro tipo de materias primas como aceites de fritura y cultivos no dedicados a alimentos también ha sido considerado para la producción de biodiesel de segunda generación en un proceso similar al descrito anteriormente para aceites comestibles. Algunos cultivos no alimenticios como la *Jatropha curcas* son especialmente útiles para producir biodiesel pues poseen un contenido en aceite (27-40% en peso) muy superior a los encontrados en las plantas comestibles como la soja (20% en peso). Además, pueden crecer en tierras de cultivo muy áridas. La primera planta de biodiesel a partir de *Jatropha curcas* fue inaugurada en Brasil en el año 2007, con una producción estimada de 40000 toneladas de biodiesel por año.¹⁵ Aceites vegetales de fritura y/o desecho y grasas animales son también materias primas atractivas para la producción de biodiesel de segunda generación debido a su menor valor de mercado comparado con los aceites vegetales vírgenes.¹⁶ Sin embargo, la variabilidad en términos de composición de los mismos así como el pre-procesado necesario previo a la etapa de transesterificación son dos problemas importantes a considerar en la producción de biodiesel a partir de dichas materias primas.

Recientemente, algunas especies de microalgas han sido propuestas como fuentes alternativas de aceites para la producción de biodiesel. Tal y como se indica en la Tabla 1, algunas especies de algas pueden contener concentraciones elevadísimas de aceite (hasta un 75% referido a peso seco) mucho mayor que cualquier materia prima utilizada para la producción de biodiesel cuando se comparan en base seca. El interés de las algas como materia prima para la producción de biocombustibles y compuestos químicos de alto valor añadido ha crecido en los últimos años, pues estos organismos son capaces de transformar el CO₂ (vía fotosíntesis) en una enorme variedad de productos como metano, hidrógeno, azúcares y aceites.¹⁷ La producción de algas es asimismo más eficiente comparada con la producción de otro tipo de cultivos ya que en teoría puede ser llevada a cabo con mayores rendimientos en aceite y con menor utilización de terreno de cultivo. La rentabilidad económica es la principal desventaja de esta prometedora tecnología, que necesita ser mejorada en dos

aspectos cruciales: (i) el diseño de estrategias eficientes de extracción del aceite y; (ii) el efecto en la calidad del biodiesel producido por los ácidos grasos poliinsaturados presentes en los aceites derivados de las algas.

Con respecto a las ventajas del biodiesel frente a los combustibles fósiles, el biodiesel es un biocombustible no tóxico, libre de azufre y biodegradable. Además, su mayor lubricidad y menor contenido en aromáticos comparado con el diesel convencional ayuda a extender la vida del motor y a reducir los costes de mantenimiento. El uso de materias primas más baratas (aceites usados) y la valorización de los residuos de glicerol reducen significativamente los costes de producción del biodiesel teniendo en cuenta que entre un 70-90% del coste total del biocombustible se deriva del coste de la materia prima.¹⁸ La utilización del biodiesel permite además reducir las emisiones de CO₂ y de partículas sólidas comparadas con el diesel convencional. Sin embargo, el biodiesel es ligeramente corrosivo y puede causar daños a componentes internos del motor por lo que los motores diesel convencionales solamente toleran mezclas diluidas de biodiesel con diesel convencional (B5, B20).¹⁹ El biodiesel tiene una menor densidad energética (energía por unidad de volumen) que el diesel convencional por lo que los vehículos impulsados por este biocombustible presentan una menor autonomía. Finalmente, la necesidad de utilizar metanol (normalmente obtenido de fuentes fósiles) en el proceso de transesterificación es una desventaja importante que puede ser superada mediante la utilización de etanol derivado de biomasa como agente esterificante.

Tabla 1. Contenido en aceite (% en peso en base seca) de varias especies de algas.

Microalgas	Contenido en aceite (% en peso)
<i>Botryococcus braunii</i>	25-75
<i>Chlorella</i> sp.	28-32
<i>Cylindrotheca</i> sp.	16-37
<i>Nannochloropsis</i>	31-68
<i>Nitzschia</i> sp.	45-47
<i>Schizochytrium</i> sp.	50-77

Bioalcoholes

Bioetanol

El bioetanol es el biocombustible de primera generación con un uso más extendido en el mundo. Según datos recientes un 85% del total de biocombustibles producidos en el mundo es bioetanol.²⁰ La producción en 2009 superó los 75 billones de litros, con EE.UU. (55%, derivado de maíz) y Brasil (33%, derivado de caña de azúcar) acaparando gran parte del mercado mundial de este biocombustible.¹⁹ Dos aspectos pueden explicar el crecimiento de la industria del bioetanol en los últimos años: (i) la simplicidad y madurez de la tecnología de fermentación usada para la producción de alcoholes a partir de azúcares y; (ii) la compatibilidad de este biocombustible con la infraestructura de la gasolina. En este sentido, el bioetanol se usa como combustible renovable en muchos países mezclado con gasolina convencional (las llamadas mezclas E) en cantidades que pueden llegar hasta un 85% v/v.

Las materias primas más comunes para la producción de bioetanol de primera generación son cultivos alimenticios como la caña de azúcar, el maíz, el trigo etc. El proceso de producción de bioetanol involucra una fermentación por parte de microorganismos que degradan los azúcares derivados de la biomasa a etanol. Esta conversión tiene dos pasos claves: hidrólisis y fermentación. En el proceso de hidrólisis, se produce la transformación de los polímeros en estructuras de menor peso molecular y en los monómeros correspondientes. Una vez liberados los azúcares éstos son fermentados a etanol en un proceso similar al usado para producir bebidas alcohólicas como vino o cerveza.²¹ Las levaduras usadas para producir bioetanol están compuestas de una mezcla de enzimas invertasas (para transformar la sacarosa en glucosa y fructosa) y levaduras tipo zimasas que fermentan esos azúcares a etanol y CO₂ (Figura 4).

El bioetanol de segunda generación se puede producir a partir de un gran número de materias primas lignocelulósicas como madera, residuos forestales, deshechos de la agricultura etc.²² El proceso es idéntico al usado para producir bioetanol de primera generación (fermentación de azúcares a etanol) aunque la lignocelulosa es altamente recalcitrante (resistente a la depolimerización) comparada con la biomasa comestible por lo que es necesario recurrir a procesados adicionales que aumentan el coste del biocombustible. De esta forma, se ha estimado que el coste para producir un litro de etanol lignocelulósico es prácticamente el doble que para producir la misma cantidad de biocombustible a partir de maíz.²⁰ Además hay dos aspectos que complican el proceso de producción de bioetanol de segunda generación: (i) la lignina (15-25 % en peso de la lignocelulosa) no puede ser procesada por los microorganismos usados en la fermentación y; (ii) los microorganismos tampoco pueden procesar los azúcares de 5 átomos de carbono presentes en la hemicelulosa (15-20% en peso de la lignocelulosa) a etanol.

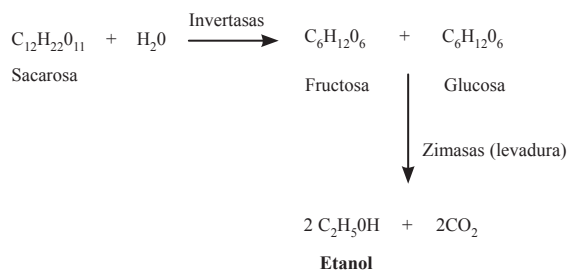


Figura 4. Esquema para la producción de bioetanol vía fermentación de azúcares hidrolizados procedentes de biomasa.

El bioetanol presenta un elevado índice de octano (alrededor de 100), bajo índice de cetano (menos de 10) y un mayor calor de vaporización comparado con la gasolina convencional. Por tanto el bioetanol permite un quemado del combustible más rápido y limpio dentro del motor de gasolina. Además de la disminución en la emisiones de CO₂ (hasta un 70% menor comparado con la gasolina convencional, 90% en el caso de bioetanol de segunda generación) la adición de etanol a la gasolina permite reducir los niveles de SO_x pues el etanol posee cantidades ínfimas de azufre comparado con el combustible fósil. Sin embargo, el bioetanol posee importantes desventajas como biocombustible. El proceso

de fermentación genera disoluciones acuosas de etanol muy diluidas (10-15% v/v) por lo que se hace necesaria una destilación para eliminar el exceso de agua del biocombustible que encarece mucho el proceso y consume mucha energía. Además, el etanol es altamente higroscópico y, consecuentemente, su adición a la gasolina incrementa la solubilidad del agua en la mezcla lo que puede llevar a separación de fases.²³ El carácter corrosivo del etanol hace que los motores actuales de gasolina solamente toleren mezclas diluidas de etanol con gasolina (5-15% v/v) y para la utilización de mezclas ricas en etanol (E85) se necesitan vehículos con un diseño especial. Además el bioetanol presenta una densidad energética baja comparada con la gasolina que penaliza la autonomía de los vehículos hasta en un 30% si se usan mezclas E85.

Biobutanol

El biobutanol representa una interesante alternativa que permite superar muchas de las limitaciones del etanol como combustible (densidad energética baja, solubilidad en agua, compatibilidad limitada) con potencial para convertirse en uno de los biocombustibles clave en un futuro cercano.^{24,25} Al igual que el bioetanol, el biobutanol se produce vía fermentación de azúcares derivados de la biomasa en disolución acuosa. El proceso comienza con la conversión del azúcar a butirato e hidrógeno, que son posteriormente transformados en butanol mediante microorganismos. Diversos trabajos de investigación avalan que el proceso puede transcurrir eficientemente con un amplio rango de bacterias y materias primas derivadas de la biomasa.²⁴⁻²⁶ En 2006 Dupont y BP anunciaron un acuerdo de colaboración para la producción de biocombustibles avanzados (aquéllos distintos a bioetanol y biodiesel) y el biobutanol fue el primer biocombustible elegido.²⁷

Dado que el butanol tiene propiedades de polaridad y densidad energética similares a la gasolina convencional (de hecho el biobutanol es conocido como biogasolina) su implementación en la infraestructura de transportes debería ser más fácil que en el caso del bioetanol. De hecho, al contrario que el bioetanol, los motores actuales podrían usar biobutanol puro sin ningún tipo de modificación. Además, el carácter hidrófobo del butanol evita la absorción de agua y los problemas de separación de fases que ello conlleva. El butanol es menos corrosivo que el etanol y, por tanto, podría ser transportado y distribuido usando la infraestructura existente para los hidrocarburos derivados del petróleo.

Hidrocarburos líquidos

Un combustible ideal debe de poseer una serie de propiedades como son alta densidad energética, elevada estabilidad y, además, debe generar una combustión limpia dentro del motor. De entre todos los combustibles disponibles hoy, los que mejor cumplen estos requisitos son los hidrocarburos líquidos (HL) derivados del petróleo. Los HL que impulsan nuestros vehículos son compuestos que poseen pesos moleculares variables (C₅-C₁₂ para gasolina, C₉-C₁₆ para combustibles de aviación y C₁₀-C₂₀ para diesel) y distinta estructura química (ramificados para gasolina, lineales para diesel) dependiendo del tipo de motor para el que se usen. Toda la infraestructura de transportes, incluyendo depósitos, motores, redes de distribución, estaciones de servicio etc.

ha sido desarrollada en base a estos compuestos. Una de las claves que explican el crecimiento tan rápido del biodiesel y bioetanol en los últimos años es la compatibilidad (parcial) de estos biocombustibles con el actual sistema de transportes. Sin embargo, la distinta composición química de estos biocombustibles comparada con la de los HL genera una serie de limitaciones (necesidad de mezclas diluidas, baja densidad energética, miscibilidad con agua en el caso del etanol) que impide una mayor penetración de los mismos en el sistema de transportes. Teniendo en cuenta este hecho, una alternativa interesante que está adquiriendo mayor relevancia en los últimos años consiste en transformar la biomasa en HL idénticos a los usados actualmente en la flota de transporte, los llamados *hidrocarburos verdes*.^{28,29}

Comparados con los biocombustibles convencionales como el biodiesel y el bioetanol, los *hidrocarburos verdes* tienen una serie de ventajas: (i) son 100% compatibles con la infraestructura actual de transportes; (ii) tienen densidades energéticas similares a los combustibles derivados del petróleo; (iii) son hidrófobos y por tanto no absorben agua. Las principales rutas para la producción de HL a partir de lignocelulosa son gasificación, pirólisis y pretratamiento/hidrólisis (Figura 5). Por medio de estas tecnologías, la lignocelulosa puede ser convertida en fracciones líquidas (bioaceite, disoluciones acuosas de azúcares) o gaseosas (gas de síntesis) más simples que son posteriormente transformadas en HL mediante rutas catalíticas como Fischer-Tropsch (F-T), valorización catalítica o procesado en fase acuosa. A continuación se describirán los aspectos más relevantes de cada una de estas rutas.

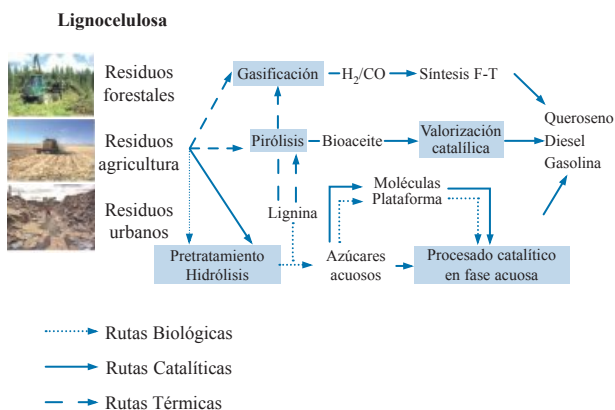


Figura 5. Rutas para la producción de HL a partir de lignocelulosa.

Gasificación acoplada con Fischer-Tropsch (F-T)

Esta ruta, comúnmente denominada de *biomasa a líquidos (BTL)*, consiste en la integración de dos tecnologías distintas: la gasificación de biomasa a gas de síntesis (H_2/CO) y el procesado de éste a HL mediante síntesis de F-T. La gasificación es un proceso térmico que permite la combustión controlada de la biomasa en atmósfera oxidante (aire, vapor de agua, oxígeno). El principal reto de la integración de la gasificación y la síntesis de F-T es la limpieza del gas de síntesis que normalmente está contaminado con impurezas de S, Cl y NH_3 provenientes de la biomasa. Estas impurezas deben ser eliminadas antes de alcanzar el reactor de F-T ya que los catalizadores usados en este proceso son muy sensibles a la presencia de estos elementos, incluso en cantidades muy

bajas. Este hecho hace necesaria la instalación de complejas unidades de limpieza entre el gasificador y el reactor de F-T que encarecen de manera significativa el proceso de producción de HL. Sin embargo, la economía del proceso puede ser mejorada si, además de HL, se sintetizan productos de alto valor añadido como metanol³⁰ e hidrógeno³¹ a partir del gas de síntesis derivado de la lignocelulosa. Otra ventaja de esta ruta es que no está limitada a una materia prima en concreto y, en teoría, cualquier residuo lignocelulósico puede ser valorizado a HL mediante esta tecnología. El nivel de implementación actual de esta tecnología es medio, con varias plantas piloto operativas en Europa.

Pirólisis acoplada con tratamiento catalítico

El tratamiento de la biomasa sólida en atmósfera inerte a temperaturas moderadas (400-600 °C) genera una serie de productos gaseosos que posteriormente condensan produciendo un líquido oscuro y viscoso comúnmente denominado bioaceite. Este bioaceite está formado por una mezcla compleja de más de 400 compuestos oxigenados que incluyen ácidos, alcoholes, aldehídos, ésteres, cetonas y compuestos aromáticos.^{32,33} Los bioaceites normalmente contienen un 25-30% en peso de agua y un 10% de partículas sólidas (*coque*). Dado que una gran fracción de la energía de la lignocelulosa es retenida en el bioaceite (hasta un 70%), la pirólisis permite acumular la energía de la biomasa sólida en un líquido de menor volumen y, por tanto, más manejable.³⁰ Una ventaja clave de la pirólisis en comparación con la gasificación es la simplicidad ya que sólo requiere de un reactor para producir el bioaceite.

Los bioaceites no pueden ser usados directamente como combustibles ya que poseen un contenido en oxígeno alto, una baja estabilidad y una elevada corrosividad. Para que los bioaceites de pirólisis puedan ser usados como biocombustibles necesitan ser tratados catalíticamente para eliminar el oxígeno sobrante y adecuar sus propiedades a las de los HL. En este sentido, existen varias rutas catalíticas para reducir el contenido en oxígeno de los bioaceites (Figura 6). Una de las rutas más comunes es la hidro-desoxigenación (HDO). En este proceso el bioaceite es tratado a elevadas presiones de hidrógeno sobre catalizadores metálicos y/o basados en Co-Mo.^{34,35} La HDO permite una eliminación total del oxígeno del bioaceite

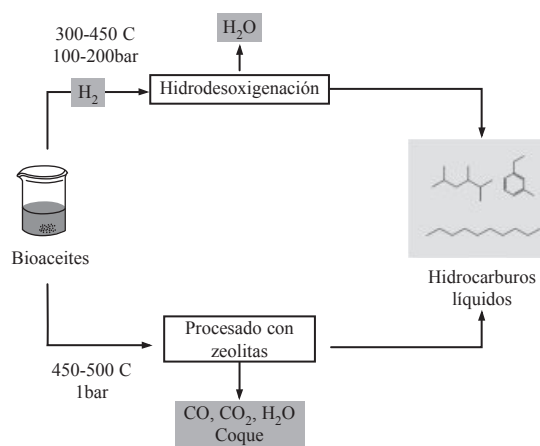


Figura 6. Rutas catalíticas para la conversión de los bioaceites en HL.

(en forma de H₂O) pero consume grandes cantidades de hidrógeno (normalmente obtenido a partir de combustibles fósiles) y opera en condiciones de elevadas presiones. Una alternativa a la HDO involucra el uso de zeolitas en condiciones más suaves y sin hidrógeno.^{36,37} Esta tecnología transforma los compuestos oxigenados del bioaceite en una mezcla de HL aromáticos y alifáticos a través de un complicado proceso que engloba multitud de reacciones incluyendo deshidratación, craqueo y aromatización. Esta ruta posee una importante desventaja con respecto a la HDO: el bajo rendimiento a HL debido a la formación de coque en los sitios ácidos de las zeolitas.

Procesado catalítico de moléculas plataforma en disolución acuosa

Los azúcares e importantes moléculas derivadas de ellas (moléculas plataforma), obtenidos en forma de disolución acuosa tras pretratamiento e hidrólisis de la lignocelulosa, pueden ser transformados catalíticamente a HL. Esta ruta permite realizar las transformaciones químicas profundas (eliminación de oxígeno y aumento del peso molecular) necesarias para convertir las moléculas derivadas de la biomasa (altamente oxigenadas y limitadas a seis átomos de C) en HL (sin oxígeno y con pesos moleculares elevados). A continuación examinaremos las rutas para la conversión de dos moléculas plataforma importantes (glucosa y ácido levulínico) en HL.

La transformación de azúcares en HL es un proceso complicado que debería combinar la eliminación de oxígeno con el ajuste del peso molecular mediante un número limitado de reactores y con la mínima utilización de hidrógeno externo.³⁸ Kunkes y *col.* han combinado recientemente ambas estrategias en una tecnología que transforma disoluciones acuosas de azúcares (y alcoholes derivados de ellas) en HL en un proceso de dos reactores trabajando en cascada (Figura 7).³⁹ En primer lugar los azúcares y polialcoholes son desoxigenados parcialmente sobre un catalizador de Pt-Re/C a temperaturas de 200-250 °C. Tras

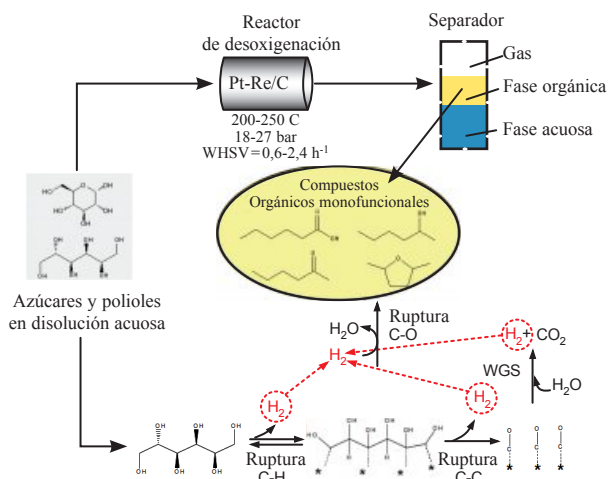


Figura 7. Representación esquemática del reformado/reducción de azúcares y polialcoholes sobre Pt-Re/C para generar compuestos intermedios monofuncionales. Los compuestos intermedios pueden ser transformados a HL mediante reacciones de acoplado C-C.

este proceso se genera una mezcla de compuestos monofuncionales (ácidos, alcoholes, cetonas y heterocíclicos) de entre 4 y 6 átomos de carbono que son almacenados en una fase orgánica. El hidrógeno requerido para llevar a cabo esta desoxigenación es internamente suministrado durante el proceso a través del reformado de una fracción del azúcar. Posteriormente, cada tipo de compuesto monofuncional (alcoholes, cetonas, ácidos) puede ser transformado a HL mediante reacciones de acoplado C-C (oligomerización, condensación aldólica, cetonización).

El ácido levulínico (LA, ácido 4-oxopentanoico) es un importante derivado de la biomasa que se obtiene mediante hidrólisis ácida de residuos lignocelulósicos. El LA, en forma de disoluciones acuosas concentradas, puede ser convertido en HL (diesel y gasolina) mediante procesos catalíticos que involucran reacciones de deshidratación/hidrogenación (para reducir el contenido en oxígeno) y cetonización (para incrementar el peso molecular de los intermedios) sobre un catalizador de Pd/Nb₂O₅ (Figura 8).⁴⁰ En un primer paso el LA es transformado en γ -valerolactona (GVL) que es el intermedio clave del proceso. La GVL se convierte en ácido pentanoico (PA) que es posteriormente transformado en 5-nonanona vía cetonización. Este compuesto es obtenido en una fase orgánica y sirve como molécula plataforma para la producción de HL (diesel y gasolina).^{41,42}

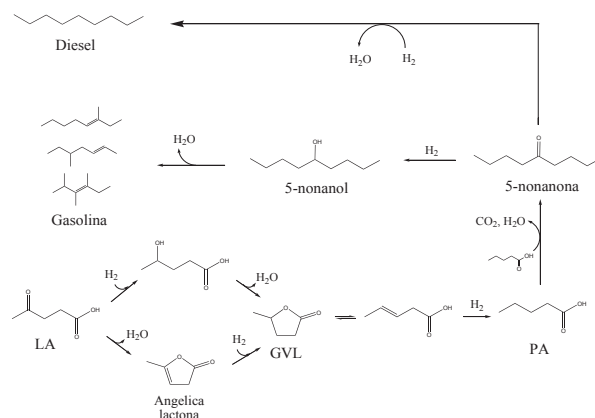


Figura 8. Rutas catalíticas para la producción de HL a partir de ácido levulínico vía GVL.

Conclusiones y visión

El potencial de los biocombustibles fue reconocido a lo largo del siglo pasado, pero ha sido en este siglo cuando nos hemos dado cuenta que la era del petróleo está llegando a su fin. En vez de introducir políticas que permitieran la implementación de los biocombustibles desde la primera gran crisis del petróleo en 1970, existe ahora un nivel de pánico en la necesidad de alternativas que impide el desarrollo de prácticas razonables. El uso de alternativas a los combustibles derivados del petróleo ha generado mucha controversia; idealmente los biocombustibles deberían contribuir a la sostenibilidad global asegurando el suministro de energía y ayudando a cumplir con las regulaciones de reducción de emisiones de gases de efecto invernadero sin comprometer

el futuro de las economías, culturas, sociedades y el medio ambiente. Un análisis más profundo está ahora demostrando que algunos de los llamados biocombustibles de primera generación son sólo ligeramente mejores (y en algunos casos peores) que los combustibles tradicionales en términos de emisiones de CO₂ y daño al medio ambiente.

Estos importantes problemas no deberían, sin embargo, empañar los importantes beneficios que pueden generar los biocombustibles y, de esta forma, animarnos a desarrollar nuevos biocombustibles basados en la biomasa o incluso en residuos usando las tecnologías más respetuosas posibles con el medio ambiente. Un esfuerzo conjunto de los políticos, economistas, y técnicos de medio ambiente es necesario ahora, más que nunca, para superar los diferentes problemas que la progresiva incorporación de los biocombustibles en la sociedad pueda generar.

El presente artículo ha pretendido dar una visión crítica de las tecnologías más relevantes para la producción de biocombustibles que existen en la actualidad, en un intento por cambiar la visión ampliamente extendida de la sociedad actual sobre los residuos como un problema grave, en lugar de verlos cómo materias primas y recursos de interés para su transformación en compuestos químicos de alto valor añadido, bio-materiales y biocombustibles. Los autores firmantes de este manuscrito abogamos y actualmente luchamos por este cambio de mentalidad en la sociedad, que pensamos sentará las bases de un futuro más sostenible para las futuras generaciones.

Agradecimientos

R. Luque agradece al Ministerio de Ciencia e Innovación la concesión de un contrato Ramón y Cajal (RYC-2009-04199) y la financiación concedida a través de los proyectos CTQ2011-28954-C02-02 e IPT-2011-2037-310000 (programa INNPACTO), así como a la Consejería de Ciencia e Innovación de la Junta de Andalucía por financiación del proyecto P10-FQM-6711.

Bibliografía

- EIA Annual Energy Review, **2008**. <http://www.eia.doe.gov/aer/pdf/aer.pdf>
- D. Simonetti, J. A. Dumesic, *ChemSusChem*, **2008**, *1*, 725–733.
- BP statistical review of world energy, **2009**. <http://bp.com/statisticalreview>
- Worldwatch institute center for american progress, **2006**. *American energy: the renewable path to energy security*.
- Directive 2003/30/EC of the European Union Parliament, Official Journal of the European Union, **2003**. http://ec.europa.eu/energy/res/legislation/doc/biofuels/en_final.pdf
- A. J. Ragauskas, C. K. Williams, B. H. Davison, G. Britovsek, J. Cairney, C. A. Eckert, W. J. Frederick, J. P. Hallett, D. J. Leak, C. L. Liotta, J. R. Mielenz, R. Murphy, R. Templer, T. Tschaplinski, *Science* **2006**, *311*, 484–489.
- R. Luque, L. Herrero-Davila, J. M. Campelo, J. H. Clark, J. M. Hidalgo, D. Luna, J. M. Marinas, A. A. Romero, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 742–764.
- Sustainable biofuels: prospects and challenges*, The Royal Society **2008**, ISBN 978 0 85403 662 2.
- M. Pagliaro, M. Rossi, *Future of glycerol, new usages for a versatile raw material*, RSC Ed., **2008**.
- Biodiesel Magazine, Report: 12 billion gallons of biodiesel by 2020*, Marzo **2010**, http://www.biodieselmagazine.com/article.jsp?article_id=4080
- M. Verziu, B. Cojocar, J. Hu, R. Richards, C. Ciuculescu, P. Filip, V. I. Parvulescu, *Green Chem.* **2008**, *40*, 373–381.
- D. G. Cantrell, L. J. Gillie, A. F. Lee, K. Wilson, *Appl. Catal. A* **2005**, *287*, 183–190.
- F. Sanchez, P. T. Vasudevan, *Appl. Biochem. Biotechnol.* **2006**, *135*, 1–14.
- R. Sawangkeaw, K. Bunyakiat, S. Ngamprasertsith, *Green Chem.* **2007**, *9*, 679–685.
- <http://www.renewableenergyworld.com/rea/news/story?id=49611>
- M. G. Kulkarni, R. Gopinath, L. C. Meher, A. K. Dalai, *Green Chem.* **2006**, *8*, 1056–1062.
- R. Luque, *Energy Environ. Sci.* **2010**, *3*, 254–257.
- C. C. Lai, S. Zullaikah, S. R. Vali, Y. H. Ju, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, *80*, 331–337.
- Worldwatch Institute, *Biofuels for Transport*, Earthscan, London **2007**.
- International Energy Report, *Energy technology essentials, Biofuel production*, **2007**. <http://www.iea.org/techno/essentials2.pdf>
- K. A. Gray, L. Zhao, M. Emptage, *Current Opinion Chem. Biol.* **2006**, *10*, 141–146.
- G. Russo, *Nature* **2006**, *444*, 648–649.
- U.S. Environmental Protection Agency report, *Water Phase Separation in Oxygenated Gasoline*, <http://www.epa.gov/oms/regs/fuels/rfg/waterphs.pdf>
- T. C. Ezeji, N. Qureshi, H. P. Blaschek, *Current Opinion in Biotechnology* **2007**, *18*, 220–227.
- P. Dürre, *Biotechnol. J.* **2007**, *2*, 1525–1534.
- D. Antoni, V. V. Zverlov, W. H. Schwarz, *Appl. Microbiol. Biotechnol.* **2007**, *77*, 23–35.
- http://www.biofuelsmedia.com/news_link.php?new=55
- J. R. Regalbut, *Science* **2009**, *325*, 822–824.
- J. C. Serrano-Ruiz, J. A. Dumesic, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 83–99.
- G. W. Huber, S. Iborra, A. Corma, *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4044–4098.
- M. E. Dry, *Catalysis Today* **2002**, *71*, 227–241.
- D. C. Elliott, D. Beckman, A. V. Bridgwater, J. P. Diebold, S. B. Gevert, Y. Solantausta, *Energy and Fuels* **1991**, *5*, 399–410.
- D. Mohan, C. U. Pittman, P. H. Steele, *Energy and Fuels* **2006**, *20*, 848–889.
- D. C. Elliott, *Energy and Fuels* **2007**, *21*, 1792–1815.
- E. Furimsky, *Applied Catalysis A* **2000**, *199*, 147–190.
- K. Ramesh. N. Sharma, N. Bakhshi, *Energy and Fuels* **1993**, *7*, 306–314.
- J. D. Adjaye, S. P. R. Katikameni, N. N. Bakhshi, *Fuel Processing Technology* **1996**, *48*, 115–143.
- J. C. Serrano-Ruiz, R. M. West, J. A. Dumesic, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, *1*, 79–100.
- E. L. Kunkes, D. A. Simonetti, R. M. West, J. C. Serrano-Ruiz, C. A. Gartner, J. A. Dumesic, *Science* **2008**, *322*, 417–421.
- J. C. Serrano-Ruiz, D. Wang, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, *12*, 574–577.
- J. C. Serrano-Ruiz, D. J. Braden, R. M. West, J. A. Dumesic, *Applied Catalysis B* **2010**, *100*, 184–189.
- D. Martin-Alonso, J. Q. Bond, J. C. Serrano-Ruiz, J. A. Dumesic, *Green Chem.* **2010**, *12*, 992–999.