



Transformación de biomasa en biocombustibles de segunda generación

From biomass to second generation biofuels

Laura Faba¹, Eva Díaz¹ y Salvador Ordóñez¹

¹ Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente. Facultad de Química, Universidad de Oviedo. Oviedo, España. diazfeva@uniovi.es

RESUMEN

El agotamiento de las materias primas no renovables, así como la creciente conciencia ambiental ha motivado la valorización de la biomasa para la producción de energía. Aunque los primeros esfuerzos se centraron en el desarrollo de los biocombustibles de primera generación -según la materia prima con que se producen-, la tendencia actual es hacia la investigación en los biocombustibles de segunda generación, que permiten la transformación de la biomasa lignocelulósica (obtenida a partir de residuos forestales o de cultivos, maderas de bajo precio o serrín) en energía. La transformación de la madera en biocombustibles puede llevarse a cabo por vías biológicas o químicas. Entre las rutas químicas, hay tres posibilidades principales: gasificación, pirólisis o hidrólisis. Este trabajo tiene como objetivo hacer una revisión de las posibilidades para obtener biocombustibles de segunda generación mediante procesos químicos hidrolíticos, que implica varios pasos: pretratamiento de la biomasa (que puede ser físico o químico), hidrólisis de la biomasa, deshidratación de los azúcares, condensación aldólica e hidrogenación/deshidratación completa para obtener los alcanos lineales (biodiesel).

PALABRAS CLAVE: aprovechamiento del bosque, condensación aldólica, hidrólisis, lignocelulosa, residuos de cultivos, valorización.

ABSTRACT

The depletion of the non-renewable raw materials as petroleum, coal or natural gas as well as the increasing environmental conscience has motivated the valorization of biomass for energy production. Although the first efforts were focused on the development of the first generation biofuels -according to the raw material-, nowadays the research is focused on the second generation biofuels, which allows the transformation of lignocellulosic biomass (from forest or crops wastes, low-priced woods or sawdust) into energy. The transformation of wood into biofuels can be carried out by biological or chemical means. Among the chemical routes, there are three main possibilities: gasification, pyrolysis or hydrolysis. This paper aims to review the technological advances to obtain biofuels by the third route, since it allows using the most abundant forms of biomass, cellulose and hemicelluloses. This chemical process involves several steps: pretreatment of the biomass (by physical or chemical route), hydrolysis of the biomass, dehydration of sugars, aldolization and hydrogenation/dehydration until *n*-alcanes (biofuels) are achieved.

KEYWORDS: forest use, aldol condensation, hydrolysis, lignocelluloses, crops wastes, valorization.

INTRODUCCIÓN

La creciente concienciación acerca de los problemas medioambientales de nuestro planeta, con el consiguiente desarrollo y endurecimiento de la legislación a este respecto, ha impulsado el aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía en general, y de biocombustibles

líquidos en particular. La producción actual de biodiesel y bioetanol se basa en materias primas oleaginosas y almidonadas/azucaradas, respectivamente, lo que ha generado un gran debate acerca de su sostenibilidad (Gorter *et al.*, 2013).

Estos biocombustibles de primera generación trajeron consigo grandes problemas sociales y ambientales. Por un lado, el precio de los productos agrarios se incrementó de forma importante debido al aumento de la demanda de estos cultivos para producir biocombustibles, creando situaciones especialmente difíciles para la población de países como Brasil o México (Gorter *et al.*, 2013). Por otro lado, se encuentran los graves problemas medioambientales debido a la deforestación. Un ejemplo de esta situación se encuentra en Indonesia, donde se destinaron 20 000 ha al cultivo de palma para la producción de biodiesel, utilizando el terreno que previamente era selva tropical (Obidzinski *et al.*, 2012).

En este contexto, la Unión Europea revisó recientemente su objetivo para el año 2020, que era cubrir con biocombustibles primarios 10% de la energía del transporte (Magrama, 2011). Dentro de este 10%, la Unión Europea ha decidido que se pueda cubrir también con hidrógeno, paneles solares o cualquier otra fuente renovable (Directiva 2009/28/CE). Así, en contra de las expectativas creadas en la década del 2000, y pese al apoyo de muchos gobiernos, el mercado mundial lleva tiempo acumulando excedentes de biocombustibles primarios (Sampedro, 2009).

Con estos antecedentes, los biocombustibles de segunda generación obtenidos a partir de biomasa lignocelulósica son una alternativa interesante, ya que las materias primas lignocelulósicas no compiten con los cultivos alimentarios y también tienen un precio más competitivo que las materias primas agrícolas convencionales (Gómez *et al.*, 2013). En principio, existen dos opciones para abastecer la demanda de la materia prima para la producción de los biocombustibles de segunda generación (en adelante, biocombustibles). Una primera opción consistiría en aprovechar los residuos agrícolas o procedentes de la madera, aunque estos residuos parecen a todas luces insuficientes (FAO, 2008), por lo que los procesos de segunda generación podrían ser más rentables si se integrasen en las instalaciones manufactureras existentes, por ejemplo de fabricación del papel, que producen biomasa barata o subproductos de biomasa. La segunda opción es crear una

reserva forestal mediante plantaciones para abastecer las necesidades de materia prima (Gómez *et al.*, 2008). La biomasa lignocelulósica es la materia prima renovable más abundante, su producción anual se ha estimado 1×10^{10} millones de toneladas alrededor del mundo (Sánchez y Cardona, 2008).

El principal problema de estos combustibles es la dificultad tecnológica en su producción, pudiendo seguir la transformación de la biomasa en una biorefinería tres vías principales: pirólisis o licuefacción, hidrólisis y gasificación (Huber y Dumesic, 2006). Algunos de estos procesos son ya una realidad. Industrias Choren (Alemania) ha empezado en el año 2010 a producir trece mil quinientas toneladas de biodiesel a partir de residuos de madera mediante una técnica propia llamada Carbo-V basada en la gasificación. En el mismo sentido, investigadores de la Universidad de Georgia han optimizado un proceso de aprovechamiento de la madera basado en la pirólisis que permite transformar 17% del peso de la madera seca en biodiesel (García-Pérez *et al.*, 2007).

En el presente artículo se aborda el proceso de obtención de biodiesel a partir de biomasa residual mediante procesos en fase acuosa (hidrólisis) por ser la vía que da lugar a un combustible de mejor calidad (índice de octano adecuado) con mayor rendimiento y menor gasto energético (condiciones de operación más suaves). El proceso de transformación de la biomasa en combustibles (líquidos y gaseosos) en una biorrefinería por vía hidrolítica se muestra en la figura 1.

Este proceso supone una oportunidad para aunar la protección de la superficie forestal con su aprovechamiento industrial. No hay que olvidar el papel del bosque como el único medio de la biosfera que regula la hidrología y la biogeoquímica terrestre, influyendo la cubierta forestal tanto en el suelo como en el agua. Cultivar el bosque puede ser la forma ideal de obtener/conservar estos beneficios, haciendo que el CO₂ capturado se transforme en fuente de energía –se estima que por cada tonelada de madera que crece en un bosque, se absorbe 1,47 t de dióxido de carbono (Dávalos-Sotelo, 1996).

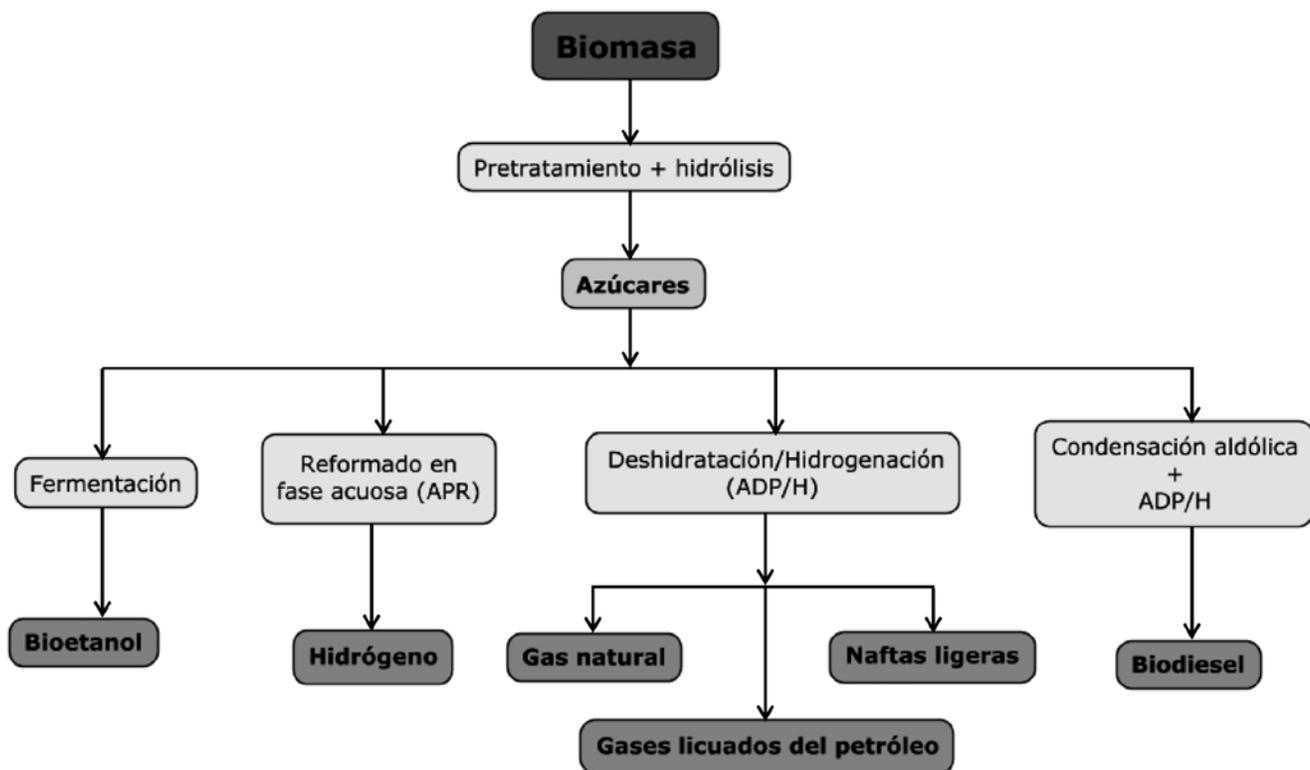


FIGURA 1. Diferentes alternativas químicas para la transformación de la biomasa en productos de valor energético. La cuarta opción consiste en el proceso de transformación de la biomasa en combustibles por vía hidrolítica.

OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE BIOMASA HEMICELULÓSICA MEDIANTE TRATAMIENTOS EN FASE ACUOSA

Teniendo en cuenta que la hemicelulosa tiene un valor industrial despreciable respecto al de la celulosa (materia prima en la fabricación de papel, barnices, explosivos, etc.) (Njoku *et al.*, 2013), la obtención de biocombustibles se plantea como una valorización de la hemicelulosa, aunque los mismos tratamientos podrían ser aplicados a la fracción celulósica. En la figura 2 se muestra un esquema del proceso considerado en este trabajo, cuyas partes principales se especifican a continuación:

- Pretratamiento de la biomasa
- Hidrólisis de la biomasa
- Deshidratación de los azúcares
- Condensación aldólica de los aldehídos obtenidos
- Hidrogenación/deshidratación completa para la obtención de los alcanos lineales (biodiesel).

Pretratamiento de la biomasa

El pretratamiento de la biomasa permite eliminar la lignina y extraer la fracción hemicelulósica. Esta etapa es importante ya que la lignina tiene una reactividad muy diferente a la del resto de los componentes de la biomasa, y la consideración conjunta con la hemicelulosa y la celulosa daría lugar a reacciones secundarias y numerosos productos no deseados. Esta etapa es una de las que más encarece el proceso de obtención de biocombustibles, llegando a suponer 20% del costo total. Los pretratamientos incluyen procesos físicos, químicos, térmicos o, incluso, la combinación de los tres (Tagliabue *et al.*, 2008). El pretratamiento de la biomasa es necesario para reducir el tamaño de la materia prima (y así facilitar los procesos siguientes), limitar la formación de productos de degradación que inhiben el crecimiento de microorganismos necesarios en los procesos biológicos, minimizar la demanda energética de las reacciones posteriores y,

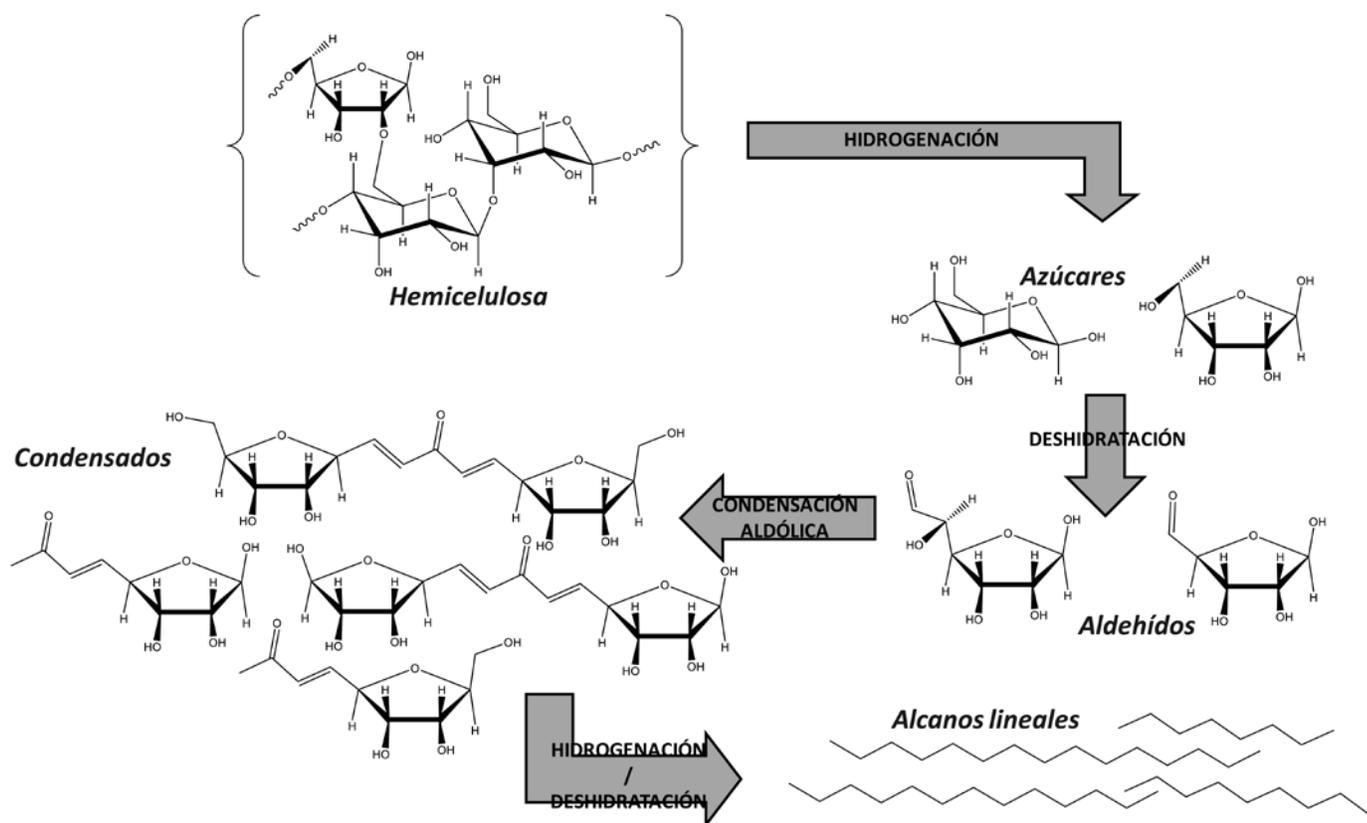


FIGURA 2. Esquema del proceso de obtención de biocombustibles a partir de hemicelulosa residual (Huber y Dumesic, 2006).

por tanto, limitar su costo. Consecuentemente, además de la buena separación de la fracción deseada, uno de los parámetros más importantes que definirán el proceso aplicado será el bajo costo del catalizador de pretratamiento o su posibilidad de reutilización. En la tabla 1 se resumen las condiciones de operación y los principales efectos obtenidos con los pretratamientos más utilizados industrialmente.

El pretratamiento físico más extendido se lleva a cabo sometiendo la biomasa a una corriente de vapor a elevada presión, con temperaturas de entre 160 °C y 260 °C, provocando la descompresión de la materia, degradando la hemicelulosa, transformando la lignina e incrementando la digestibilidad de la celulosa (Jackson *et al.*, 2000).

En cuanto a los pretratamientos químicos, pueden tener naturaleza básica o ácida. Están altamente estudiados como paso previo a la hidrólisis enzimática. Los tratamientos básicos actúan, principalmente en la solubilidad

de la lignina, mientras que los ácidos favorecen un fraccionamiento selectivo de la hemicelulosa.

El objetivo del pretratamiento básico es la eliminación de la lignina de la biomasa, incrementando la reactividad de los restantes polisacáridos. En estas condiciones, la hemicelulosa no se solubiliza, pero se puede conseguir modificando algunos sustituyentes de los azúcares.

Los pretratamientos básicos son llevados a cabo a temperaturas bajas (desde la temperatura ambiental hasta los 100 °C) y a menor presión que los físicos. Tienen un tiempo de reacción mucho mayor, comprendido entre las horas y los días, frente a los minutos que dura el pretratamiento físico. Los hidróxidos de sodio, potasio y calcio son los catalizadores más utilizados para estos procedimientos (Mosier *et al.*, 2005). El hidróxido de calcio tiene la ventaja de que puede ser recuperado de la corriente principal por precipitación con dióxido de carbono y reciclado mediante un tratamiento térmico (Chang *et al.*, 1998).



TABLA 1. Diferentes condiciones de operación y efectos de los principales métodos de pretratamiento.

	Descripción	Temperatura de operación (°C)	Tiempo (min)	Efectos	Referencia
AQUASOLV	Tratamiento con vapor de agua (40 MPa)	200	2	Fraccionamiento total de la biomasa sin degradación	Allen <i>et al.</i> , 1996
Solvólisis	Tratamiento con agua	200 – 300	15	Fraccionamiento de 40 – 60 % de la biomasa. Recuperación total de la hemicelulosa	Mok y Antal, 1992
MASONITE	Descompresión explosiva (vapor de agua)	210	5	Fracciona 60 % de la biomasa, alterando la estructura de la lignina	Mason, 1926
Pretratamiento ácidos	Disoluciones de H ₂ SO ₄ (0,45% -0,85%)	160 – 220	30 s – 2 min	Provoca la deshidratación de la hemicelulosa, obteniéndose furfural	Root <i>et al.</i> , 1959
AFEX		100 – 200	5 – 30	Separa y altera la estructura de la lignina, pero no elimina toda la hemicelulosa	Bradshaw <i>et al.</i> , 2007
ARP	Tratamiento con disolución de 5% – 15% NH ₃	160 – 180	14	Separa principalmente la fracción de lignina	Yoon <i>et al.</i> , 1995

Los procesos químicos ácidos, por el contrario, se llevan a cabo con condiciones más selectivas (temperaturas entre 200 °C y 215 °C) y con tiempos más cortos, comprendidos entre 1 y 5 minutos. El proceso más desarrollado en este ámbito se basa en el ácido sulfúrico diluido (1,1%), llevado a cabo a 190 °C durante 2 minutos. Con estas condiciones, se consigue un producto libre de lignina con una riqueza superior a 90%. Sin embargo, este tipo de procesos tiene numerosos inconvenientes, entre los que destacan problemas de corrosión, elevado consumo de productos químicos y problemas de neutralización (Martín *et al.*, 2002).

Hidrólisis de la biomasa

La hidrólisis se considera actualmente como la principal vía de entrada de la biomasa en un proceso de biorefinería (Rinaldi y Schüth, 2009). Consiste en la ruptura de los enlaces β -1,4-glicosídicos que unen las moléculas de celulosa y hemicelulosa, obteniendo los monómeros (azúcares) correspondientes. La primera tecnología desarrollada en este aspecto se conoce como el proceso Scholler, proceso desarrollado en Alemania en 1920 (Faith, 1945). Desde entonces, se han desarrollado diferentes tecnologías para optimizar el gasto energético, minimizar las reacciones secundarias y conseguir una hidrólisis completa en menor tiempo. Las principales técnicas utilizadas industrialmente se resumen en la tabla 2.

TABLA 2. Diferentes condiciones de operación y efectos de los principales métodos de hidrólisis de la biomasa lignocelulósica.

	<i>Descripción</i>	<i>Temperatura de operación</i> (°C)	<i>Tiempo</i>	<i>Efectos</i>	<i>Referencia</i>
Disoluciones de ácidos fuertes	H ₂ SO ₄ en concentraciones 30% – 70%	20 - 50	< 10 min	Solubilización total de la celulosa, generando oligosacáridos y glucosa. Se forman aldehídos por degradación.	Camacho <i>et al.</i> , 1996
Disoluciones ácidas diluidas	H ₂ SO ₄ en concentraciones 10% – 15%	180 - 200	> 1 h	Es necesario llevar a cabo el proceso en dos etapas y la selectividad de la glucosa no supera el 50%	Nguyen <i>et al.</i> , 2000
Hidrólisis hidrotérmicamente	Sin necesidad de catalizador ácido, a 10 MPa - 15 MPa	> 300	< 1 s	Se obtiene la hidrólisis completa de la hemicelulosa y la celulosa	Fang <i>et al.</i> , 2008
Hidrólisis enzimática	Utilizan enzimas tipo celulasas (endoglucanasa, exoglucanasa y celobiohidrolasas)	50	72 h	Pequeñas concentraciones de ácidos pueden inhibir la actividad enzimática	Zhang <i>et al.</i> , 2010

En la actualidad, la tendencia general de desarrollar catalizadores heterogéneos ha favorecido el estudio de la hidrólisis de la biomasa celulósica simultáneamente con la hidrogenación de los azúcares obtenidos, alcanzando en un solo paso azúcares y polialcoholes de elevado valor industrial (Van de Vyer *et al.*, 2011). Esta reacción requiere catalizadores bifuncionales con metales activos para la hidrogenación y centros ácidos para la hidrólisis. Los aluminosilicatos se consideran una de las familias de catalizadores más prometedoras para este proceso. Además, pueden tener aplicaciones en el crecimiento de las moléculas y otros procesos en la refinería, haciendo uso de sus propiedades de tamices moleculares (Mäki-Arvela *et al.*, 2007). Son materiales cuya recuperación y reutilización es sencilla, cumpliendo con los preceptos de la sostenibilidad y química verde.

La hidrogenación directa de los azúcares obtenidos en la hidrólisis (xilosa, glucosa, fructosa...) daría lugar a hexanos y pentanos no ramificados, sustitutos de la gasolina pero con muy bajo índice de octano (mala calidad). Para obtener un combustible de elevada calidad es necesario aumentar la longitud de la cadena carbonosa hasta rangos C8-C15 (rango del diesel mineral) y eliminar los átomos de oxígeno presentes en estas moléculas. Sin embargo, estos azúcares son muy poco reactivos, por lo que es necesario transformar estos compuestos en otros conteniendo, por ejemplo, aldehídos, que tienen mayor reactividad. Los azúcares son transformados en aldehídos aromáticos (familia del furfural) mediante un proceso de deshidratación (Faba *et al.*, 2011; Ordóñez *et al.*, 2011). Estos aldehídos son susceptibles de generar enlaces C-C mediante reacciones de condensación aldólica, hasta

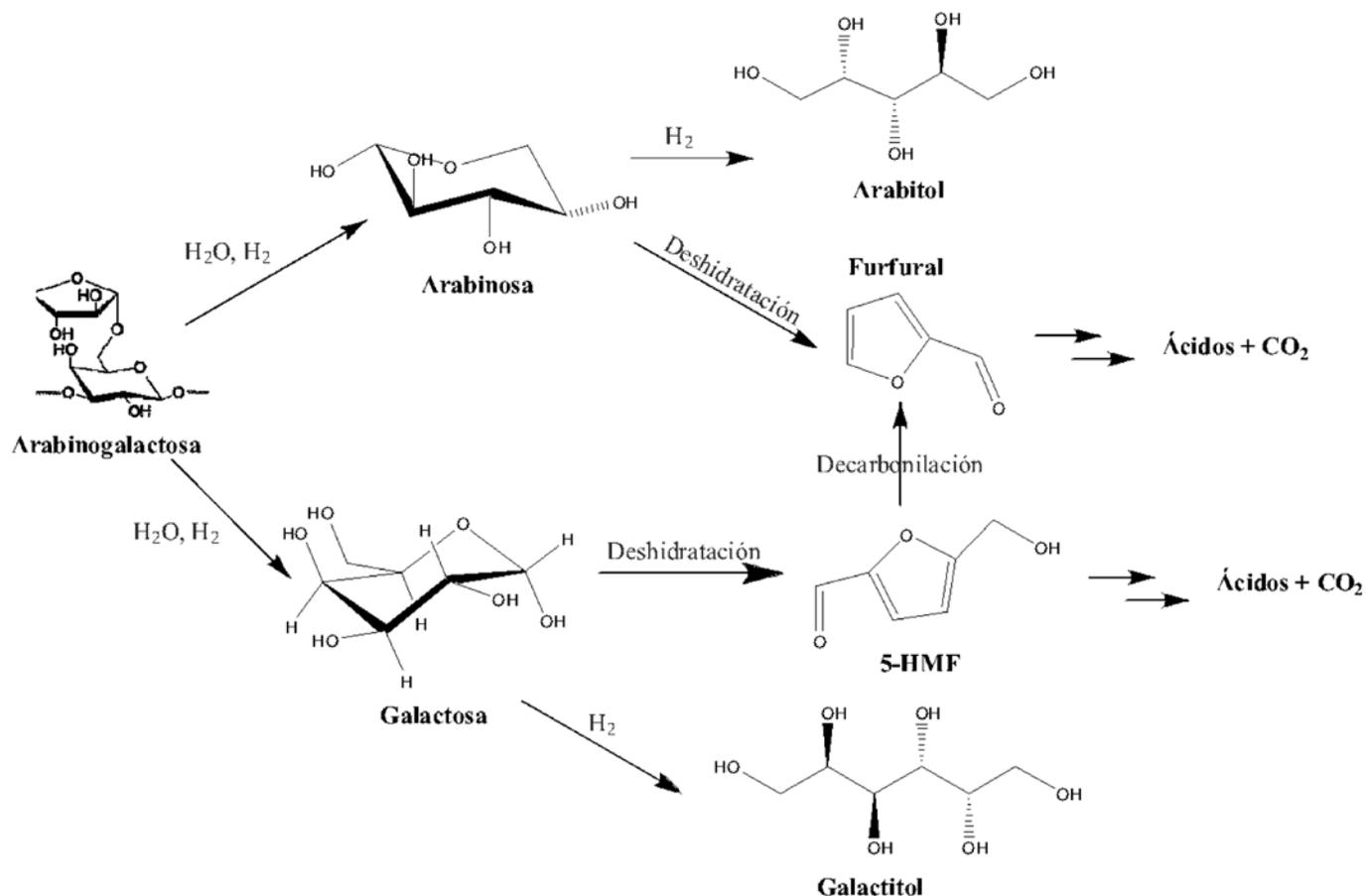


FIGURA 3. Esquema de las diferentes etapas que transcurren durante la hidrogenación-hidrolítica de la hemicelulosa (Kusema *et al.*, 2012).

alcanzar la longitud de cadena carbonosa óptima (Faba *et al.*, 2011, 2012, 2013).

Combinando la hidrólisis y la hidrogenación se pueden obtener polialcoholes utilizando agua como disolvente a elevadas temperaturas y en presencia de hidrógeno, con buenos resultados de conversión (100% en menos de 4 horas) y selectividad (80% en 4 horas) (Kusema *et al.*, 2012). Tras alcanzar la selectividad máxima se produce una degradación de los productos, debido a las condiciones de temperatura y la acidez del catalizador, que provoca la degradación de los alcoholes en aldehídos (furanos) por deshidratación. Este proceso se conoce como hidrogenación-hidrolítica, cuyo esquema se muestra en la figura 3.

Modificando las propiedades de los catalizadores heterogéneos, la formación de furanos se puede eliminar

prácticamente al 100% (los polialcoholes son materia prima para la obtención de diversos compuestos) u optimizar, pasando a ser estos los productos principales. La formación de aldehídos (furfural a partir de pentosas, 5-HMF a partir de hexosas) es interesante, ya que son el punto de partida para el desarrollo de biocombustibles por reacciones de condensación aldólica e hidrogenación. De esta forma, optimizando la obtención de aldehídos no sería necesaria una etapa posterior de deshidratación (Kusema *et al.*, 2012; Faba *et al.*, 2014).

Deshidratación de azúcares

La obtención de aldehídos mediante la deshidratación de azúcares (hexosas y pentosas) es uno de los procesos industriales más utilizados actualmente para la obtención

de estos intermedios de gran interés para la síntesis de numerosos productos químicos. Los primeros estudios en este campo fueron llevados a cabo en 1987 (Musau y Manavu, 1987) utilizando dimetilsulfóxido (DMSO) como agente deshidratante, a 150 °C en medio acuoso, obteniendo más de 92% de selectividad al hidroximetilfurfural (HMF) en 2 horas. A pesar de los buenos resultados, las tendencias actuales de eliminar los catalizadores homogéneos han favorecido el estudio de procesos alternativos utilizando catalizadores ácidos sólidos. En la tabla 3 se recogen los principales estudios en este ámbito.

Como se comentó en el apartado anterior, la catálisis heterogénea favorece el desarrollo de catalizadores heterogéneos con actividad simultánea para más de un pro-

ceso. Dada la similitud en las condiciones de operación en las etapas de hidrogenación y deshidratación, la combinación de ambas reacciones (hidrogenación-hidrolítica) se ofrece como una buena alternativa para unificar procesos y eliminar costos. En la tabla 3 se incluyen también los principales estudios en este campo, si bien hay que destacar que actualmente se enfocan más a la obtención de polialcoholes que de aldehídos.

Condensación aldólica

La condensación aldólica es el paso intermedio clave para formar moléculas orgánicas de cadena larga utilizando compuestos carbonílicos (aldehídos) derivados de hidratos de carbono. Es una reacción química orgánica donde en

TABLA 3. Condiciones de operación y resultados obtenidos en los principales estudios del proceso de deshidratación de azúcares para la obtención de aldehídos.

<i>Materia Prima</i>	<i>Catalizador / Disolvente</i>	<i>Temperatura de operación (°C)</i>	<i>Tiempo</i>	<i>Selectividad aldehídos (%)</i>	<i>Referencia</i>
Glucosa	DMSO / Agua	150	2 h	92	Musau y Munavu, 1987
Fructosa	HCl / Agua	180	< 3 min	50	Román-Leshkov <i>et al.</i> , 2006
Glucosa	TiO ₂ , ZrO ₂ / Agua	200	5 min	23	Watanabe <i>et al.</i> , 2005
Fructosa	ZrP	240	2 min	50	Asghari y Yoshida, 2006
Fructosa	Nb ₂ O ₅ ·nH ₂ O / Agua/butanol	160	< 2 h	89.5	Yang <i>et al.</i> , 2011
Xilosa	H ₂ SO ₄	160	4 h	70	Shi <i>et al.</i> , 2011
Celulosa	Pt-MCM-48	185	24 h	63	Käldstrom <i>et al.</i> , 2011
Hemicelulosa	H-MCM-48	185	3 h	18	Kusema <i>et al.</i> , 2012



medio básico un ión enolato reacciona con un grupo carbonilo para dar lugar al sistema conjugado de un carbonilo α,β -insaturado, producto final, a través de la deshidratación de un intermedio β -hidroxialdehído o una β -hidroxicetona (Vollhardt y Schore, 2008).

Los aldehídos obtenidos en la deshidratación de azúcares no tienen ningún α -H, por lo que no pueden autocondensar, pero poseen grupos aldehídos que pueden reaccionar con otras moléculas formando carbaniones. Por tanto, pueden reaccionar con especies tales como acetona, dihidroxiacetona o gliceraldehído, produciéndose reacciones de condensación cruzada (entre dos especies distintas) que dan lugar a especies de entre nueve y quince átomos de carbono, tal y como se muestra en la figura 4. Se utiliza como donador del α -H la acetona, molécula que posee dos protones con capacidad de condensación y que puede ser obtenido también mediante dos procesos medioambientalmente respetuosos: la pirólisis de biomasa (Mansur *et al.*, 2013) y la fermentación de residuos de biomasa para la producción conjunta de acetona, butanol y etanol (proceso ABE) (Qureshi y Ezeji, 2008).

Los primeros estudios teóricos referenciados en la bibliografía relativos a la condensación aldólica entre aldehídos y cetonas como proceso catalítico para producir precursores de biocombustibles corresponden al grupo del Profesor Dumesic en un artículo del año 2005 sobre procesos acuosos de reformado de biomasa para producir hidrógeno o alcanos (Davda *et al.*, 2005). En este estudio se presenta este proceso como una vía de valorización de la biomasa, proceso caracterizado por un bajo consumo energético, elevada eficiencia en la formación de enlaces

carbono-carbono y facilidad para la purificación de los productos (Davda *et al.*, 2005).

La condensación aldólica se lleva a cabo, generalmente, en presencia de catalizadores básicos. Al igual que para la gran mayoría de procesos industriales, está mucho más desarrollada la catálisis homogénea, existiendo numerosa bibliografía sobre la condensación catalizada por NaOH (West *et al.*, 2008a). Con este catalizador se consiguieron selectividades de 60% para el C8 y 40% para el C13, con conversión total del reactivo. Para eliminar el catalizador de los productos se añade ácido clorhídrico hasta neutralizar la basicidad.

En cuanto a la catálisis heterogénea, se ha comprobado que los sólidos más activos para este proceso son los óxidos de alcalinos o de alcalinotérreos (Di Cosimo *et al.*, 1996), los fosfatos, los MCM41 y las hidrotalcitas (Climent *et al.*, 2004). Estudios recientes demuestran que los óxidos mixtos de metales alcalinos y alcalinotérreos o derivados de la calcinación de hidrotalcitas presentan una actividad muy elevada en fase acuosa, evitando los problemas de lixiviación obtenidos con los óxidos sencillos (Faba *et al.*, 2012). En la tabla 4 se resumen las condiciones y los resultados obtenidos en los estudios más significativos de la condensación aldólica como etapa intermedia para la obtención de biocombustibles a partir de materia lignocelulósica.

Hidrogenación/deshidratación completa para la obtención de los alcanos lineales (biodiesel)

Mediante esta última etapa, combinando reacciones de hidrogenación con deshidrataciones se obtienen alcanos

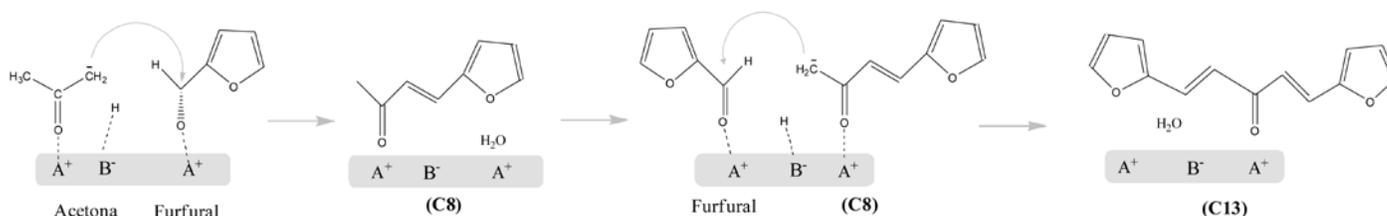


FIGURA 4. Esquema de la reacción de condensación aldólica entre acetona y furfural obteniendo los productos condensados C8 y C13. En el caso de utilizar HMF en vez de furfural como reactivo, los productos obtenidos serían los análogos C9 y C15.

TABLA 4. Condiciones de operación y resultados obtenidos en los principales estudios del proceso de condensación aldólica de furfural (FFL) o hidroximetilfurfural (HMF) y acetona (ACE).

<i>Materia prima</i>	<i>Catalizador / Disolvente</i>	<i>Temperatura de operación (°C)</i>	<i>Tiempo (h)</i>	<i>Selectividad aldehídos (%)</i>	<i>Referencia</i>
FFL:ACE (2:1)	MgO-ZrO ₂ / Agua	80	25	C8: 12; C13: 72	Barret <i>et al.</i> , 2006
FFL:ACE (7:1)	MgO-Al ₂ O ₃ / Agua	100	10	C13: 75.4	Liu <i>et al.</i> , 2010
HMF:ACE (1:1)	MgO-ZrO ₂ / Agua	120	16	C8: 43,5; C13: 56,5	Shen <i>et al.</i> , 2011
FFL:ACE (1:10)	MgO-ZrO ₂ / Agua	60	3	C8: 44; C13: 7	Sádaba <i>et al.</i> , 2011
HMF:ACE (1:1)	MgO-NaY / Agua:metanol (50%)	85	8	C8: 42,2; C13: 57,1	Huang <i>et al.</i> , 2012
FFL:ACE (1:1)	MgO-Al ₂ O ₃ / Agua MgO-ZrO ₂ / Agua CaO-ZrO ₂ / Agua	55	24	C8: 15; C13: 63 C8: 30,7; C13: 43 C8: 12,9; C13: 15,5	Faba <i>et al.</i> , 2012

lineales a partir de los aductos obtenidos anteriormente. Este proceso, ampliamente utilizado en la industria química con diferentes fines, se inserta dentro del proceso de obtención de biocombustibles como la etapa final, obteniendo los alcanos líquidos.

El hidrógeno es muy escaso molecularmente en la Tierra, por lo que se produce a nivel industrial principalmente a partir de hidrocarburos como el metano (Vollhardt y Schore, 2008). Sin embargo, al igual que en el caso de la acetona, el hidrógeno también puede obtenerse mediante procesos medioambientalmente respetuosos, de forma que la totalidad de las materias primas necesarias en la transformación de derivados de biomasa en biocombustibles tienen un origen sostenible. La principal vía para obtener hidrógeno molecular a partir de la biomasa consiste en la gasificación, proceso en el que se obtiene el H₂ como componente del gas de síntesis.

Las primeras referencias bibliográficas orientadas a este proceso introducen la posibilidad de llevar a cabo la hidrogenación en fase acuosa mediante el uso de catalizadores bifuncionales con centros activos ácidos y metálicos en un reactor de flujo de pistón (Barrett *et al.*, 2006). Estas primeras reacciones obtienen selectividades comprendidas entre 40% y 60% para los alcanos lineales de mayor orden (C13 – C15) en función de las condiciones de operación.

El mecanismo de hidrogenación de estos productos ha sido estudiado en reactores discontinuos con temperaturas entre 100 °C y 150 °C y presiones entre 2,5 y 5,2 MPa de H₂. Los resultados obtenidos muestran una mayor facilidad para la hidrogenación de los C=C acíclicos. La segunda hidrogenación implicaría la reducción del enlace C=C de los anillos de furano. Finalmente, se forma el alcohol a partir de los grupos carbonilos (C=O) presentes en las moléculas. Sobre estos alcoholes ocurre el proceso



de deshidrogenación/hidrogenación que permite la eliminación total de los oxígenos. Tras 35 horas, la hidrogenación supera 90% (West *et al.*, 2008a).

Los siguientes esfuerzos se centraron, en este ámbito, en integrar la hidrogenación en el proceso completo, desarrollando un reactor de cuatro fases que, combinando diferentes catalizadores y disolventes, obtenía los alcanos directamente de la glucosa. Para ello se utilizaron catalizadores heterogéneos como el Pt/SiO₂-Al₂O₃ (Huber y Dumesic, 2006).

La dificultad técnica para desarrollar en la práctica este dispositivo, obligó a dividir el proceso en varias etapas, distinguiendo la obtención de aldehídos del resto del proceso. La introducción de disolventes orgánicos apolares para extracción (hexadecano) modificó la metodología de trabajo, pudiendo desarrollarse como una etapa las reacciones de condensación e hidrogenación, alcanzando selectividades de 85%. Para ello se desarrollaron catalizadores que combinaban los centros básicos necesarios para la condensación y los metales y ácidos necesarios para esta última fase. Las referencias más destacables desarrollaron el proceso catalizador por Pd/MgO-ZrO₂, Pt/MgO-Al₂O₃, Pd/CaO-ZrO₂ o Pd/CeO₂ (West *et al.*, 2008b; Faba *et al.*, 2011).

CONCLUSIONES

La creciente concienciación medioambiental, así como la necesidad de la búsqueda de alternativas a los combustibles fósiles, ha impulsado numerosos estudios para la valorización de materia celulósica y la obtención de combustibles de segunda generación. En este artículo se hace una revisión de los pasos necesarios para la conversión de la biomasa residual, fundamentalmente la hemicelulosa, en biodiesel por medio de tratamientos químicos hidrolíticos. Se ha elegido la hemicelulosa el menor valor añadido en comparación con la celulosa, si bien los procedimientos aquí señalados serían también válidos para el tratamiento de la celulosa.

Estos tratamientos consisten en una primera etapa de hidrólisis de la biomasa, tras el pretratamiento físico o químico pertinente; una etapa de condensación aldólica para la creación de los enlaces C-C; y una última etapa de hidro-

genación/deshidratación para la obtención de los alcanos lineales que constituyen mayoritariamente el biodiesel.

Estos procesos se han comenzado a desarrollar hace no más de una década, por lo que aún están en fase de desarrollo. Aun así, son una alternativa real a los procesos petroquímicos si son establecidos globalmente en una bio-refinería. No obstante, aún queda mucho camino por recorrer, pues problemas como la poca estabilidad de los catalizadores, o las variaciones en la composición de la alimentación del proceso, suponen un importante inconveniente a su establecimiento a escala industrial.

REFERENCIAS

- Allen, S.G., L.C. Kam, A.J. Zemman y M.J. Antal. 1996. Fractionation of sugar cane with hot, compressed, liquid water. *Industrial Engineering Chemistry Research* 35(8):2709-2715.
- Asghari, F.S. y H. Yoshida. 2006. Dehydration of fructose to 5-hydroxymethylfurfural in sub-critical water over heterogeneous zirconium phosphate catalysts. *Carbohydrate Research* 341(14):2379-2387.
- Barrett, C.J., J.N. Chheda, G.W. Huber y J.A. Dumesic. 2006. Single-reactor process for sequential aldol-condensation and hydrogenation of biomass-derived compounds in water. *Applied Catalysis B: Environmental* 66(1-2):111-118.
- Bradshaw T.C., H. Alizadeh, F. Teymouri, V. Balan, B.E. Dale. 2007. Ammonia fiber expansion pretreatment and enzymatic hydrolysis on two different growth stages of Reed Canarygrass. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 137-140(1-2):395-405.
- Camacho F., P. González-Tello, E. Jurado y A. Robles. 1996. Microcrystalline-cellulose hydrolysis with concentrated sulphuric acid. *Journal of Chemistry, Technology and Biotechnology* 67:(4)350-356.
- Chang, V.S., M. Nagwani y M.T. Holtzaple. 1998. Lime pretreatment of crop residues bagasse and wheat straw. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 74(3):135-159.
- Climont, M.J., A. Corma, S. Iborra, K. Epping y A. Velty. 2004. Increasing the basicity and catalytic activity of hydro-talcites by different synthesis procedures. *Journal of Catalysis* 225(2):316-326.

- Dávalos Sotelo R. 1996. Importancia ecológica-económica del aprovechamiento de los bosques. *Madera y Bosques* 2(2):3-10.
- Davda, R.R., J.W. Shaboker, G.W. Huber, R.D. Cortright y J.A. Dumesic. 2005. A review of catalytic issues and process conditions for renewable hydrogen and alkanes by aqueous-phase reforming of oxygenated hydrocarbons over supported metal catalysts. *Applied Catalysis B: Environmental* 56(1-2):171-186.
- Di Cosimo, J.I., V.K. Díez y C.R. Apesteuguía. 1996. Base catalysis for the synthesis of α,β -unsaturated ketones from the vapor-phase aldol condensation of acetone. *Applied Catalysis A: General* 137(1):149-166.
- Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables.
- Faba, L., E. Díaz y S. Ordóñez. 2011. Performance of bifunctional Pd/MxNyO (M=Mg, Ca; N=Zr, Al) catalysts for aldolization-hydrogenation of furfural-acetone mixtures. *Catalysis Today* 164(1):451-456.
- Faba, L., E. Díaz y S. Ordóñez. 2012. Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Applied Catalysis B: Environmental* 113-114:201-211.
- Faba, L., E. Díaz y S. Ordóñez. 2013. Improvement on the catalytic performance of MgZr mixed oxides for furfural acetone aldol condensation by supporting on mesoporous carbons. *ChemSusChem* 6(3):463-473.
- Faba, L., B.T. Kusema, E.V. Murzina, A. Tokarev, N. Kumar, A. Smeds, E. Díaz, S. Ordóñez, P. Mäki-Arvela, S. Willfor, T. Salmi, D.Y. Murzin. 2014. Hemicellulose hydrolysis and hydrolytic hydrogenation over proton- and metal modified beta zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials* 189:189-199.
- Faith, W.L. 1945. Development of the Scholler process in the United States. *Industrial & Engineering Chemical Research* 37:9-11.
- Fang, Z. T. Sato, R.L. Smith, H. Inomata, K. Arai y J.A. Kozinski. 2008. Reaction chemistry and phase behavior of lignin in high-temperature and supercritical water. *Bioresource Technology* 99(9):3424-3430.
- FAO. 2008. Bosques y energía: cuestiones clave. Estudio FAO: Montes 154, Roma.
- García-Pérez M., T.T. Adams, J.W. Goodrum, D.P. Geller y K.C. Das. 2007. Production and fuel properties of Pine Chip bio-oil / Biodiesel blends. *Energy Fuels* 21(4):2363-2372.
- Gómez E.A., L.A. Ríos y J.D. Peña. 2012. Madera, un potencial material lignocelulósico para la producción de biocombustibles en Colombia. *Información Tecnológica* 23(6):73-86.
- Gómez E.A., L.A. Ríos y J.D. Peña. 2013. Efecto del Pretratamiento de Biomasa Maderera en el Rendimiento a Etanol. *Información Tecnológica* 24(5):113-122.
- Gorter H., D. Drabik y D.R. Just. 2013. Biofuel Policies and food grain commodity prices 2006-2012: All boom and no bust?. *AgBioForum* 16(1):1-13.
- Huang, X-M, T. Wang, Q.J. Liu, L. Ma y Q. Zhang. 2012. Production of jet fuel intermediates from furfural and acetone by aldol condensation over MgO/NaY. *Journal of Fuel Chemistry and Technology* 40(8):973-978.
- Huber, G.W. y J. A. Dumesic. 2006. An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery. *Catalysis Today* 111(1,2):119-132.
- Jackson, R.G., G.M. Foody y C.P. Quine. 2000. Characterizing wind thrown gaps from fine spatial resolution remotely sensed data. *Forest Ecology and Management* 135(1-3):253-260.
- Käldstrom, M., N. Kumar y D.Yu Murzin. 2011. Valorization of cellulose over metal supported mesoporous materials. *Catalysis Today* 167(1):91-95.
- Kusema, B.T., L. Faba, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, E. Díaz, S. Ordóñez, T. Salmi y D.Yu Murzin. 2012. Hydrolytic hydrogenation of hemicellulose over metal modified mesoporous catalyst. *Catalysis Today* 196(1):26-33.
- Liu, H.H., W.J. Xu, J.H. Liu, Y. Guo, Y.L. Guo, G.Z. Lu y Y.Q. Wang. 2010. Aldol condensation of furfural and acetone on layered double hydroxides. *Kinetics and Catalysis* 51(1):75-80.
- Magrama (Ministerio de Agricultura, Alimentación y Medio Ambiente). 2011. Plan de Energías Renovables 2011-2020.
- Mäki-Arvela, P., B. Holmbom, T. Salmi y D. Yu Murzin. 2007. Recent progress in synthesis of fine and specialty chemicals from wood and other biomass by heterogeneous catalytic processes. *Catalysis Reviews: Science and Engineering* 49(3):197-340.



- Mansur, D., T. Yoshikawa, K. Norinaga, J. Hayashi, t. Tago y T. Masuda. 2013. Production of ketones from pyrolygneous acid of woody biomass pyrolysis over an iron-oxide catalyst. *Fuel* 103:130-134.
- Martín, C., M. Galbe, C.F. Wahlbom, B. Hahn-Hägerdal y L.J. Jönsson. 2002. Ethanol production from enzymatic hydrolysates of sugarcane bagasse using recombinant xylose-utilising *Saccharomyces cerevisiae*. *Enzyme and Microbial Technology* 31(3):274-282.
- Mason, W.H. 1926. Process and apparatus for disintegration of wood and the like. US Patent 1,578,609.
- Mok, W.S.L. y M.J. Antal. 1992. Uncatalyzed solvolysis of whole biomass hemicellulose by hot compressed liquid water. *Industrial Engineering Chemistry Research* 31(4):1157-1161.
- Mosier, N., C. Wyman, B. Dale, R. Elander, Y.Y. Lee, M. Holtzapple y M. Landisch. 2005. Features of promising technologies for pretreatment of lignocellulosic biomass. *Bioresource Technology* 96(6):673-686.
- Musau, R.M y R.M. Munavu. 1987. The preparation of 5-hydroxymethyl-2-furaldehyde (HMF) from d-fructose in the presence of DMSO. *Biomass* 13(1):67-74.
- Nguyen, D.L., N. Nagasawa y T. Kume. 2000. Effect of radiation and fungal treatment on lignocelluloses and their biological activity. *Radiation Physics and Chemistry* 59(4):393-398.
- Njoku, S.I., J.A. Iversen, H. Uellendahl y B.K. Ahring. 2013. Production of ethanol from hemicellulose fraction of cocksfoot grass using *pichia stipitis*. *Sustainable Chemical Processes* 1:13.
- Obidzinski, K., R. Andriani, H. Komarudin, y A. Andrianto. 2012. Environmental and social impacts of oil palm plantations and their implications for biofuel production in Indonesia. *Ecology and Society* 17(1):25.
- Ordóñez, S., E. Díaz, M. León, L. Faba. 2011. Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials. *Catalysis Today* 167(1):71-76.
- Qureshi, N. y T. Ezeji. 2008. Production of butanol (a biofuels) from agricultural residues. Part I: Use of baley straw hydrolysate. *Biofuels Bioproducts and Biorefining* 2(4):319-324.
- Rinaldi, R. y F. Schüth. 2009. Acid hydrolysis of cellulose as the entry point into biorefinery scheme. *ChemSusChem* 2(12):1096-1107.
- Román-Leshkov, Y., J.N. Chheda y J.A. Dumesic. 2006. Phase modifiers promote efficient production of hydroxymethylfurfural from fructose. *Science* 312:1933-1937.
- Root, D.F., J.F. Saeman y J.F. Harris. 1959. Chemical conversion of wood residues. Part II: Kinetics of the acid-catalyzed conversion of xylose to furfural. *Forest Products Journal* 9:158-165.
- Sádaba, I. M. Ojeda, R. Mariscal, J.L.G. Fierro y M. López-Granados. 2011. Catalytic and structural properties of co-precipitated Mg-Zr mixed oxides for furfural valorization via aqueous aldol condensation with acetone. *Applied Catalysis B: Environmental* 101(3-4):638-648.
- Sampedro, J. 2009. Los nuevos biocombustibles procederán de los desechos. Actividades T-8: Energía, http://www.pedropablomoreno.com/pedropablomoreno.com/CTM-actividades_T-8c.html
- Sánchez, Ó. y C. Cardona, 2008. Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks. *Bioresource Technology* 99(13):5270-5295.
- Shen, W.Q., G.A. Tompsett, K.D. Hammond, R. Xing, F. Dogan, C.P. Grey, W.C. Conner, S.M. Awerbach y G.W. Huber. 2011. Liquid phase aldol condensation reactions with MgO-ZrO₂ and shape-selective nitrogen substituted NaY. *Applied Catalysis A: General* 392(1/2):57-68.
- Shi, X., Y. Wu, H. Yi, G. Pui, P. Li, M. Yang y G. Wang. 2011. Selective preparation of furfural from xylose over sulfonic acid functionalized mesoporous Sba-15 materials. *Energies* 4(4):669-684.
- Tagliabue, M., F. Bazzano, G. Del Piero, N. Panariti y C. Perego. 2008. Hydrotreating data interpretation by chemometrics. *Catalysis Today* 137(1):119-124.
- Van de Vyer, S., J. Geboers, P.A. Jacobs y B.F. Sels. 2011. Recent advances in the catalytic conversion of cellulose. *ChemCatChem* 3(1):82-94.
- Vollhardt, K.P.C. y N. E. Schore. 2008. Química Orgánica. Estructura y Función. Ed. Omega.

- Watanabe, M. Y. Aizawa, T. Iida, r. Nishimura y H. Inomata. 2005. Catalytic glucose and fructose conversions with TiO_2 and ZrO_2 in water at 473K: relationship between reactivity and acid-base property determined by TPD measurement. *Applied Catalysis A: General* 295(2):150-156.
- West, R.M., Z.Y. Liu, M. Peter, C.A. Gartner y J.A. Dumesic. 2008a. Carbon-carbon bond formation for biomass-derived furfurals and ketones by aldol condensation in a biphasic system. *Journal of Molecular Catalysis A - Chemical* 296(1-2):18-27.
- West, R.M., Z. Y Liu, M. Peter y J.A. Dumesic. 2008b. Liquid Alkanes with targeted molecular weights from biomass-derived carbohydrates. *ChemSusChem* 1(5):417-424.
- Yang, F., Q. Liu, X. Bai y Y. Du. 2011. Conversion of biomass into 5-hydroxymethylfurfural using solid acid catalyst. *Bioresource Technology* 102(3):3424-3429.
- Yoon, H.H., Z.W. Wu y Y.Y. Lee. 1995. Ammonia-recycled percolation process for pretreatment of biomass feedstock. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 51/52(1):5-19.
- Zhang, J., B. Zhan, J. Zhang, L. Lin, s. Liu y P. Ouyang. 2010. Effect of phosphoric acid pretreatment on enzymatic hydrolysis of microcrystalline cellulose. *Biotechnology Advances* 28(5):613-619.

Manuscrito recibido el 30 de abril de 2013.
Aceptado el 14 de julio de 2014.

Este documento se debe citar como:
Faba, L. E. Díaz y S. Ordóñez. 2014. Transformación de biomasa en biocombustibles de segunda generación. *Madera y Bosques* 20(3):11-24.