

Producción de combustibles renovables[◇]

Production of renewable fuels

Rogelio Cuevas-García^{*,†}, Isaac Nava Bravo^{*}

ABSTRACT: This article reviews production of biofuels from the point of view of catalysis. It describes existing types of biofuels and analyses the need for them. For the four major biofuels: bioethanol, biodiesel, green diesel and bio-oil, the form of production and type of catalyst used in their production are described.

KEYWORDS: biofuels, bioethanol, biodiesel, green diesel, renewable jet fuel, bioturbosine, bio-oil, microalgae.

RESUMEN: En este artículo se hace una revisión sobre la producción de biocombustibles desde el punto de vista de la catálisis. Se describen los tipos de biocombustibles existentes y se analiza la necesidad de utilizarlos. Para los cuatro biocombustibles más importantes: bioetanol, biodiésel, diésel verde y biocrudo se describe la forma de producción y el tipo de catalizador que se utiliza en su producción.

PALABRAS CLAVE: biocombustibles, bioetanol, biodiésel, diésel verde, bioturbosina, biocrudo, microalgas.

I. Introducción

La energía como fuerza impulsora de la sociedad actual tiene en su forma de combustibles un punto especialmente incuestionable. Se sabe que gran parte de la energía, así como otros productos industriales, proviene de recursos fósiles como el petróleo, el gas natural y el carbón. La agricultura, por ejemplo, depende del trabajo mecánico, de la irrigación, pesticidas y fertilizantes. Estos últimos, a su vez, requieren para su obtención de recursos no renovables. Los recursos fósiles no renovables (petróleo, carbón y gas natural) representan actualmente hasta 81.4% del consumo total de las energías primarias (IEA, 2017).

La disponibilidad de los combustibles fósiles está descendiendo de manera acelerada en los últimos tiempos. Por lo anterior, se han presentado tres situaciones que han llevado a la humanidad a buscar alternativas a la energía de origen fósil: la disminución de las reservas de crudo convencional, el aumento en la demanda de energéticos y la preocupación por el medio ambiente.

Recibido: 17 de febrero 2020.

Aceptado: 6 de agosto 2020.

Publicado: 25 de agosto 2021.

[◇] Los autores agradecen el apoyo financiero al proyecto DGAPA-UNAM-PAPIIT IN 112021 "Producción de diesel verde a partir de aceite de ricino usando catalizadores Ni(Co) con alta carga y dispersión metálica, obtenidos a partir de la reducción de hidrotalcitas ternarias Ni(Co)-Mg-Al".

^{*} Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, Unidad de Investigaciones en Catálisis (UNICAT), Departamento de Ingeniería Química.

[†] Autor de correspondencia: cuevas@unam.mx

- En la actualidad se estima que el total de las reservas 2P (probables + probadas) mundiales es de alrededor de 1800-2200 ($\times 10^9$) barriles; pero existe cada vez un mayor temor respecto al agotamiento del crudo. La idea se deriva de las siguientes circunstancias: el crudo de mejor calidad y fácil de extraer (menos costoso) fue el primero en extraerse y consumirse (Ferrari, 2013). De lo cual deducimos que el crudo remanente es más difícil de extraer, por ejemplo, del tipo de arenas bituminosas o tipo *shale*. Además, el descubrimiento de nuevas reservas es cada vez más difícil. Asimismo, los nuevos pozos petroleros se hallan en áreas remotas difíciles de alcanzar, como lo son las aguas profundas, zonas subárticas, por mencionar algunas. Todo esto se traduce en una elevación del costo del crudo.
- Existe un aumento continuo en el consumo. Entre 1990 y 2000 el alza en la demanda fue del 14% anual; pero las necesidades de combustibles en el sudoeste asiático y especialmente China no estaban contempladas en los pronósticos de esa época.
- Finalmente, pero no menos importante, la preocupación por el medio ambiente, tema que se discutirá en la siguiente sección.

Las razones anteriores son suficientes motivos para pensar que actualmente la producción de combustibles de origen fósil no es sustentable y se vislumbra el punto¹ en el que no será económicamente viable. Como ejemplo, la extracción de crudo de Estados Unidos presentaba en 1930 un EROI (barriles de petróleo equivalente producidos con respecto al invertido) de 100:1, disminuyendo en los años setenta a 30:1; para el año 2007, estos valores se reportaron entre 18:1 y 12:1 (Ferrari, 2013). Esto refleja las dificultades técnicas para extraer los crudos de los pozos.

Ciclo del carbono

La causa antropogénica (debida a actividades humanas) principal de las emisiones de CO₂ a la atmósfera es la quema de combustibles para obtener energía. Debe considerarse el aumento de la población a nivel mundial y también las mejoras en el estilo de vida y comodidades que disfrutaban los humanos como causa adicional del aumento en el consumo de energía. El alza de las emisiones de CO₂ a la atmósfera está a su vez relacionada con el calentamiento global (CG) y el cambio climático. El CG tiene también otras contribuciones por la liberación de fuentes antropogénicas de gases de efecto invernadero (además del CO₂, fluoro-carbones en aerosoles, solventes, vapor de agua, metano, óxido nitroso, etc.) y por procesos naturales (por ejemplo, la erupción de volcanes). El mecanismo del CG puede explicarse de la si-

¹ Aunque pueden presentarse circunstancias que retarden en el tiempo esta situación, por ejemplo, la epidemia de Covid-19, eventualmente se alcanzará el punto de quiebre.

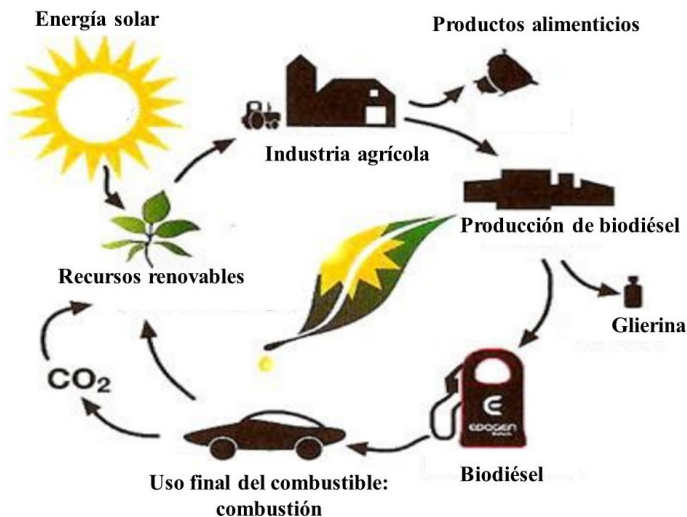
guiente manera: la radiación del sol, llega a la Tierra y se adsorbe. La Tierra emite radiación térmica que es reflejada al espacio; pero, los gases de efecto invernadero adsorben esta radiación y la emiten en todas las direcciones y esto incluye cierta cantidad hacia la atmósfera de la Tierra, ocasionando que la temperatura promedio aumente en el planeta. El incremento también causa el derretimiento del hielo polar y crecimiento del nivel del mar. Por lo cual se debe evitar el aumento continuo de la concentración de los gases de efecto invernadero en la atmósfera. El reto se ha vuelto urgente en los últimos años (Mabee *et al.*, 2005).

El sector transporte está identificado como el que presenta un mayor consumo del petróleo y el responsable de emitir la quinta parte de las emisiones globales de dióxido de carbono. Dadas las condiciones económicas actuales, el transporte de personas y mercancías es necesario. La perspectiva para la disminución de las emisiones vehiculares no es favorable, por el contrario, se estima que el número de automotores alcanzará más de 2 mil millones de vehículos para el 2050 (Rawat *et al.*, 2013). Recuérdese que al mismo tiempo las reservas de crudo disminuyen y, ante esto, aumentar la eficiencia de los motores es solo un paliativo a corto plazo. Así las cosas, una solución recomendable es la producción de biocombustibles que ayudaría a reducir, y si es posible, evitar, nuestra dependencia con los combustibles fósiles. Se están investigando fuentes alternas para la producción de combustibles a fin de contrarrestar la generación de gases de efecto invernadero.

Consideraremos la definición básica de biocombustible como líquidos o gases cuya combustión genera energía. El sufijo bio se usa porque el combustible se obtiene a partir de fuentes biológicas como la biomasa. A su vez, se considera como biomasa toda materia de origen biológico; y se destaca la vegetal con lo que se involucra la fotosíntesis. La biomasa es, por lo tanto, renovable, sostenible, biodegradable, con un balance neutro en el ciclo de carbono y con la suma de todo lo anterior es respetuosa con el medio ambiente.

Explicaremos con más detalle el balance neutro en el ciclo de carbono, esto es básico para entender cómo van a ayudar los biocombustibles a reducir las emisiones de CO₂. Analicemos para ello la figura 1 donde se presenta el ciclo del carbono aplicado a la producción de biodiésel. Es conveniente aclarar que esquemas similares se aplicarían a cualquier biocombustible. El primer paso es la generación de biomasa; la fotosíntesis transforma la energía solar y CO₂ en biomasa que contiene energía química. Esta energía está almacenada como lípidos, carbohidratos y proteínas. Si hablamos de la producción de biodiésel se incluye la extracción del aceite. El aceite se transforma a biodiésel con el proceso químico adecuado y en la combustión del biodiésel se genera CO₂. De aquí cerramos el ciclo del carbono, ya que se emitirá el mismo dióxido de carbono que contiene la biomasa y que fue inicialmente consumido en la fotosíntesis de las plantas. El balance de carbono es neutro. En cambio, al usar combustibles fósiles liberamos CO₂ que en el periodo de tiempo actual ya no se encontraba en la atmósfera.

FIGURA 1. Ciclo del carbono del uso de biocombustibles, en específico biodiésel.



Fuente: Diagrama tomado de Primus (2015).

En cuanto al desarrollo de nuevos procesos para la producción de los biocombustibles se tienen dos componentes económicos importantes: los costos del proceso y los costos de la materia prima; como se verá líneas abajo, se están realizando grandes esfuerzos para reducir los costos de los procesos y hacerlos más eficientes. También se están buscando fuentes de materia prima más baratas.

Al reconocerse que la humanidad forma parte del ecosistema Tierra, en los últimos años ha aumentado su preocupación por el medio ambiente y esto ha puesto en el candelero el calentamiento global. En este último tema, los datos son alarmantes y nos indican que se deben tomar acciones para al menos evitar daños mayores y, en el mejor panorama, revertir los cambios causados por el uso excesivo e ineficiente de los combustibles. Así, la humanidad se enfrentará al dilema del negocio *versus* necesidad. Por el momento, producir los biocombustibles se considera caro y el punto de quiebre económico se encontrará cuando el costo del barril de petróleo alcance, aproximadamente 100 dólares.² Hasta ese momento los biocombustibles se producirán con ayudas gubernamentales e incentivos fiscales.

Distintas generaciones de biocombustibles

Tomando una perspectiva histórica, la humanidad ha obtenido energía calorífica a partir de madera y carbón, entonces, los primeros combustibles fue-

² Esta situación puntual ocurrida en 2008; pero en este caso, estamos hablando de que el precio se mantenga un gran periodo del tiempo.

ron biocombustibles. La situación cambió con la revolución industrial y las necesidades de energía intensiva y transporte se decantaron por combustibles de origen fósil, hablamos del etanol, queroseno y gasolina. En 1882, Rudolph Diesel recibió la patente por la creación de su máquina de combustión interna; curiosamente, dicho motor estaba proyectado para usar aceite vegetal. Es preciso mencionar que en 2008 la energía de biomasa fue la mayor fuente de energía renovable y representó el 10.4% del suministro total de energía primaria del mundo o el 77.4% del suministro mundial de energía renovable (Carlos y Ba Khang, 2008).

Para los biocombustibles una de las clasificaciones, y quizá la más utilizada, se apoya en ciertas consideraciones éticas. El primer biocombustible producido a escala industrial fue el etanol, generado principalmente con el proceso de fermentación. Después se descubrió que las grasas vegetales o animales pueden transesterificarse con relativa facilidad para obtener esteres de ácidos grasos (FAAE: *fatty acid alkil esters*), mismos que tienen propiedades físicoquímicas adecuadas para usarse como sustitutos del diésel. La industria de la extracción de aceites está plenamente establecida; así que se conocen los procedimientos para la obtención de aceites a partir de semillas oleaginosas. De ahí, la implementación de la producción de biodiésel a partir de excedentes locales de aceites se realizó fácilmente. Con estos procesos y por ser de los primeros en producirse el bioetanol y el biodiésel representan la **primera generación** de los biocombustibles. Sin embargo, esta manera de utilizar las grasas vegetales en la producción de biocombustibles causó una cierta incomodidad especialmente entre la comunidad científica. Rápidamente, surgió el debate sobre si es responsable este proceder, cuando existen diferentes comunidades humanas que padecen hambre. En el año 2005, el 30% de los aceites comestibles que se producían se destinaba a la producción de biodiésel. En especial destacaban los casos del aceite de soya (EUA) y aceite de palma (Tailandia). La alta demanda del biodiésel causó un rápido aumento de los precios de venta de los aceites. Estas acciones generaron la desviación de recursos alimentarios. Asociado a esto surgió la posibilidad e inconveniente de que tierra y agua fueran utilizados para estos cultivos y este problema sería más grave en países en desarrollo.

Considerando que la transesterificación solo requiere como alimentación moléculas orgánicas que correspondan a la descripción química de ácido graso, entonces pueden utilizarse diferentes insumos. Se pensó en el uso de semillas ricas en grasas no comestibles como la fuente para la producción del biodiésel. Esto llevó a los biocombustibles de **segunda generación**. Como ejemplo de las semillas no comestibles utilizadas en la producción de biodiésel se tienen: *Jatropha curcas*, *Simmondsia chinensis* (Jojoba), *Pongammina pinnata* (karanja), semilla de *Nicotiana tabacum* (tabaco), *Recinus communis* (ricino), entre otras. Otra opción investigada para la producción de biodiésel es el aceite de cocina usado, que tiene un costo menor que el aceite vegetal fresco. La producción de biodiésel de segunda generación es comparable a la basada en aceites comestibles en términos de rendimiento y calidad. Algunas

ventajas que presenta el biodiésel de segunda generación respecto a la primera son (Atabani *et al.*, 2013):

- a) Los aceites utilizados como alimentación al proceso no compiten con los recursos agrícolas existentes; así, eliminan la competencia con las fuentes de alimentos y piensos. Esto es porque estos aceites no son adecuados como alimentos debido a la presencia de algunos componentes tóxicos.
- b) La producción de aceite no comestible para biodiésel de segunda se considera más eficiente comparada con los aceites comestible porque:
 - b1. El cultivo de semillas oleaginosas para la producción de aceites no comestibles requiere menos tierras de cultivo y se puede utilizar como una mezcla de cultivos.
 - b2. La mayoría de los cultivos para aceites no comestibles son altamente resistentes a plagas y enfermedades.
 - b3. La adaptabilidad de las plantas para aceite no comestible a tierras marginales y zonas no agrícolas con baja fertilidad. Los cultivos de semillas para aceites no comestibles se pueden realizar en tierras pobres y gastadas o contaminadas que no son adecuadas para cultivos alimentarios. Además, existen especies con baja demanda de humedad. E, incluso, se pueden propagar a través de semillas o esquejes.
 - b4. El cultivo de plantas para aceites no comestibles tiene un enorme potencial para restaurar tierras degradadas, generar empleo rural y fijación de hasta 10 t/ha/año de CO₂.

Además, la materia prima no comestible puede producir subproductos útiles durante el proceso de conversión, que pueden utilizarse en otros procesos químicos o quemarse para la generación de calor y energía. Por ejemplo, las tortas de semillas después de la extracción del aceite se pueden utilizar como fertilizantes para el enriquecimiento del suelo.

El análisis de la estructura de los ácidos grasos, conocimientos fundamentales de catálisis y el relativo éxito del biodiésel como sustituto del petrodiesel llevó a la idea de que se puede procesar el aceite para obtener compuestos con propiedades análogas al diésel de origen fósil. Con esta idea surgió la producción de diésel verde o diésel renovable. Es posible producir diésel verde con las mismas alimentaciones utilizadas para producir biodiésel.

Sin embargo, los análisis actuales muestran que la producción de biocombustibles no es económica en costos e inversión energética si se compara a uno de origen fósil, situación que no es sorprendente porque la industria de la refinación lleva bastantes más años plenamente establecida. Así, para el uso pleno y aceptación de biocombustibles se han detectado ciertas barreras técnicas que deben superarse antes de su éxito económico. También se vislumbra la posibilidad de que la producción de biodiésel no sea suficiente para cumplir la demanda en combustibles que existe hoy en día. Además,

aunque se utilicen semillas no comestibles todavía existe la preocupación sobre el uso de suelo que podría destinarse al cultivo de vegetales comestibles o incluso problemas ecológicos por la utilización de toda la superficie arable, o más aún, por la disminución de las áreas forestales. De este modo, se empezaron a cultivar las microalgas, dando lugar a la **tercera generación** de biocombustibles. Las microalgas con un alto contenido de aceites tienen el potencial de producir un rendimiento de aceite de hasta 25 veces el de un cultivo tradicional, por ejemplo, el aceite de oliva. También tienen un mayor rendimiento de biomasa por m², y pueden crecer en diferentes tipos de agua: residual, salada, fresca, entre otras.

Investigaciones para la producción de biocombustibles

Por todas las razones anteriores la comunidad científica está realizando investigaciones buscando la mejor manera de producir biocombustibles. Como ya se mencionó, Diesel creó su motor originalmente para trabajar con aceite vegetal. Quizá suene atemporal, pero a inicios del siglo pasado ya existía una porción de vehículos que podían trabajar con etanol, G. Eglof presenta el siguiente comentario:

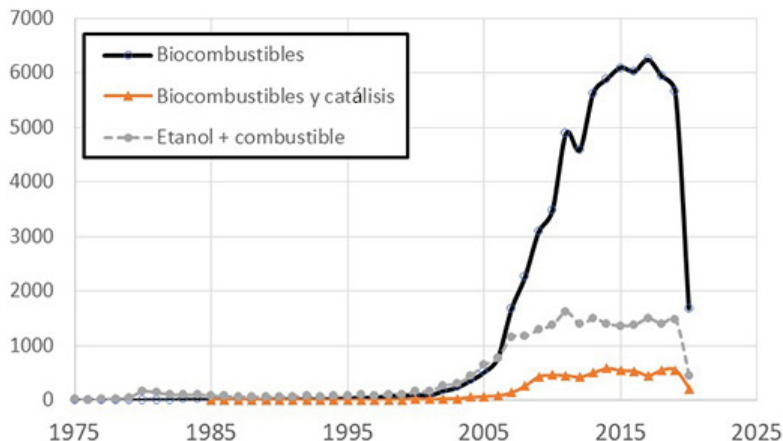
Total consumption of power alcohol in Europe in 1937 amounted to 510,000 tons compared with 646,000 tons during 1936. The 510,000 tons of ethanol (some methanol) represented 4.3 per cent of the total 11,882,600 metric tons of motor fuel consumed during 1937 in Europe. It is estimated that the 510,000 tons of alcohol used in Europe cost the consumer and state in additional expenditures on the order of about \$100,000,000 in subsidies, tax losses, and higher operating costs of vehicles. (Eglof, 1938).

Conviene aclarar que Eglof trabajaba para una industria petrolera, de tal forma que no sorprenden sus palabras negativas sobre el etanol. En el párrafo, incluso se muestra que el consumo de etanol como combustible estaba disminuyendo.

Nuestro estudio sobre el aporte de la ciencia de la catálisis a la producción de biocombustibles se ilustra en la figura 2, donde se muestra el número de artículos publicados en el tema de biocombustibles utilizando la base de datos Scopus. Se emplearon las palabras clave indicadas y su incidencia únicamente en el título y resumen de los artículos. Dentro del tema de combustibles que pueden obtenerse con la biomasa, el alcohol es un caso especial. La humanidad lo ha producido desde la prehistoria y actualmente su uso principal no es como combustible. Una búsqueda de solo etanol arrojaría demasiados aciertos. Por eso se optó por presentar los resultados de etanol y combustible. Finalmente, del universo de datos de biocombustibles se extrajeron aquellos que incluyen biocombustibles y catálisis.

Para el tema de biocombustibles, la primera mención de la palabra como tal se remonta a 1972. En años posteriores existió un ligero aumento en el nú-

FIGURA 2. Artículos publicados con las palabras clave o las palabras biocombustibles, etanol + combustible y, biocombustibles y catálisis entre los años 1972 e inicios de 2020.



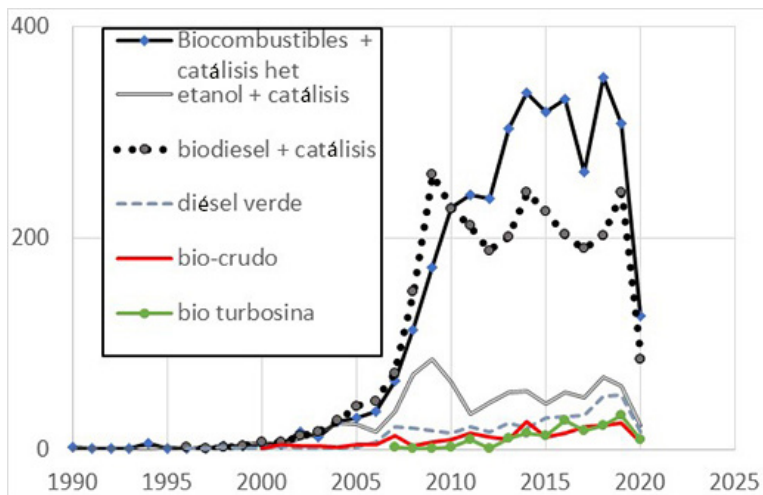
Fuente: Investigación propia utilizando la base de datos Scopus™ Elsevier.

mero de publicaciones: en 1981 se publicaron un promedio de diez artículos anuales; en el año 2000 se alcanzaron 100 trabajos, y en 2007 un gran salto hasta 1,700 artículos anuales. A partir de ese año se muestra un aumento acelerado en las publicaciones consiguiéndose más de 6,000 artículos anuales en el tema. En 2015 se detiene el incremento en el número de artículos publicados; curiosamente, coincide con el arranque de la producción de crudo *shale*. Este punto ilustra claramente el efecto de la economía sobre la investigación. Al existir una fuente de energía barata cambian los apoyos gubernamentales y se olvidan las cuestiones ambientales, interés opuesto al de la sociedad en general. Esto indica que, en la situación actual, los temas económicos son más preponderantes que los temas de bienestar.

El caso especial del etanol ya se había mencionado. La manera industrial más común para la producción de etanol es la fermentación de azúcares simples. En esta revisión no hablaremos de este proceso, pero, por la magnitud de la demanda se requiere una fuente cuantiosa para producir combustibles. Requisito que cumplen los materiales lignocelulósicos de desecho en la agricultura y la industria maderera. Así, se abre una ventana de oportunidad para estudiar la producción de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos. En la figura 3, se usaron como palabras clave etanol + catálisis. El tema presenta casi una tercera parte en la publicación total de artículos. En ese grupo se incluyen la obtención de etanol a partir de materiales lignocelulósicos, pero también el uso de bioetanol para producir otros combustibles. Este último tema tampoco se va a cubrir en este trabajo.

Finalmente, se presentan los resultados de la búsqueda con las palabras biocombustible y catálisis heterogénea. En este tema se publicaron casi 4,000

FIGURA 3. Artículos publicados con las palabras clave: biocombustibles y catálisis heterogénea, etanol y catálisis heterogénea, biodiésel y catálisis heterogénea, diésel verde y bio-crudo en el título o resumen entre los años 1990 e inicios de 2020.



Fuente: Investigación propia utilizando la base de datos Scopus™ Elsevier.

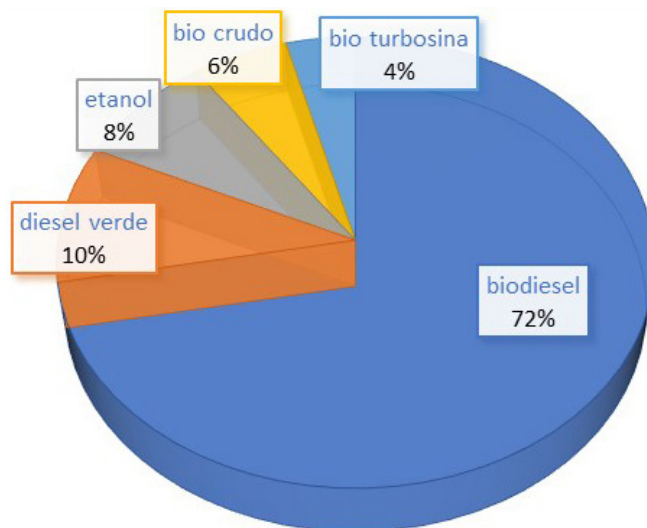
artículos entre 1990 y 2020.³ El número de artículos por tema se presenta en la figura 3. Inicialmente, casi cada artículo en biocombustibles y catálisis era en biodiésel, situación que se prolonga casi hasta el 2000. El estudio de producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos empieza a ser importante desde ese año, aunque arranca desde varios años antes. El biocrudo y la producción de diésel verde ya son notorias en 2005 y un caso similar se presenta para la bioturbosina, pero en 2010.

Con las diferentes contribuciones se presenta la figura 4, donde se reporta la contribución en artículos publicados por tema de investigación al número de artículos totales. Es curioso que el porcentaje de publicaciones casi se presenta en el mismo orden de los años iniciales de publicación de cada tema.

Este análisis estadístico nos ayuda a dilucidar el papel de la catálisis en la producción de biocombustibles, situación que se abordará con más detalle en cada una de las secciones siguientes de este trabajo. El caso inicial es el del etanol, gran parte de la producción industrial de este compuesto se realiza a partir de biomasa. Aquí la catálisis participa en la posibilidad de utilizar una alimentación totalmente distinta de la tradicional y ayuda a generar procesos nuevos, este caso se estudia en la sección II. En la sección III, se estudia el caso del biodiésel, aquí el proceso de producción con catalizadores homogéneos está plenamente establecido a nivel industrial y el papel de la catálisis es la me-

³ Como comparación en etanol y biocombustibles se publicaron 23,000 artículos.

FIGURA 4. Distribución en artículos publicados por tema de investigación en biocombustibles.



Fuente: Investigación propia utilizando la base de datos Scopus™ Elsevier.

jora del proceso que se obtiene al usar un catalizador heterogéneo. En la parte IV se presentará el caso del diésel verde, no puede producirse diésel verde sin presencia de un catalizador. En la sección V se hablará de la bioturbosina, donde también es absolutamente necesaria la presencia de un catalizador. Finalmente, en la sección VI se describe el biocrudo y las aplicaciones que ha tenido hasta el momento. El biocrudo no es un combustible propiamente dicho, pero no puede negarse que de él se pueden producir combustibles.

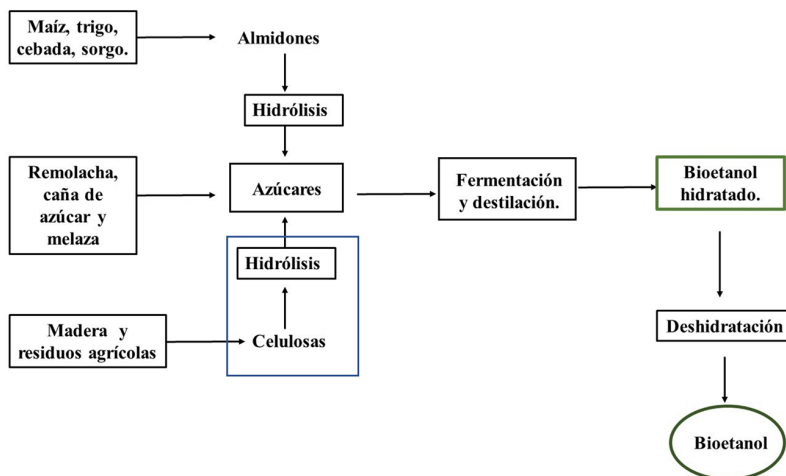
II. Generación de bioetanol por procesos catalíticos

Producción de bioetanol

Una manera de utilizar el etanol es como un suplemento para combustible en mezclas con gasolina. La mayoría del bioetanol se obtiene con la fermentación de azúcares. El proceso se aplicó desde los años 70's (Rubio-Arroyo *et al.*, 2011). Esta fermentación se realiza mediante microorganismos. Se tiene registrado que en 2016 la producción mundial de bioetanol fue de 100.2 billones de litros, y su producción anual ha aumentado desde entonces, con una predicción de su consumo a 134.5 billones de litros para el 2024, siendo Brasil el mayor productor, seguido de EUA, la Unión Europea y China (Busic *et al.*, 2018).

Existen diferentes materias primas para la producción de bioetanol (figura 5), las fuentes son tan variadas como las cosechas productoras de azúcar, almidón o féculas; desde el azúcar de caña, remolacha, hasta material lignoce-

FIGURA 5. Proceso convencional de la producción de bioetanol a partir de diferentes materias primas.



Fuente: Diagrama tomado de la página web www.renovetec.com

lulósico proveniente de residuos agrícolas. Por el momento, el maíz y la caña de azúcar han sido las materias primas usuales en la tecnología de fermentación porque la producción y la obtención de azúcares ya está plenamente establecida y, por tanto, probada en comparación de otros procesos. En la producción de bioetanol el precio de la materia prima representa entre el 40-75% del costo total. Se estima que en Brasil el costo del bioetanol es de 0.20-0.30 USD/L empleando caña de azúcar, mientras que EU y la Unión Europea, es de 0.30-0.53 USD/L, empleando remolacha (Busic *et al.*, 2018).

Producción de bioetanol a partir de materiales lignocelulósicos

Por otro lado, existe una proyección al futuro que es la posibilidad para producir bioetanol a partir del uso de los residuos forestales y agrícolas formados principalmente de lignocelulosa. Esta es rica en carbohidratos complejos. Es obvio que el uso de esta alimentación permitiría una reducción en el costo de producción de bioetanol porque esta tendría un costo prácticamente nulo y además con disponibilidad muy amplia; adicionalmente, este suministro no competiría con las fuentes alimenticias.

Los materiales lignocelulósicos se utilizan en la naturaleza con fines estructurales. Por lo cual son más complejos y resistentes que los azúcares. Por esto, en su procesamiento se requiere un pretratamiento mediante molienda e hidrólisis, esta última generalmente por acidificación con H_2SO_4 para convertir la celulosa a glucosa. Después, la pasta resultante es neutralizada con agua y álcali. Como última etapa, la glucosa es convertida a bioetanol (Raman *et al.*, 2017) mediante organismos fermentadores como *Saccharomyces cerevisiae*, *Schizosaccharomyces pombe* o *Zymomonas mobilis* (Suresh *et al.*, 2019).

El reto es disminuir los costos del proceso y es aquí donde pueden participar los catalizadores heterogéneos como, por ejemplo, al sustituir el ácido, evitando así la necesidad de una etapa para la neutralización.

Catalizadores heterogéneos empleados para la producción de bioetanol a partir de lignocelulosa

El enlace principal de la estructura lignocelulósica son enlaces del tipo C-O. Entonces, al inicio, la investigación se enfocó en el rompimiento de esos enlaces. Se busca despolimerizar la lignina y romper la celulosa a monómeros fermentables (Crews *et al.*, 2014). Algunos ejemplos de los tipos de catalizador heterogéneos empleados en la hidrólisis de material lignocelulósicos o carbohidratos para producción de bioetanol se presentan en la tabla 1.

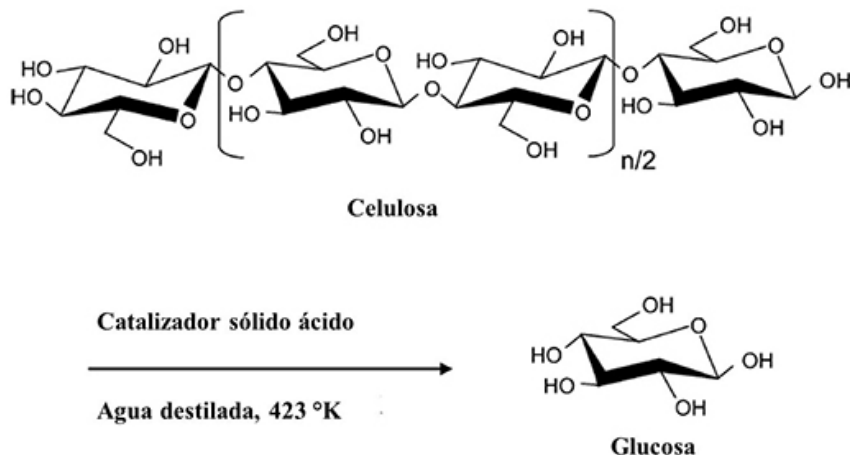
Una forma de conseguir la ruptura de enlaces es con sitios ácidos. El sitio ácido fragmenta la estructura cristalina de la celulosa permitiendo la transformación de dicha estructura a compuestos fermentables (figura 6). Como se observa en la tabla anterior, los tres primeros casos presentados son catalizadores con cierta acidez. De las zeolitas la HZSM5 (HMF1) se reconoce como

Tabla 1. Catalizadores heterogéneos empleados en la hidrólisis de biomasa para obtención de azúcares fermentables o etanol de manera directa.

	Catalizador	Material procesado	Bibliografía
Catalizadores ácidos	Zeolitas; H-beta (Si/Al=12), H-beta (75), H-mordenita (10) y HZSM5 (45)	Celulosa y almidón a 423 °K (150 °C)	Onda <i>et al.</i> (2008)
	Amberlyst-15™	Carbohidratos de extracto de macroalga <i>Eucheuma cottonii</i> a 393 K (120 °C)	Tan <i>et al.</i> (2013)
	Carbón amorfo con HSO ₃ -, ácido niobico, NR-50, Amberlist-15™ y Nafión	β-1,4-glucano, celulosa y celulosa cristalina a 373 °K (100 °C)	Suganuma <i>et al.</i> (2010)
	HNbMoO ₆	Sacarosa, celulosa y almidón a 403 °K (130 °C).	Takagaki <i>et al.</i> (2008)
Catalizadores enzimáticos	Enzimas: celluclast 1.5L, Novozyme 188 y Novozyme A/S	Bagazo de caña de azúcar pretratado con SO ₂ y conservado con ácido láctico a 313 K (40 °C) por 96 hr.	Monavari <i>et al.</i> (2011)
Catalizadores metálicos	Catalizador Pt y Co NPs (nanopartículas)	Cáscara de maní triturada a temperatura ambiente en metil ter-butil éter	Crews <i>et al.</i> (2014)
	Pd/Fe ₃ O ₄	Material celulósico para obtener en un solo paso alcoholes de C2-C3, a 240 °C por 12 horas	Gumina <i>et al.</i> (2019)

Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 6. Conversión catalítica de celulosa a glucosa empleando catalizador ácido heterogéneo.



Fuente: Propuesta de reacción modificada del trabajo de Onda *et al.* (2008).

una zeolita con características ácidas. Los cambios en acidez en las zeolitas beta se consiguieron alterando la relación Si/Al. La resina de intercambio iónico Amberlyst-15™ es una resina con propiedades ácidas. ¿Qué se se puede decir del ácido niobico? En el caso del carbón se aumentó la acidez adicionando grupos sulfato. El molibdato de niobio, HNbMoO_6 , también tiene propiedades ácidas. El nafiión está formado por alquenos perfluorados en resina modificada con ácido sulfónico, es decir, tiene características ácidas.

Es conocida la existencia en la naturaleza de enzimas capaces de metabolizar la celulosa. Actualmente se está investigando bastante sobre cómo soportar las enzimas, porque esto facilitaría grandemente la separación de la mezcla catalizador-productos de reacción. El segundo grupo de catalizadores es un ejemplo de estos esfuerzos, al ser enzimas soportadas.

Algunos metales en estado reducido también presentan actividad de ruptura de enlaces, entre ellos Pd, Pt, Ir y en menor grado Co y Ni. De tal forma, en la tercera clase de catalizadores mostrados en la tabla 1, se incluye al catalizador de Pd/ Fe_3O_2 . También se han probado al Pt y Co con la adición de que en esa investigación se utilizó un método especial de preparación para obtener nanopartículas (NPs) de 5nm aumentando el área catalítica.

El segundo punto a considerar es el solvente. Por sus características ácido-base, se utiliza agua. La temperatura empleada para las pruebas de hidrólisis en presencia de catalizadores podría considerarse condición no severa. La razón para trabajar en condiciones no severas es como reporta Onda *et al.* (2008) evitar reacciones secundarias que causarían la degradación de la glucosa, que es el producto principal buscado.

Finalmente, se están probando rutas alternativas para la producción de alcoholes a partir de celulosa en una sola etapa, por caso, Gumina *et al.* (2019)

aseguran haber logrado una selectividad del 51% de etanol a partir de celulosa. Esto significa la reducción del número de pasos del proceso y por consiguiente del costo total del mismo.

Resumiendo, las investigaciones en catálisis se centran en este momento en la utilización de los materiales lignocelulósicos, considerados de desecho, como alimentación, y en la posibilidad de crear un nuevo proceso que llevaría a la formación de alcoholes directamente a partir de celulosa. También se mencionó que es posible la fijación de las enzimas, lo que facilita la separación del catalizador, reduciendo los costos asociados con el proceso.

III. Biodiésel

El nombre *diésel* es un término genérico, y se refiere a cualquier combustible para un motor de encendido por compresión. Así, el término describe los combustibles fabricados comercialmente para los vehículos propulsados por el motor diésel. En la actualidad, el biodiésel es considerado como uno de los recursos alternativos promisorios para utilizar en los motores diésel. El biodiésel es renovable, biodegradable, amigable con el medio ambiente y no tóxico.

El biodiésel se puede obtener a partir de aceites vegetales o grasas animales, al consistir en los ésteres de los ácidos grasos que, a su vez, constituyen a los triglicéridos en aceites o grasas. En química a los componentes del biodiésel se les conoce como FAAE (*fatty acid alkyl esters*). Generalmente, se utiliza el metanol para la transesterificación y, entonces, los ésteres más relacionados con el biodiésel son los FAMEs (*fatty acid methyl esters*), también se produce glicerol, este último se vende como subproducto.

La industria de extracción de aceites está plenamente establecida, y así, la alimentación a procesos para la producción de biodiésel puede obtenerse con una relativa facilidad y a un costo relativamente bajo. Por otro lado, el biodiésel es un biocombustible que ya se obtiene industrialmente. En la tabla 2, se presentan los constituyentes principales del diésel y el biodiésel y también sus propiedades químicas (Bacha *et al.*, 2007).

Con la similitud de las características enumeradas en la tabla anterior, se ha aceptado ampliamente al biodiésel como un combustible de alta calidad para motores de encendido por compresión, es decir, motores diésel (Dunkan, 2003). El biodiésel también presenta un número de cetano alto, buenas propiedades de lubricidad, bajo contenido de poliaromáticos y se piensa que por su contenido de oxigenados se quema mejor. Pero, debe considerarse que el biodiésel tiene un menor contenido energético que el diésel convencional, presenta problemas de viscosidad a bajas temperaturas y si no se realiza una neutralización (del catalizador homogéneo) adecuada, causa problemas de corrosión. Dado que el biodiésel es un sustituto del diésel y ya se está comercializando y/o se planea su aplicación extensiva, existen reglamentaciones que el combustible debe cumplir y se presentan en la tabla 3, basada en gran parte en el reporte de Ganduglia *et al.* (2009).

TABLA 2. Comparación en las propiedades químicas entre el diésel fósil y el biodiésel.

Propiedad	Unidades	Diésel	Biodiésel
Contenido de carbón	%	~87	~77
Contenido de hidrógeno	%	~13	~12
Contenido de oxígeno	%	–	~11
Azufre	ppm	30-500	–
Tipos de moléculas		Principalmente saturados, también naftenos, aromáticos, olefinas	Principalmente esteres >96.5, metanol o etanol, ácidos grasos
Número de carbonos		14-22	14-25
Punto de ebullición normal (TBP, <i>true boiling point</i>)	°C	180-260	250-450
Calor de combustión (HHV, <i>high heating value</i>)	KJ	42	~37

Fuente: Elaboración de los autores.

Usualmente el biodiésel se utiliza como una mezcla con el diésel convencional, se acostumbra presentar estas mezclas con la sigla B seguida del % en el contenido de biodiésel. Así el biodiésel puro sería B100, B30 es la mezcla con 30% de biodiésel. La mezcla más utilizada es la B5, que esta especificada en la norma europea EN 590 y la de América del Norte ASTM D6751.

Producción de biodiésel

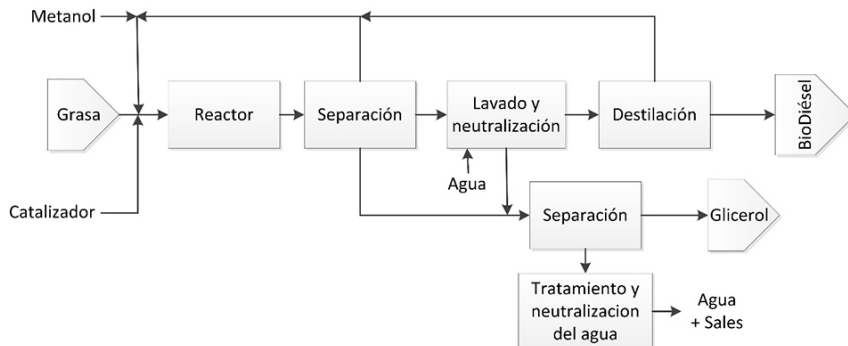
El proceso de transesterificación se puede llevar a cabo utilizando equipos simples y así el biodiésel puede ser fabricado a pequeña escala por los entusiastas del combustible. Estos entusiastas tienen la libertad de usar el biodiésel como quieren y esto incluye la posibilidad de dañar su propio vehículo. Sin embargo, para producir el combustible industrialmente se requieren condiciones más sofisticadas a fin de cumplir con los requisitos para los grandes volúmenes involucrados, obtener altos rendimientos y una producción diaria adecuada; pero lo más importante, cumplir con la calidad constante y consistente con los requerimientos de las normas ambientales, esto es, el biodiésel debe cumplir entre otras, con las pruebas enumeradas en la tabla 3. Por el momento, el principal proceso industrial utilizado para la producción de biodiésel es la transesterificación en fase homogénea. Los catalizadores homogéneos más utilizados son ácidos o bases y destacan los hidróxidos de sodio y potasio, por su bajo costo. Sin embargo, se está investigando cómo obtener mejores catalizadores heterogéneos para mejorar la producción, si se logra, adicionalmente se aumentaría la facilidad de la recuperación del catalizador para su reutilización. El proceso industrial de transesterificación se presenta como diagrama de bloques en la figura 7.

TABLA 3. Propiedades más importantes y su método de determinación que deben cumplir tanto el diésel como el biodiésel.

Propiedad	Unidades	Descripción	Diésel		Biodiésel	
			Límites	Método de prueba	Límites	Método de prueba
Número cetano		Medida de la calidad de ignición.	46	ASTM D4737	>47	ASTM D816
Densidad	Kg/m ³	Medida de la energía por unidad de masa.	820	ASTM D1298	860	ASTM D1298
Viscosidad cinemática (40 °C)	Mm ² /s	Resistencia al flujo, la alta viscosidad crea hollín porque el combustible no se atomiza lo suficiente.	2.0-4.5	ASTM D445	1.9-6.0	ASTM D445
Flash point	°C	Temperatura a la cual se enciende el combustible si se expone a una flama o chispa.	60-80	ASTM D985	>130	ASTM D985
Cloud point	°C	Temperatura a la cual los primeros cristales de parafinas aparecen.	-15-5	ASTM D975	-3 a -12	ASTM D975
Punto de niebla	°C	La temperatura a la cual cierta cantidad de cera formada alcanza al combustible.	-35 a -15	ASTM D975	-15 a -16	ASTM D975
Acid number	mg OH/g	Cantidad de ácidos carboxílicos presentes en el biodiésel. Indica el nivel de degradación del combustible.	-	-	0.5 max.	ASTM D664
Número de acidez		Índice de los enlaces insaturados en el combustible, tiene que ver con la estabilidad a la oxidación del combustible.			120	EN 14111
Número de iodo	g I ₂ /100 g	Lubricidad es la habilidad de reducir la fricción entre superficies sólidas en movimiento relativo.	0.460	IP 450	520	ASTM 6079
Lubricidad	mm	Medida de la pureza del biodiésel, disminución en el contenido de alcoholes, ácidos grasos etc.	-	-	96.8	EN 14103
Contenido de ésteres					0.20.8	EN 14110
Contenido de metanol	masa/masa, %					EN 14105
Contenido monoglicéridos	masa/masa, %					

Fuente: Elaboración de los autores.

FIGURA 7. Diagrama de bloques para la producción de biodiésel.



Fuente: Elaboración de los autores.

De acuerdo con Dunkan (2003) los pasos principales en la producción de biodiésel son:

- Pretratamiento de la materia prima (aceite vegetal, grasas animales o sebo) para eliminar compuestos perjudiciales para las etapas del procesamiento posterior. El pretratamiento incluye: desgomado, desfosforización y deshidratación
- Reacción de transesterificación, donde los triglicéridos reaccionan con metanol para formar los ésteres metílicos crudos y el glicerol (ver figura 8). Como todo proceso industrial se busca una alta conversión. En la producción de biodiésel hay dos pasos básicos: el proceso de reacción seguido de la separación del éster, el alcohol sin reaccionar y el glicerol. En la mayoría de los procesos de biodiésel la reacción-separación se lleva a cabo dos veces. La segunda separación es necesaria porque las condiciones de operación son cercanas al equilibrio termodinámico; para mejorar la conversión global del proceso es requisito la disminución de la concentración de glicerol y después de la separación se realiza una segunda etapa de reacción. La reacción también se acerca a la alta conversión mediante el uso de un exceso del reactivo metanol. Otra razón para la obtención de conversiones altas es que se requiere una alta pureza del FAME (> 96.4%). Concentraciones menores implican mayores niveles de monoglicéridos que causan problemas de procesamiento, entre ellos la formación de emulsiones y en el biodiésel problemas a baja temperatura como el alto punto de niebla.
- Purificación de éster de metilo. Considerando que se trabaja una reacción homogénea, en esta etapa se elimina al catalizador, el exceso de metanol y glicerol. Inicialmente se separan el glicerol junto con el metanol. La presencia de glicerol causa problemas en el motor diésel, por eso debe separarse. Y el catalizador se elimina con un solvente de lavado, generalmente agua; por razones ambientales, la mezcla ácido (o álcali) – solvente de lavado debe neutralizarse.

- Purificación de glicerol. El metanol se recupera y se recicla hacia el proceso de transesterificación. Otras impurezas, tales como parte de catalizador (proceso homogéneo), sebo y éster de metilo remanente, continúan en el glicerol y se deben eliminar para producir un glicerol de más alto grado de pureza.

Ahora nos referiremos a la transformación química para producir el biodiésel, esto es, la transesterificación.

Reacción de transesterificación

En la figura 8 se presenta la reacción de transesterificación. De acuerdo con la estequiometría por cada mol de triglicéridos, se requieren 3 moles de alcohol (metanol); recuérdese que la estequiometría de la reacción es independiente del catalizador (homogéneo o heterogéneo) y de la temperatura ($> 60\text{ }^{\circ}\text{C}$). Los productos buscados son los metil ésteres de ácidos grasos (FAMES) que constituyen el biodiésel, y glicerina (o glicerol) como subproducto. Si se tienen ácidos grasos libres también pueden reaccionar de acuerdo con la figura 9.

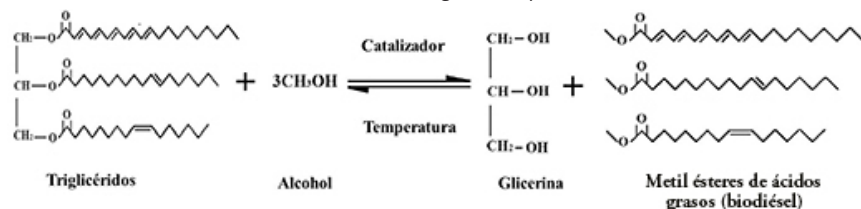
De una forma general, se presenta a continuación una descripción de los tipos de catalizadores empleados para la producción de biodiésel.

Catalizadores para la producción de biodiésel

Catalizadores homogéneos

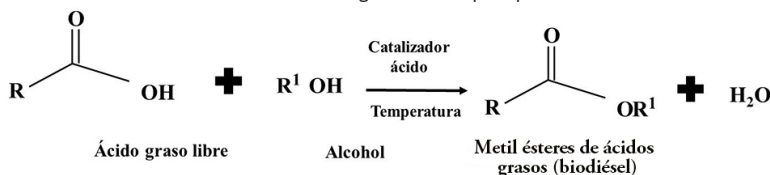
Los catalizadores homogéneos utilizados para la producción de biodiésel incluyen catalizadores ácidos: H_2SO_4 , HNO_3 o básicos: sosa o potasa, en solución acuosa concentrada. Todos ellos se eligieron por su relativamente bajo costo. Otro catalizador muy utilizado a nivel laboratorio es el metóxido de

FIGURA 8. Reacción de transesterificación de los triglicéridos para la obtención de biodiésel.



Fuente: Este esquema de reacción se tomó como ejemplo del trabajo de Kumar *et al.* (2019).

FIGURA 9. Reacción de esterificación de ácidos grasos libres para producir biodiésel.



Fuente: Elaboración de los autores.

sodio; pero, su costo es muy elevado y no se utiliza a nivel industrial. Los catalizadores homogéneos tienen desventajas, entre ellas:

- Algunos catalizadores son sensibles a la presencia de ácidos grasos libres.
- El catalizador no se separa fácilmente del producto.
- Entonces el catalizador no puede reusarse, considerando que es o un ácido o una base deben realizarse neutralizaciones y/o lavados sucesivos para removerlos del biodiésel crudo, se usa generalmente agua.
- El excesivo uso de agua hace el proceso económicamente más caro y además antiecológico.
- Aunque a veces se evada, es un requisito el tratar al agua. Esto aumenta nuevamente los costos.
- Además, en el caso del uso de sosa se puede presentar una saponificación extensa
-

En cambio, el uso de un catalizador heterogéneo tiene las siguientes ventajas:

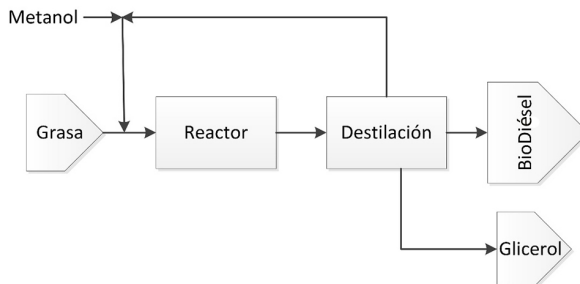
- El catalizador puede utilizarse en un reactor de lecho fijo o ser recuperado por filtración o decantación.
- Se elimina la necesidad de procesos de lavado y neutralización.
- La pureza de los FAAEs (*fatty acid alkil esters*) producidos alcanza fácilmente las requeridas en las normas (> 96.5 %).
- También se reduce la producción de agua contaminada y con ello la necesidad de los procesos de tratamiento de agua reduciendo entonces los costos económicos y ecológicos.
- La presencia de ácidos grasos libres no afecta el desempeño del catalizador.

Todos estos puntos nos llevan a que el proceso que utiliza catalizadores heterogéneos podría ser económicamente más barato, aunque se utilice una mayor temperatura. El esquema de producción del biodiésel con un catalizador heterogéneo, idealmente se reduciría entonces al esquema de bloques en la figura 10.

Catalizadores heterogéneos ácidos

De acuerdo con las investigaciones realizadas sobre la reacción y mecanismos de la transesterificación se han identificado dos tipos diferentes de catalizadores heterogéneos: ácidos y básicos. La catálisis heterogénea ácida puede realizar simultáneamente la esterificación de ácidos grasos libres (FFA: *free fatty acids*) y de los triglicéridos de ácidos grasos. El mecanismo de reacción es similar al del proceso catalizado homogéneamente (Bonelli *et al.*, 2007). La reacción implica un ataque nucleofílico del ácido carboxílico adsorbido con el

FIGURA 10. Diagrama de bloques del proceso de producción de biodiésel cuando se utiliza un catalizador heterogéneo.



Fuente: Elaboración de los autores.

alcohol libre. La formación de un intermediario más electrofílico también se produce con ácidos de Lewis superficiales. El paso determinante de la rapidez de reacción depende de la fuerza del ácido. Pero, si la fuerza de los sitios ácidos es demasiado alta, la desorción del éster se reduce (Lotero *et al.*, 2006).

Se han realizado muchos estudios sobre la esterificación con catalizadores ácidos heterogéneos y resinas ácidas. Se ha probado la actividad de varios catalizadores ácidos homogéneos o heterogéneos en la transesterificación de triacetina a 60 °C. Se observó el orden de actividad siguiente: H_2SO_4 > Amberlyst-15 (resina ácida) > zirconia sulfatada > Nafión NR-50 (alquenos perfluorados en resina modificada con ácido sulfónico) > zirconia > ácido fosfórico soportado > zeolita B (López *et al.*, 2005). Estos resultados confirman que la fuerza del sitio ácido es una variable importante. Además de la Amberlyst 15, Amberlyst BD20 y Nafión NR-50 (De Rezende 2008); Nafión SAC-13 (Mo *et al.*, 2008); e incluso se ha reportado un proceso de demostración industrial; pero, debido a la baja actividad de los catalizadores heterogéneos ácidos se debe trabajar a temperaturas mayores a 170 °C; esto reduce la utilidad de las resinas de intercambio iónico y obliga a la búsqueda de mejores catalizadores.

Catalizadores heterogéneos básicos

Los catalizadores básicos heterogéneos presentan las ventajas enumeradas por operar en fase heterogénea. Pero además se piensa que los catalizadores heterogéneos básicos tienen un futuro más promisorio porque se consideran más activos que los catalizadores ácidos y esto permitiría un menor tamaño del equipo de proceso (Zhang *et al.*, 2010); todo lo cual conduce a una disminución de los costos y del impacto ambiental del proceso. El estudio de diferentes materiales con características básicas que se ha realizado es muy amplio y en la tabla 4 se enlistan los catalizadores y su clasificación por grupos.

Resinas de intercambio iónico. Presentan el problema de la estabilidad a temperaturas mayores a 70 °C, por lo que a menos que se consiga una mejora en la actividad, su aplicación industrial parece limitada.

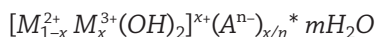
TABLA 4. Catalizadores heterogéneos básicos empleados en la producción de biodiésel.

Tipo de catalizador	Ejemplos
Resinas de intercambio iónico.	Amberlyst A 26, A 27
Óxidos de metales alcalinos.	K ₂ O (<i>producido por el desperdicio de la quema de cultivos</i>) CaO, SrO, BaO
Carbonatos y bicarbonatos de metales alcalinos.	Na ₂ CO ₃ , NaHCO ₃ , K ₂ CO ₃ , KHCO ₃ CaCO ₃
Salas de metales alcalinos y ácidos carboxílicos.	Ca-laurato
Hidróxidos de metales alcalinos.	Ba(OH) ₂
Óxidos y carbonatos de metales de transición.	Fe ₂ O ₃ (+ Al ₂ O ₃), Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , FeOOH, NiO, Ni ₂ O ₃ , NiCO ₃ , Ni(OH) ₂ Al ₂ O ₃
Salas de metales de transición y ácidos grasos.	Zn- y Mn-palmitatos y estearatos
Hidrotalcitas.	Li-Al, Zn-Mg-Al

Fuente: Elaboración de los autores.

Óxidos y carbonatos de metales alcalinos. Presentan una alta actividad, similar a los hidróxidos utilizados en fase homogénea (sosa o potasa). No obstante, los óxidos y carbonatos tienen problemas como: sensibilidad a la presencia de ácidos grasos libres, baja estabilidad en presencia de agua y con ella la posible lixiviación de los componentes. Evitar el agua en este proceso es difícil; así que la búsqueda de catalizadores heterogéneos básicos continúa.

Hidrotalcitas. Quizá, uno de los tipos de catalizadores más prometedores para la producción de biodiésel son las hidrotalcitas, cuya fórmula general es:



Donde M^{2+} and M^{3+} son cationes metálicos y A^{n-} un anión de compensación de carga por ejemplo CO₃²⁻, NO₃⁻, etcétera.

Una de las ventajas de las hidrotalcitas es la facilidad para sintetizarlas y agregar distintos cationes metálicos con carga 2⁺ o 3⁺, permitiendo obtener compuestos con prácticamente cualquier composición que uno desee (Cavani *et al.*, 1991). También es posible usar los productos calcinados de las hidrotalcitas. Estos productos son óxidos metálicos que tienen una alta área superficial, fuerte basicidad, estabilidad térmica y no se ven afectados por la presencia de agua (Serio *et al.*, 2008; Coelho *et al.*, 2017; Hájek *et al.*, 2015; Deng *et al.*, 2011; Trakarnpruk y Porntangjitlikit, 2008). Es relativamente fácil producir hidrotalcitas ternarias. Esto permite cambiar las propiedades catalíticas del material sustituyendo al Mg por otro metal con carga 2⁺. Sobre la actividad de hidrotal-

citats ternarias en la transesterificaci3n se han reportado varios trabajos, ver: Cabrera *et al.* (2017), Fan *et al.* (2016) y Hájek *et al.* (2017) que usaron los productos de calcinaci3n de hidrotalcitas ternarias con Zn, Ca y Fe, respectivamente, obteniendo buenos resultados en la actividad de transesterificaci3n.

Así que, en la producci3n de biodiésel, la catálisis presenta soluciones en los temas ecol3gicos pues reduce la cantidad de agua requerida, evita la contaminaci3n de esta y la necesidad de un tratamiento de limpieza. Reduciendo así la complejidad del proceso y los costos. Adicionalmente, el uso de catalizador permite cambiar a un proceso continuo más fácilmente.

IV. Diésel verde

¿Por qué se habla de biodiésel y diésel verde? Como ya se mencion3 el biodiésel est3 constituido por metil-esteres de ácidos grasos (FAMES). Pero, la presencia de oxígeno en estos compuestos y en el biodiésel refinado tiene las siguientes desventajas:

- Baja estabilidad química, no se puede almacenar mucho tiempo.
- Un poder calorífico menor al diésel.
- Resistencia al flujo causada por alta viscosidad en especial a bajas temperaturas.

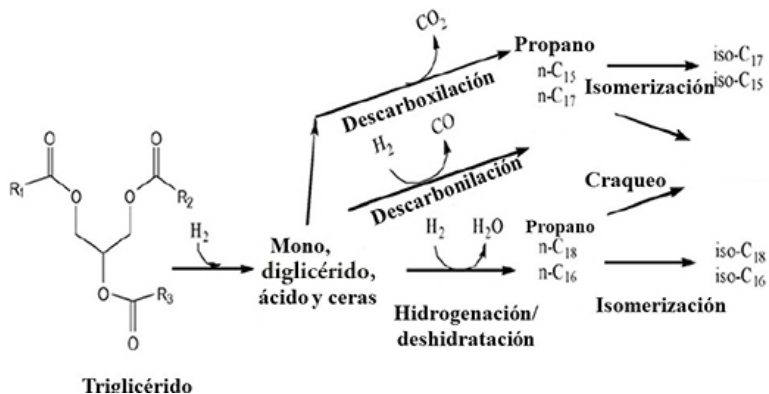
Comercialmente estos problemas se evitan al máximo utilizando mezclas petrodiésel-biodiésel. En cambio, el diésel verde tiene una mayor semejanza química con el diésel convencional, porque est3 formado por cadenas alifáticas (parafinas) con un número de carbonos entre 14-25, dependiendo del aceite vegetal de origen. El diésel verde es totalmente compatible con el petrodiésel y su uso en el motor diésel no requiere ninguna modificaci3n. Y, debido a que el diésel verde tiene un número de cetano alto se puede utilizar para mejorar al diésel f3sil. Por su similitud química con el petrodiésel cumple también con las normas del petrodiésel (tabla 3).

Lo primero que se tiene que destacar es que la producci3n de diésel verde solo se presenta en presencia de catalizador. Para convertir triglicéridos o ácidos grasos en un compuesto alifático se debe eliminar el oxígeno, lo cual requiere necesariamente de hidrógeno para formar agua y convertir el carbono terminal de ácido carboxílico (COOH) al grupo $-CH_3$. Entonces estamos hablando de una hidrodeshidrogenaci3n (HDO, eliminaci3n de oxígeno en presencia de hidrógeno). La HDO es una reacci3n incluida en el hidrotratamiento (HDT) proceso ampliamente utilizado en la limpieza de petrodiésel. En el procesamiento de cortes de crudo, si se utiliza el HDT es posible eliminar simultáneamente heteroátomos de: azufre, nitr3geno, oxígeno y metales. El HDT de cortes de petróleo se ha estudiado desde alrededor de 1930. Entonces, la tecnología del HDT puede utilizarse para la HDO de aceites vegetales o animales. Pero, existen ciertas diferencias respecto a los contenidos de

heteroátomos entre aceites y petróleo. Una alimentación típica de crudo fósil contiene en promedio 94% en peso de carbón, hasta 1.8% de S y 0.1% de oxígeno y 0.1% de nitrógeno. En cambio, la alimentación a partir de aceites vegetales puede contener hasta un 50% de oxígeno (Yang *et al.*, 2008).

Para eliminar al oxígeno, en realidad ocurren varios tipos de reacciones. El esquema de la figura 11 presenta las posibles reacciones de manera simplificada. En la HDO se tienen hidrogenación, ruptura de los triglicéridos, descarboxilación, descarbonilación y desoxigenación. En la HDO, el primer paso es de hidrogenación, que causa la separación de los ácidos grasos del triglicérido. Posteriormente, los ácidos grasos sufren un proceso de descarboxilación, descarbonilación y desoxigenación, liberando CO_2 , CO y H_2O , respectivamente. Además del propano, el resultado son parafinas con el mismo número de carbonos que el ácido graso original (reacción de descarbonilación) o con el número de carbonos menos uno (descarboxilación). A veces ocurren isomerizaciones, pero los productos tienen estructuras químicas iguales a los presentes en el petrodiesel, porque sigue predominando la cadena alifática larga.

FIGURA 11. Obtención de hidrocarburos alifáticos para combustibles a partir de aceite vegetal, empleando catalizador sólido $\text{NiMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$ sulfurado.



Fuente: Esquema de reacción adaptado de Huber *et al.* (2007).

En la tabla 5 se presentan algunas investigaciones catalíticas sobre el procesamiento de diversos aceites para la obtención de diésel verde. Como se puede observar los catalizadores utilizados en la reacción son de dos clases: catalizadores metálicos, con actividad en hidrogenación, y catalizadores sulfurados NiMo o CoMo . El uso de estos últimos no es sorprendente porque los catalizadores sulfurados son los utilizados en los procesos de HDT del petróleo. Por esta razón este tipo de catalizadores ya ha sido bastante estudiado y se conocen los procedimientos adecuados de preparación. Como desventaja se tiene que los catalizadores sulfurados posiblemente adicionan azufre al diésel verde resultante.

TABLA 5. Tipos de catalizadores empleados en la producción de diésel verde.

Tipo de catalizador	Ejemplos	Soportes	Alimentación	Condiciones de operación (°C, MPa), conversión alcanzada (%)	Referencia
Sulfuros	CoMo	Al ₂ O ₃ , SiO ₂ -Al ₂ O ₃	Aceite de canola	325-400, 3.10, 99%	Afshar y Kaliaguine (2018)
	NiMo	Al ₂ O ₃	Aceite de girasol	310, 40, rendimiento 0.4	Liu C. <i>et al.</i> (2013)
Metales nobles	Pt, Pd	SAPO 11		375-380, Reactor continuo	Srifa <i>et al.</i> (2015)
Metales de transición	Ni	Al ₂ O ₃		375-380	Kordulis <i>et al.</i> (2016)
	Co	Materiales mesoporosos			Srifa <i>et al.</i> (2015)

Fuente: Elaboración de los autores.

Por otro lado, como se observa en la figura 11, el esquema de reacción incluye varias hidrogenaciones, por lo cual los catalizadores de hidrogenación son útiles en este proceso. Se han utilizado metales reducidos como Pt, Pd, Ni y Co. Estos tienen, también, cierta actividad de ruptura de enlaces.

Como conclusión se prevé que por sus propiedades el diésel verde se aprovechará fácilmente como complemento de la producción de diésel y el único camino para producirlo es utilizando catalizadores.

V. Combustible alternativo para aviación: bioturbosina

La turbosina, *jet fuel* en inglés, se refiere al combustible cuyas propiedades como: contenido energético, viscosidad, densidad y composición química son aptas para ser empleados en aviones con motores de turbina de gas. La turbosina es una mezcla de hidrocarburos con una distribución en el número de carbonos de C6-C16, entonces, corresponde a las temperaturas de destilación en el intervalo de 150 °C a 275 °C; por lo que compete al queroseno. La turbosina está conformada por 20% de parafinas, 40% de isoparafinas, 20% de naftaleno y 20% aromáticos (Gutiérrez-Antonio *et al.*, 2017). Dadas las cuestiones de seguridad este combustible debe cumplir con las propiedades mencionadas en la tabla 6, existen dos estándares operacionales para Jet A (usada en EU norma principal ASTM D1655) y Jet A-1 (empleada alrededor del mundo).

En el mundo, el consumo de turbosina está entre 1.5-1.7 billones de barriles por año (Wang y Tao, 2016). Por otra parte, el sector de aviación contribuye con el 2%-6% del total de las emisiones antropogénicas de CO₂ y el 10% del consumo de combustibles totales (Chiaramonti *et al.*, 2014; Wang y Tao,

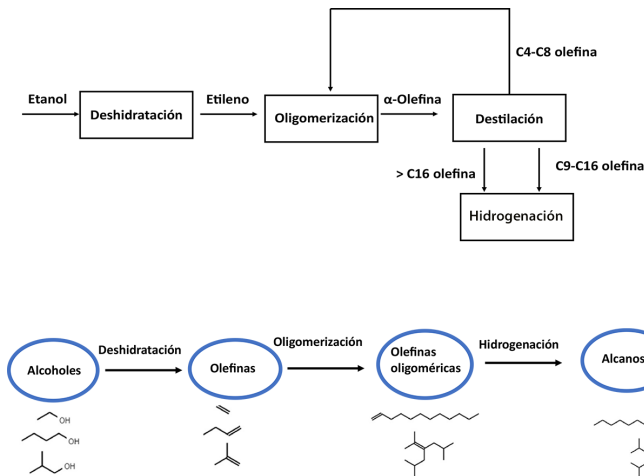
TABLA 6. Propiedades físicas de los combustibles para turbina de avión.

Propiedades físicas	Norma	Jet A-1	Jet A
Punto de inflamabilidad (°C)	ASTM D2382	42.0	51.1
Temperatura de autoignición (°C)		210	210
Punto de congelación (°C)		-47	-40
Densidad a 15 °C (kg/L)	ASTM D1655	0.775-0.840	0.775-0.840
Viscosidad	ASTM D1655	8 mm ² /s	
Flash point	ASTM D93	32	
Energía específica (MJ/kg)		43.2	43.0
Densidad energética (MJ/L)		34.7	35.3
Cantidad máxima de agua	ASTM D7566	75 ppm	
Numero ácido total (KOH 1M)	ASTM D1655	0.1 mg KOH/g	

Fuente: <https://bioresources.cnr.ncsu.edu/resources/chemical-composition-and-fuel-properties-of-alternative-jet-fuels/> consultada el 02/06/2020, 16:03.

2016). Las proyecciones actuales indican que en 20 años aumentará al doble el tráfico aéreo lo que traerá como consecuencia que la demanda de combustible y emisiones se duplique (Gutiérrez-Antonio *et al.*, 2017). De esta forma, la International Air Transport Association (IATA) estableció el objetivo de lograr un crecimiento neutral de carbono después del 2020 y reducir las emisiones en un 50% para el año 2050 (referenciado al 2005); para cumplir con este objetivo se prevé utilizar el mejoramiento tecnológico, pero sobre todo operacional adoptando la turbosina renovable (RJF: *renewable jet fuel*) (De Jong *et al.*, 2017). El compromiso de la IATA ha sido un aliciente importante en el desarrollo y aplicación de este combustible. La bioturbosina producida a partir de biomasa permitirá la reducción de las emisiones de CO₂. El RJF, turbosina renovable, bioturbosina, turbosina verde, queroseno parafínico sintético (SPK) o bio-queroseno, está constituido por hidrocarburos casi idénticos a la turbosina convencional. Este tipo de combustible siempre requiere del uso de catalizador en su producción. Existen diferentes rutas tecnológicas para producir RJF a partir de biomasa, como los que se pueden observar en la figura 12, entre ellos están: el hidropocesamiento de esteres de ácidos grasos, Fischer-Tropsch, licuefacción hidrotérmica, pirólisis, transformación de alcohol a turbosina y la transformación directa de azúcares a hidrocarburos (Wang y Tao, 2016; De Jong *et al.*, 2017). La aplicación de los diferentes tipos de procesos y tecnologías puede variar en función del tipo de materia prima. Por ejemplo, en el hidrotratamiento, grasas y aceites vegetales pueden ser convertidos a bioturbosina a través de las reacciones de desoxigenación, isomerización/hidrocrackeo, donde siempre se utilizan catalizadores. La materia sólida orgánica, como biomasa lignocelulósica, puede asimismo ser convertida a gases, alcoholes o biocrudo y, después, estos productos mediante proceso bioquímicos y termoquímicos pueden ser convertidos a bioturbosina (Wang y Tao, 2016).

FIGURA 12. Producción de bio-turbosina a partir de alcohol.



Fuente: Adaptado de A) Wang y Tao (2016); B) Díaz-Pérez y Serrano-Ruiz 2020.

Transformación de alcoholes a bioturbosina (ATJ alcohol to jet)

El proceso en general involucra la deshidratación de alcoholes (etanol, butanol o isobutanol), oligomerización e hidrogenación para lograr producir hidrocarburos en el rango de la turbosina (figura 12). Como ya se ha visto, la obtención del alcohol se puede producir vía hidrólisis-fermentación de material lignocelulósico y almidón. Como se observa en la figura 12, se presenta el proceso de producción de hidrocarburos para turbosina a partir del alcohol como etanol (figura 12A), del isobutanol y butanol (12B), en ambos casos las rutas son similares.

Con el compromiso expresado por la IATA, se han registrado (Gutiérrez-Antonio *et al.*, 2017) experiencias exitosas de un vuelo con jets A-10 y F/A-18 Hornet fighter (US Navy) en los años 2012 y 2014 con RJF que se produjo en el proceso ATJ. Díaz-Pérez y Serrano Ruiz (2020) describen la empresa conjunta entre Gevo y BioChemtex, para convertir un bioalcohol, isobutanol, a bioturbosina. Gevo también está desarrollando un proyecto para incrementar la capacidad de una planta a 10,000,000 galones/año, para la distribución de RJF en Francia y gran parte de Europa.

Catalizadores en el proceso de producción de alcohol a turbosina

Con referencia a la figura 12, la reacción de deshidratación puede realizarse empleando catalizadores ácidos como sílica-alumina, sílica-aluminofosfatos, zeolitas y hetero poliacidos. Dentro de esos catalizadores, el caso más prometededor ha sido con zeolita 0.5% La-2%P HZSM-5 que se reportó alcanza 100% de conversión, una alta selectividad a etileno con una velocidad espacial 1 h^{-1} , a 250°C (Zhang *et al.*, 2010; Wang y Tao, 2016). Respecto a la deshidratación

de otros alcoholes se ha reportado la conversión de isobutanol a isobutileno (2-metilpropeno), con catalizador alúmina, siendo la mejor condición a 325 °C, 0-60 psig, LHSV = 5 h⁻¹ con 15% de agua (Taylor *et al.* 2010).

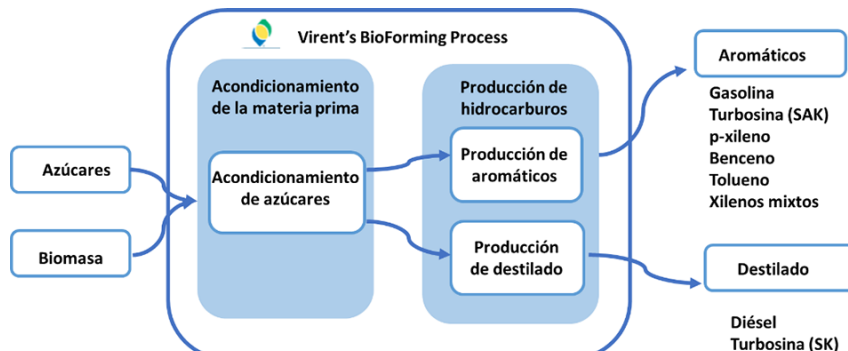
Con los hidrocarburos olefinicos y mediante reacciones de oligomerización puede obtenerse la bioturbosina. La oligomerización podría ocurrir sobre sitios ácidos y entonces los catalizadores propuestos son: resinas ácidas sulfónicas, zeolitas ácidas o sólidos ácidos fosfóricos bajo condiciones de temperatura de 100-300 °C y de 0-70 bares. Wang y Tao (2016) reportaron catalizadores tipo Ziegler Natta (ZN) y fosfuro de cromo y zeolitas. Para catalizadores ZN, Díaz-Pérez y Serrano Ruiz (2020) reportan el uso de una sola etapa y el proceso INEOS (dos etapas) para producir oligómeros de etileno. Por su parte, Shell desarrolló un proceso con catalizadores homogéneos basados en Ni-P. Peters y Taylor (2011) reportaron la obtención de hidrocarburos olefinicos C8-C16 a partir de alcoholes C2-C6, principalmente isobutanol, con catalizadores (γ -alúmina, β zeolita, y resinas ácidas sulfónicas) a temperaturas de 250-350 °C (0-7 bares). Según Gutiérrez-Antonio *et al.* (2017), los productos exceden los requerimientos D7566-10a. También se ha empleado la resina Amberlyst como catalizador para la producción de olefinas C8-C16 (C12 al 70%) a partir de la oligomerización de isobuteno (Díaz-Pérez y Serrano-Ruiz, 2020).

Trasformación de azúcares en turbosina

Por otro lado, la transformación directa de los azúcares o carbohidratos a bioturbosina y diésel, también se ha estudiado. Wang y Tao (2016) describen el proceso Virent BioForming (figura 13), con el que se convierte biomasa a una mezcla de hidrocarburos de alto contenido energético. La biomasa es pretratada y separada a celulosa, hemicelulosa y lignina. Esta última se utiliza para la producción de calor. A partir de la celulosa y hemicelulosa se obtienen azúcares C5-C6 mediante enzimas e hidrólisis ácidas. Con la hidrogenación de los carbohidratos, estos son transformados a alcoholes y a compuestos oxigenados de cadena corta (hidrogenólisis). Después, dichos productos reaccionan con agua mediante un catalizador heterogéneo a temperaturas de 450-475 K y presiones de 10-90 bares, El proceso es conocido como reformado en fase acuosa (APR en inglés); en este proceso, las reacciones son: reformado para producción de hidrógeno (usado en el mismo proceso); deshidrogenación de alcoholes/hidrogenación de carbonilos; desoxigenación; hidrogenólisis y ciclación. Otros productos son dióxido de carbono, alcoholes, cetonas, aldehídos, alcanos, ácidos orgánicos, furanos e hidrocarburos ligeros C1-C4, utilizados para generar más calor.

Wang y Tao (2016) describen algunas rutas con potencial para producir hidrocarburos en el rango de turbosina usando los productos oxigenados del proceso APR. Por ejemplo, empleando catalizador zeolita ZSM-5 para mejorar la condensación ácida de hidrocarburos oxigenados convirtiéndolos a alcanos, isoalcanos y aromáticos. Posteriormente, mediante reacciones de deshidratación de oxigenados a alcanos, oligomerización de alquenos a alquenos pe-

FIGURA 13. Producción de hidrocarburos para combustibles a partir de biomasa y azúcares.



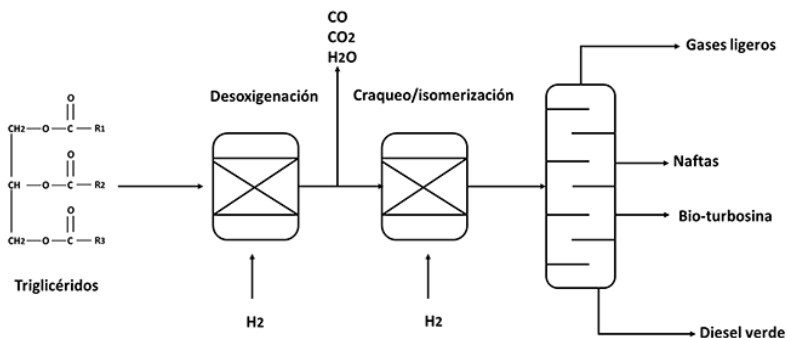
Fuente: Adaptado de la página web www.virent.com/technology/bioforming/

sados, craqueo, ciclación y deshidrogenación de alquenos pesados a aromáticos, isomerización e hidrogenación para la formación de alcanos. Finalmente, el producto es destilado y mezclado con turbosina. Otro ejemplo es la investigación de Kunkes *et al.* (2008) en un sistema de reactores en cascada; se reportó la conversión de carbohidratos a diferentes hidrocarburos (por ejemplo, bioturbosina). En el primer reactor, mediante catalizador Pt-Re/C, los azúcares son desoxigenados a 200 °C obteniendo productos como cetonas, alcoholes y heterocíclicos. Posteriormente, algunos de los productos, como las cetonas fueron mejoradas para generar productos de C8-C12 para bioturbosina. También se han empleado catalizadores como Ru/Al₂O₃ (hidrogenación) y Pt/SiO₂-Al₂O₃ (hidrodesoxigenación) en azúcares C5, obtenidos de material lignocelulósico, para producir combustibles como diésel y bioturbosina (Olca *et al.* 2013).

Transformación de aceites a bioturbosina (OTJ oil to jet fuel)

Los aceites vegetales o grasas animales también pueden utilizarse para generar bioturbosina. Los triglicéridos están conformados por ácidos grasos que contienen un número de carbonos desde 14 hasta 18, insaturados o saturados, así que una reacción clave es la ruptura de los enlaces. De acuerdo con Gutiérrez-Antonio *et al.* (2017), la bioturbosina se genera a partir de reacciones de hidrodesoxigenación, hidroisomerización e hidrocrqueo. Como se explica en la figura 14, primero los triglicéridos son transformados empleando altas presiones y temperaturas en presencia de hidrógeno y un catalizador sólido a hidrocarburos de cadena lineal larga —ver producción de diésel verde en este artículo—. Como subproductos se obtienen agua, CO y CO₂ por las reacciones de descarboxilación y descarbonilación. Como segunda etapa, los alcanos lineales son empleados para reacciones de craqueo e isomerización, produciendo cadenas en el rango C8 a C16. También se producen reacciones de isomerización que mejoran el producto. Otros productos son gases ligeros y naftas.

FIGURA 14. Proceso para obtención de bioturbosina a partir de triglicéridos.



Fuente: Adaptado del trabajo de Gutiérrez-Antonio *et al.* (2017).

Liu, G. *et al.* (2013) describen la experiencia de Syntroleum quien registró su proceso Bio-Synfining™, donde se produce RJF a partir de ácidos grasos y triglicéridos de grasas animales, aceite vegetal y algas. Después de la desoxigenación, las n-parafinas son hidrocraqueadas a parafinas ramificadas cortas. Idealmente, el producto está conformado por queroseno y naftas (principalmente n-parafinas). La planta de demostración de Bio-Synfining produjo 600 galones SPK (RJF) en el primer semestre del 2008 para la fuerza armada aérea de los EUA. También, los mismos autores, reportaron que Honeywell-UOP produjo bioturbosina a partir de aceite de palma, soya, camelina, jatropha y aceite de algas mediante el proceso de Ecofining™ SPK. Esta turbosina verde fue usada en mezclas del 50% en varios vuelos de aerolíneas comerciales en EUA. Chiamonti *et al.* (2014) reportaron que en mayo del 2012 varias aerolíneas realizaron vuelos con bioturbosina proveída por compañías como NESTE, SkyNRG, Solazyme y ASA.

Existen diferentes catalizadores para la producción de bioturbosina que usan aceites vegetales. Se debe señalar que en este proceso hay dos etapas basadas en reacciones químicas diferentes: (hidro)desoxigenación y ruptura/isomerización con diferentes tipos de catalizadores cada una. Algunas veces se ha intentado utilizar la temperatura para facilitar la ruptura. Investigaciones recientes se centran en la producción en una sola etapa con catalizadores capaces de llevar a cabo los dos tipos de reacciones.

Catalizadores para la transformación de aceites a bioturbosina (OTJ Oil To jet fuel)

Respecto a la desoxigenación, Sinha *et al.* (2014) usaron reactores de micro canales y monolíticos recubiertos con catalizador Ni-Mo/ γ -Al₂O₃ preparados por sol-gel para el hidroprocesamiento de aceite de jatropha. Ambos tipos de reactores presentaron alta selectividad a queroseno (6-20 veces) respecto a un reactor convencional, reactor de lecho de goteo. Liu *et al.* (2015) emplearon catalizadores Ni/SAPO-11, Ni₂P/SAPO-11 y Ni/MCM-41 para hidrodesoxigenación de aceite de

castor en un micro reactor de cama fija con flujo continuo a 300 °C, 3 MPa y LHSV de 2h⁻¹ y un flujo de H₂ de 160 mL/min. En esta experiencia fueron mayores los rendimientos molares de C17-C18 con Ni/SAPO-11. Además, dichos autores sintetizaron Ni/MCM-41-APTES (7.5 wt. %)-USY, donde APTE es (3 aminopropil)-trimetoxisilano, permitiendo un rendimiento del 80.3% para C8-C15.

Los intentos de crear procesos con una etapa utilizan el concepto de realizar la oxigenación con una fase activa y la reacción de rompimiento con el soporte del catalizador. Por ejemplo, Cheng *et al.* (2014) emplearon dos zeolitas HY y HZSM-5 como soporte de Ni y Mo para la conversión del aceite de soya. Se observó que el uso Ni-Mo/HY incrementó la selectividad a alcanos en el rango de bioturbosina y tuvo un decremento en los aromáticos. El rendimiento aumentó a 49.1% cuando la temperatura se elevó de 330 a 390 °C. Además, el aumento de la temperatura hasta 410 °C propició el incremento de productos aromáticos (de 18.7% a 30%) disminuyendo la calidad de la bioturbosina. Por su parte, Verma *et al.* (2015) produjeron una mezcla de bioturbosina (40%), diésel (40%) e hidrocarburos ligeros del rango de la gasolina (20%) a partir del hidroprocesamiento del aceite de jatropha, con un rendimiento del 84%. Para esto, emplearon catalizadores NiMo y NiW soportados en mesoporos de SAPO-11 a las condiciones de 60-80 bar, 375-450 °C y 1 h⁻¹ en un reactor de cama fija con una reducción del consumo de hidrógeno.

VI. Ventajas de las microalgas en la producción de biocombustibles

Aunque los avances hasta aquí presentados son importantes, también se han realizado importantes progresos en los insumos que se utilizan para la producción de biocombustibles, en este punto destaca el uso de las microalgas.

En la producción de biocombustibles se ha llegado a la conclusión de que el mayor costo es la producción de los insumos. Por ejemplo, se estima que hasta un 85% del costo del biodiésel corresponde a la producción del aceite vegetal o grasa de la alimentación. Entonces existe una gran presión para una disminución en el costo de las materias primas, así como en los costos de proceso. Los biocombustibles de tercera generación utilizan microalgas como fuente de biomasa. Se han descrito a las microalgas como un conjunto heterogéneo de microorganismos fotosintéticos unicelulares procariontes (cianobacterias) y eucariontes. Se clasifican para fines biotecnológicos por el tipo de pigmentación, morfología y estructura celular (Garibay *et al.*, 2009) siendo las más estudiadas las algas verdes y las diatomeas. Las ventajas de las microalgas son las siguientes:

- Pueden cultivarse en estanques abiertos o sistemas cerrados (figura 15), se puede pensar que no tienen demanda de tierras arables.
- Son relativamente fáciles de cultivarse, con muy poca o ninguna atención, así es posible cultivar microalgas en agua salada o agua residual.

En procesos de tratamiento de agua, son un subproducto que se ha probado que puede producir biocrudo (Nava Bravo *et al.*, 2019).

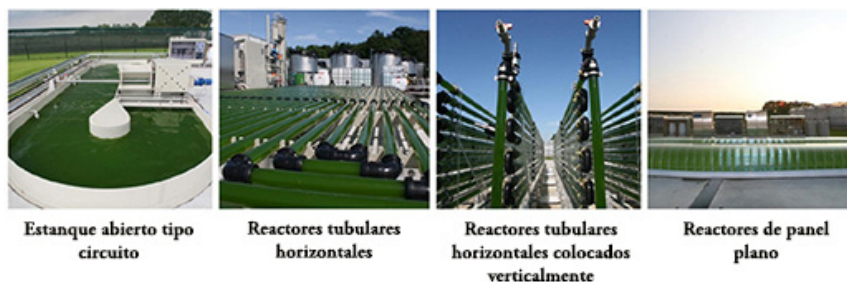
- El nivel de reproducción y crecimiento es muy alto. Se estima que la masa de microalgas en un cultivo se dobla cada 24 h.
- Con lo anterior, las microalgas se pueden cosechar más de una vez por año.
- Si se utiliza el agua de cultivo adecuada, son una fuente relativamente barata de nutrientes incluso para el ser humano.
- Se tiene un potencial de producción hasta de 100 veces mayor que el rendimiento de las semillas por kilogramo de masa y el rendimiento de aceite se estima de 30-300 veces respecto a las semillas si se comparan por área de producción.
- En las microalgas, los contenidos de lípidos pueden encontrarse entre 40-80% en peso en base seca y es posible ajustar el contenido de lípidos en las microalgas cambiando las condiciones de cultivo.

Recordando que el CO₂, la luz solar y el agua son los insumos principales para el cultivo de microalgas. Estas últimas juegan un papel principal en el mantenimiento de sistema ecológico terrestre y tienen un papel importante en el control de la polución ambiental y renovación del oxígeno atmosférico.

Entre otras, las microalgas se han empleado en situaciones como:

- La remoción de CO₂ de instalaciones industriales (Wang *et al.*, 2008).
- No se requiere CO₂ de una gran pureza para cultivar microalgas (Brennan y Owende, 2010).
- El tratamiento de aguas. De hecho, los contaminantes del agua usuales como NH₄⁺, NO₃⁻ y PO₄³⁻ pueden ser utilizados eficazmente como nutrientes para el crecimiento de las microalgas.
- Los compuestos de las microalgas, como son carbohidratos, lípidos y proteínas pueden ser empleadas para producir etanol, biodiésel, diésel verde bioturbosina, metano, o simplemente quemar la biomasa para la cogeneración de energía (electricidad y calor).

FIGURA 15. Sistemas de cultivos abiertos o cerrados para microalgas.



Fuente: Fotografías publicadas en la web.

Adicionalmente, se debe recordar que las microalgas es un grupo relativamente poco estudiado así que es muy posible que sean la fuente de algunos lípidos poco comunes u otro tipo de insumos de química fina.

Producción de biodiésel y diésel verde a partir de microalgas

Todo lo discutido anteriormente sobre los temas de biodiésel y diésel verde se puede aplicar en el caso de la obtención de aceite a partir de las microalgas. Es decir, una vez cosechada la microalga se puede extraer aceite y los triglicéridos, y estos se pueden procesar para obtener biodiésel o diésel verde. Durante el procesamiento se pueden utilizar los mismos tipos de catalizadores ya descritos en las secciones sobre biodiésel y diésel verde para su producción, pues que la naturaleza de los triglicéridos es la misma.

El método convencional para la producción de biodiésel a partir de microalgas implica varias etapas; cultivo de microalgas, cosechado (centrifugación, sedimentación, etc.), secado, extracción de aceite, purificación (desgomado, desfosforización, deshidratación, etc.) y esterificación/transesterificación. Por el momento, estas etapas constituyen más del 70% del costo total de producción de biodiésel. En la actualidad se está investigando bastante sobre el cultivo de las microalgas y a veces es muy difícil conseguir la cantidad suficiente de microalgas para extraer el aceite.

En su constitución las microalgas tienen una amplia gama de compuestos que pueden clasificarse como lípidos, incluyendo lípidos polares, lípidos neutros, ésteres de cera, esteroides y compuestos como carotenoides, terpenos, tocoferoles, quininas y derivados de pirrol como clorofilas. Los lípidos polares participan en la estructura celular y contienen principalmente una gran cantidad de ácidos grasos insaturados (PUFAs: *poly-unsaturated fatty acids*). Los lípidos polares también pueden comportarse como intermediarios importantes en las vías de señalización celular (por ejemplo, esfingolípidos, lípidos de inositol, pro-conductos oxidativos, entre otros, y contribuir a reaccionar a los cambios en los parámetros ambientales. De todos esos biocompuestos nosotros estamos interesados en los lípidos de almacenamiento que son principalmente triglicéridos (TAG), con un alto contenido de ácidos grasos (Fas: *fatty acids*). En su periodo de vida, la mayoría de las microalgas acumulan muy pocos TAGs durante el crecimiento exponencial y la principal cantidad de TAGs puede acumularse durante la fase de crecimiento estacionaria (Sajjadi *et al.*, 2018). En cuanto a la longitud de la cadena del ácido graso respectivo, la proporción que podemos encontrar es: C16 (7-41%) > C14 (0.6-30%) > C18 (0.6-21%) > C17 (0.4-10%) e incluso algunas algas producen grandes cantidades de ácidos grasos de mayor peso molecular, por ejemplo: C22:6 (42%) usando *Aurantiochytrium sp.*, C22:5 y C22:6 (39.4%) con *Schizochytrium limacinum*, o C20:5 (25%) *Porphyridium cruentum*. Los tipos principales de ácidos grasos que podemos encontrar en las microalgas son: palmitoleico (16:1), oleico (18:1), linoleico (18:2), linolénico (18:3) y ácidos grasos saturados como palmítico (16:0).

El uso de microalgas para la producción de biodiésel y/o diésel verde se ve como una de las situaciones más promisorias (Aransiola *et al.*, 2014). Sin embargo, depende de dos factores económicos: la reducción del costo de producción del aceite y/o que el costo del crudo aumente. Aunque, claro si la preocupación por el ambiente se volviera real tendría una gran influencia. Es posible crear o modificar con ingeniería genética a las microalgas para tener un contenido de hasta 80% de lípidos. Otra situación que puede impulsar el desarrollo de biocombustibles es que el costo del crudo aumente. Chisti *et al.* (2007) estiman que la condición para el remplazo de crudo fósil como fuente de hidrocarburos se presentará cuando el costo del litro de aceite de alga respecto al precio por barril de crudo fósil sea:

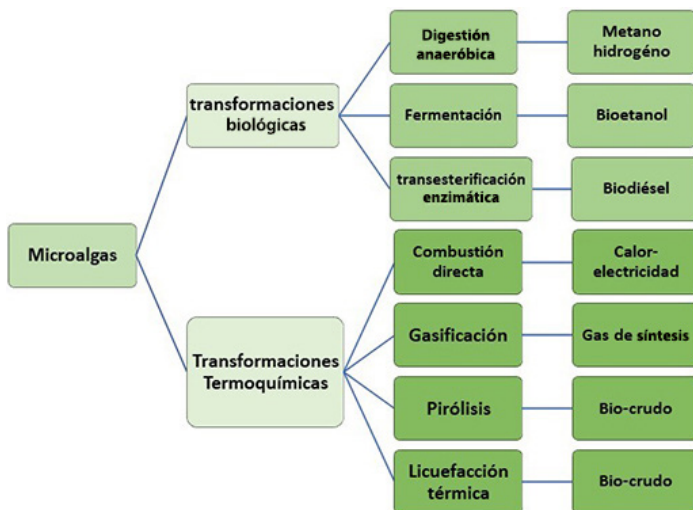
$$\text{Costo (aceite de alga/L)} = 6.9 \cdot 10^{-3} \text{ Costo (barril de crudo en dólares).}$$

Producción de biocrudo a partir de microalgas

Si bien el enfoque para producir biodiésel y/o diésel verde parece promisorio, surge la pregunta ¿Y los otros compuestos biológicos (carbohidratos y proteínas) no se aprovechan? Con este enfoque se puede producir biocrudo usando microalgas.

En esta sección discutiremos la generación de biocrudo directamente de la biomasa micro-algal. El biocrudo si bien no es un combustible, con su procesamiento se generarán biocombustibles. Básicamente tenemos dos opciones: transformaciones biológicas y transformaciones termoquímicas (figura 16).

FIGURA 16. Procesos aplicados a las microalgas para la producción de biocombustibles.



Fuente: Este esquema se realizó tomando como base el trabajo de Naik *et al.* (2010).

Transformaciones biológicas para microalgas en la producción de biocombustibles

Si bien este trabajo se centra en la producción utilizando catalizadores, daremos una sucinta explicación de los procesos biológicos.

Digestión anaeróbica

En principio, se puede producir biogás con la digestión anaeróbica (DA) de cualquier biomasa. Con la DA la biomasa se puede transformar en biogás. El biogás está formado por metano, CO_2 , agua y trazas de otros gases entre ellos H_2S . En este proceso se puede utilizar material orgánico húmedo. El proceso DA tiene tres etapas secuenciales: hidrólisis, fermentación y metanogénesis. En la hidrólisis, los compuestos complejos se descomponen en azúcares solubles. Entonces, las bacterias fermentativas las convierten en alcoholes, ácido acético, ácidos grasos volátiles (VFA) y un gas que contiene H_2 y CO_2 y, finalmente, en la metanogénesis los compuestos orgánicos se metabolizan principalmente en CH_4 (60-70%) y CO_2 (30-40%) (Cantrell *et al.*, 2008).

Fermentación

Se producen alcoholes con la fermentación de los carbohidratos, así es posible obtener bioetanol a partir de azúcares y almidones. La fermentación es parte de los procesos catabólicos que llevan a la degradación de compuestos orgánicos complejos a compuestos más simples. El proceso de fermentación también es anaeróbico y propio de ciertas bacterias y levaduras. Siendo una biomasa con azúcares en su constitución, también se pueden fermentar las microalgas

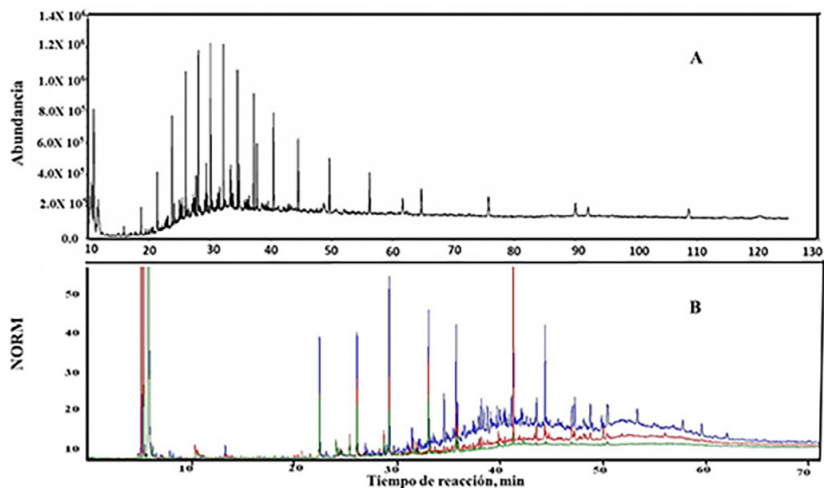
Transesterificación enzimática

La reacción de transesterificación se puede realizar con enzimas; especialmente del grupo de las lipasas. Trabajar con enzimas tiene la ventaja de que se utilizan temperaturas bajas, obviamente para no desnaturalizar las enzimas, pero estas condiciones de operación requieren tiempos largos de producción. Uno de los problemas iniciales en este tema fue que las enzimas se perdían con cada lote; pero en la actualidad ya hay enzimas soportadas.

Transformaciones termoquímicas para la producción de biocombustibles a partir de microalgas

Existen diferentes tipos de procesos térmicos para transformar la biomasa microalgal a biocrudo. Este producto es llamado así debido a su similitud al petróleo (figura 17), y debe cumplir con requisitos asociados con el crudo, por ejemplo, en el contenido calórico (Sanna, 2014). De manera similar al crudo, el biocrudo se puede procesar para obtener productos con valor agregado alto o precursores para biocombustibles y diversos biocombustibles (Bello-Zakari, 2015; Vo *et al.*, 2016; Markarfi Isa *et al.*, 2018). A continuación, se describen estos procesos térmicos.

FIGURA 17. Corte de saturados de un crudo convencional (A) y, (B) bio-crudo producido a partir de licuefacción hidrotérmica de microalgas



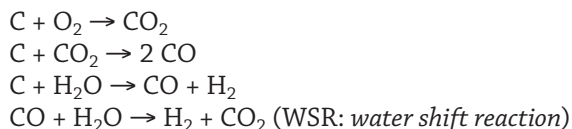
Fuente: Fuente: (A) tomado de Alonso-Ramírez *et al.* (2019); (B) tomado de Nava Bravo *et al.* (2019).

Combustión directa

Se han estudiado las microalgas como posibles fuentes de energía por caso, las microalgas que crecen en el agua de drenaje (Hossain *et al.*, 2019), y de lodos (Hossain y Morni, 2019). En estos casos, las microalgas fueron mezcladas con carbón sub-bituminoso para hacer briquetas y evaluar su poder calorífico. Sin embargo, el poder calorífico de las microalgas es bajo y se han buscado otras formas para aumentar el contenido energético en los biocombustibles.

Gasificación

La gasificación se define como el proceso donde materiales carbonosos se transforman en una mezcla gaseosa, llamada gas de síntesis o syngas. El syngas está formado por 45% de hidrógeno, 8% metano, CO y otros gases incluyendo CO₂. Aunque el syngas tiene un poder calorífico reducido, puede utilizarse como combustible o como intermediario en la producción de otros químicos. Para producir syngas se tiene un sistema de reacciones complejo, cuyas reacciones principales son:

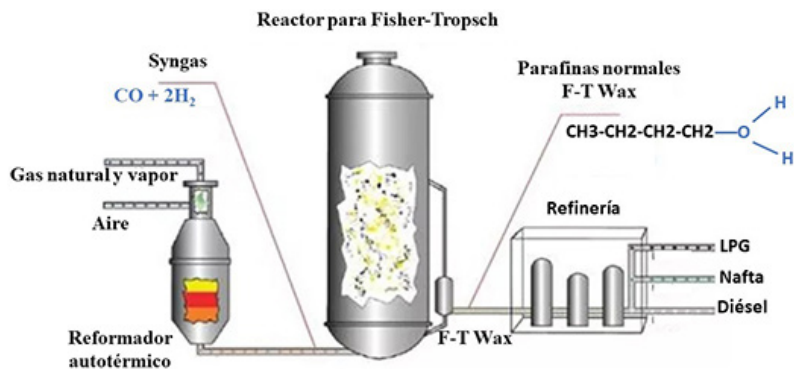


En cuanto al uso de biomasa para producir syngas se acostumbra realizar la oxidación parcial en presencia de oxígeno y existen dos procesos: catalítico y

no catalítico. La temperatura de operación del proceso no catalítico es de alrededor de 1300 °C, en cambio el catalítico trabaja a 900 °C. Hirano *et al.* (1998) estudiaron la oxidación parcial de *Spirulina sp.* en el intervalo de temperaturas entre 850 y 1000 °C. De esta forma, determinaron que la temperatura necesaria para generar el rendimiento máximo de metanol fue de 1000 °C alcanzando un rendimiento 0.64 g de metanol/g de biomasa.

Otro uso del syngas es en la producción de gas sintético (GNS), metanol o alimentación para el proceso Fischer-Tropsch y generar hidrocarburos líquidos (figura 18). El proceso Fischer-Tropsch trabaja a altas presiones, típicamente 25 bares, temperaturas mayores de 350 °C y el catalizador más utilizado ha sido el óxido de zinc. Del proceso se obtienen hidrocarburos alifáticos en el rango de gasolinas, diésel o keroseno (Wang y Tao, 2016). Un ejemplo de este tipo de sistema de reacción se muestra en la figura 18.

FIGURA 18. Ejemplo del tratamiento de syngas mediante Fischer-Tropsch.

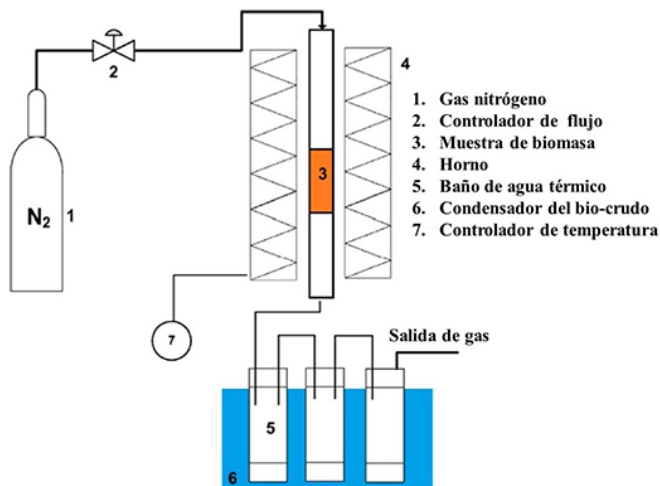


Fuente: Adaptada de la página web de ISI Andina (2020).

Pirólisis para la producción de biocrudo

La pirólisis es un proceso que se realiza a alta temperatura (> 450 °C) y en ausencia de aire. En esencia se generan compuestos de carbono más ligeros utilizando energía térmica que favorece la ruptura de los enlaces C-C o incluso enlaces C-heteroátomo (S, N, O, etc.). En estas condiciones el proceso bien puede realizarse en ausencia del catalizador. Por el momento y debido a la complejidad de los materiales orgánicos, se está trabajando en proponer esquemas de reacción y no se han propuesto mecanismos como tales (ver ejemplo en: Demirbas, 2000). En la experimentación se emplea la biomasa microalgal en un reactor de cama fija (figura 19). Además, un gas acarreador inerte es usado para transportar los vapores de la pirólisis a los condensadores, de donde se obtiene el biocrudo. Cuando se emplea catalizador el único cambio es que se mezclan la biomasa y el catalizador. Utilizando un catalizador adecuado se puede reducir la temperatura de trabajo y considerando que las reacciones de ruptura de enlaces son importantes los catalizadores de elección poseen pro-

FIGURA 19. Sistema de pirólisis para la obtención de bio-crudo a partir de biomasa.



Fuente: Adaptada del trabajo de Azizi *et al.* (2018).

propiedades ácidas. Para procesar las microalgas, los catalizadores más usados por el momento son zeolitas como la HZSM-5, que, gracias a su estructura de poro y acidez, permite obtener productos con alto contenido de aromáticos, mejorando el poder calorífico en comparación de los procesos de pirólisis no catalíticos (Azizi *et al.*, 2018). Así, adicionalmente al emplear catalizador se mejorará la calidad del biocrudo, por ejemplo, reducir el contenido de oxígeno, nitrógeno o azufre, según el tipo de biomasa que se procese.

Otros catalizadores empleados han sido el Na_2CO_3 con microalgas *Chlorella*, produciendo bajo contenido de aromáticos a altas temperaturas (desde 450 y hasta 1100 °C), y mayor calidad de biocrudo en comparación de un proceso no catalítico (Azizi *et al.*, 2018; Babich *et al.*, 2011). Además, se han probado óxidos metálicos (MgO y ZrO_2) y ZYNa y como resultado se obtuvieron cetonas de cadena larga, mientras que el empleo ZYH promovió la formación de hidrocarburos aromáticos y nitrilos a partir de microalgas *Schizochytrium limacinum* (Azizi *et al.*, 2018; Anand *et al.*, 2017).

Obtención de biocrudo por licuefacción térmica

Para la obtención del biocrudo se mantiene la necesidad de reducir el peso molecular de los compuestos biológicos; por lo que en los primeros intentos se utilizan catalizadores con propiedades ácidas. El proceso de licuefacción es ideal para microalgas de bajo contenido de lípidos (Jena *et al.*, 2011; Fortier *et al.*, 2014). Los procesos de licuefacción emplean un solvente y se realizan en ausencia de oxígeno en un reactor de alta presión. El uso de solvente ayuda a operar a temperaturas más bajas comparadas con las utilizadas en el proceso de pirólisis. Los intervalos de trabajo están entre 200-600 °C. La licuefacción

se ha clasificado en dos tipos: cuando se utiliza un solvente cualquiera se le llama solvolisis; cuando se utiliza agua se tiene la licuefacción hidrotérmica (HTL en inglés). Respecto a la descripción de cómo ocurren las reacciones en este tema nos encontramos con bastantes problemas, entre ellos: a) la complejidad química de los biocompuestos que se están transformando; b) las reacciones complejas que tienen lugar durante la transformación de la biomasa en el biocrudo como producto. De este modo, en estas etapas iniciales de investigación se están planteando los esquemas de reacción. Un paso en este tema fue recientemente reportado (González-Gálvez *et al.*, 2020). En este artículo se ha mostrado que la licuefacción puede procesar todos los tipos de biomoléculas: carbohidratos, lípidos y proteínas de las microalgas.

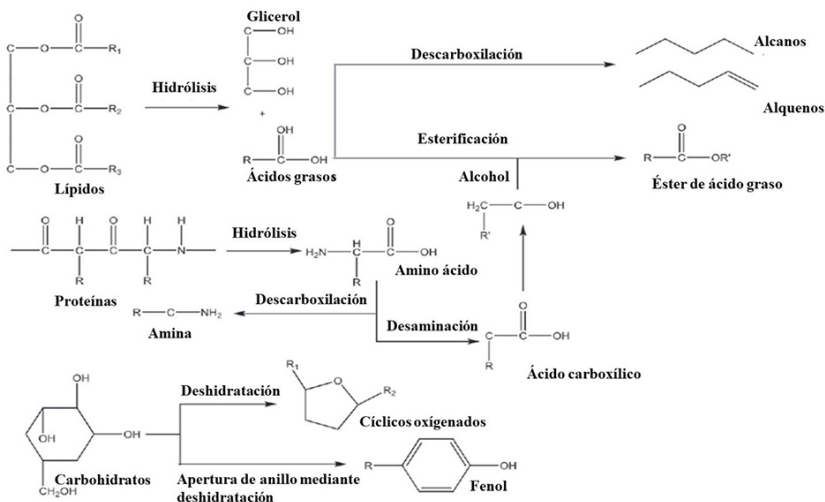
Dado que la HTL emplea agua, es posible evitar la etapa de secado de la biomasa. La HTL se realiza temperaturas de 230-400 °C, a esas temperaturas es posible generar presiones en el intervalo de 5-40 MPa (García *et al.*, 2012; Tian *et al.*, 2014; Singh *et al.*, 2015). Diversas investigaciones sugieren que varias de las reacciones presentes son catalizadas por la disociación del agua en H^+ y OH^- generados a alta temperatura (Cheng *et al.*, 2017), es decir, se aprovechan las propiedades ácido-base del agua. Mediante HTL se pueden obtener rendimientos desde 5 a 30% de biocrudo. Además del biocrudo otros subproductos que se generan son gases y residuos sólidos, junto con el agua del medio de reacción rica en nutrientes. El agua producto del tratamiento en el proceso contiene carbono, nitrógeno y fósforo, provenientes de la biomasa, y es por tanto ideal para reutilizarse como medio de cultivo para las microalgas. Gollakota *et al.* (2018) describen que esta agua puede ser tratada anaeróbicamente (de preferencia si es baja en contenido de fenoles y furfuralos) o mediante gasificación catalítica para producir gas de síntesis rico en metano e hidrógeno. Adicionalmente, los residuos sólidos pueden contener nutrientes residuales y pueden ser empleados como *bio-char* o fertilizantes para suelo.

El biocrudo puede presentar cierto contenido de compuestos nitrogenados (pirrol, piridina, indol, quinolina, etc.), compuestos oxigenados con nitrógeno (derivados de la pirrolidona, piperidina, etc.), compuestos oxigenados (fenol, ácidos grasos, metil ésteres de ácidos grasos, alcoholes, etc.), hidrocarburos cíclicos (ciclohexano, ciclopentadecano, etc.), alifáticos (hexadeceno, hexadecano, heptadecano, pentadeceno, etc.), entre otros compuestos (Nava Bravo *et al.*, 2019, González-Gálvez *et al.*, 2020).

Las reacciones que ocurren en el proceso de licuefacción hidrotérmica HTL son: hidrólisis, deshidratación, descarboxilación, repolimerización, desaminación y reacciones de Maillard. Dichas reacciones son las encargadas de transformar lípidos, proteínas y carbohidratos de las microalgas a moléculas insolubles en agua, gases no condensables y carbón (Cheng *et al.*, 2017). Estas reacciones se pueden observar en la figura 20.

A temperaturas mayores de 373 °C se producen las reacciones de gasificación, y entonces se habla de otro proceso denominado gasificación hidrotérmica (Cheng *et al.*, 2017), resultando como producto gas sintético. Sin em-

FIGURA 20. Reacciones del proceso HTL de las microalgas.



Fuente: Esquema de reacción modificado de Hu et al. (2019).

bargo, como es bien sabido, el biocrudo obtenido a partir de microalgas contiene tan alto contenido de heteroátomos (S, N y O) y alta viscosidad por lo cual es conveniente mejorar su calidad. De esta forma, una alternativa es emplear catalizadores que se encarguen de mejorar las propiedades del biocrudo.

Catalizadores empleados en el proceso HTL de biomasa microalgal

El uso de catalizadores tiene como uno de sus objetivos aumentar el rendimiento de biocrudo y mejorar la calidad de este producto. También, dependiendo del tipo de catalizador, se pueden lograr reacciones de desnitrogenación, desoxigenación, desulfuración y descarboxilación, para obtener un biocrudo con bajo contenido de nitrógeno, oxígeno, azufre y mejorar la producción de alifáticos, respectivamente. Dentro de los estudios realizados en este contexto, se han empleado aditivos homogéneos (como pretratamiento) y catalizadores heterogéneos (durante el proceso). A continuación, se dará una breve descripción de ellos.

Catalizadores homogéneos

Este tipo de catalizadores son solubles en agua a temperatura ambiente, Ross et al. (2010) utilizaron las sales alcalinas Na_2CO_3 y KOH , así como, ácidos orgánicos CH_3COOH y $HCOOH$. Los autores determinaron que, de los catalizadores alcalinos, el Na_2CO_3 permite obtener desde 20.1% hasta 51.6% de rendimiento de biocrudo en las condiciones de reacción usadas: 280 °C a 360 °C con tiempos de reacción de 30 minutos hasta 60 minutos. El rendimiento de biocrudo presentó el siguiente orden $Na_2CO_3 > CH_3COOH > KOH > HCOOH$.

Sin embargo, existen trabajos que confirman que los catalizadores alcalinos pueden inducir a la saponificación de los lípidos, aumentando los residuos sólidos (Xu *et al.*, 2018).

Catalizadores heterogéneos

El empleo de catalizadores heterogéneos en la HTL presenta una ventaja competitiva con respecto a los homogéneos que es su recuperación para ser reusados, además, los catalizadores homogéneos (alcalinos y ácidos) presentan un efecto negativo en el pH de los productos líquidos y causan una fuerte corrosión en los equipos de reacción (Xu *et al.*, 2018).

En años recientes en el proceso de HTL se están evaluando catalizadores con diferentes propiedades. Así, se probaron catalizadores con propiedades hidrogenantes: por ejemplo, Duan *et al.*, (2011) probaron Pd/C, Pt/C, Ru/C, Ni/SiO₂-Al₂O₃, CoMo/γ-Al₂O₃ (sulfurado). Los rendimientos obtenidos de biocrudo fueron de hasta 57% con el catalizador Pd/C. En forma general, los autores observaron que la fase gas estaba conformada por H₂, CO₂, CH₄ y en menor proporción C₂H₄ y C₂H₆. En cambio, con Ni y Ru producían altos rendimientos de gas metano. También se han probado catalizadores con propiedades ácidas, los mismos autores utilizaron una zeolita y en este caso el gas presentó cantidades significativas de N₂, mostrando que la zeolita es efectiva para reacciones de desnitrógenación. Por otro lado, el contenido de N, S y O decrece en el biocrudo en presencia de los catalizadores en comparación con el biocrudo producido sin catalizador. Mientras que en pruebas con hidrógeno (3,550 kPa H₂) el contenido de heteroátomos fue insensible y presentó un ligero cambio en el contenido de dichos heteroátomos. Se ha reportado que el uso de HZSM-5 reduce el contenido final de azufre y nitrógeno en el biocrudo, aunque se utilicen microalgas con un alto contenido de proteínas, si se utiliza HTL (Nava Bravo *et al.*, 2019) o se utiliza solvólisis (González-Gálvez *et al.*, 2020). Otros trabajos reportan el uso de HZSM-5 modificada. Xu *et al.* (2014) trabajaron con Ce/HZSM-5 y HZSM-5 y mostraron que el catalizador con Ce presentó un efecto superior de craqueo catalítico de microalgas, alcanzando rendimientos a biocrudo de 49.87% (Ce/HZSM-5) comparado contra 34.02% (HZSM-5). Además, el uso de catalizador mostró un mayor efecto en la descomposición de la celulosa, hemicelulosa y proteínas de las microalgas. En un trabajo posterior los mismos autores (Xu *et al.*, 2018) señalan que el catalizador Ce/HZSM-5 también es capaz de llevar a cabo las reacciones de desnitrógenación.

Transformación de biocrudo a bioturbosina

El biocrudo producido, sea por pirólisis o licuefacción hidrotérmica, puede ser empleado como materia prima para la obtención de biocombustibles, en este caso bioturbosina. Por ejemplo, Zhang *et al.* (2015) emplearon pirólisis de biomasa (Abeto de Douglas) mediante microondas y después realizó el mejoramiento del biocrudo pirolítico con hidrotratamiento, se reportó la

producción de parafinas y aromáticos en el rango de turbosina. Se utilizaron como catalizadores ZSM-5 durante la pirólisis de la biomasa, y Níquel Raney para el hidrotratamiento. De esta forma, con la despolimerización de la biomasa a temperaturas de 375 °C se obtuvieron aromáticos en el intervalo de C₈-C₁₅. En la etapa de hidrotratamiento del bio-aceite, se obtuvo una selectividad a parafinas (C₈-C₁₅) del 12.6% y de 19.4% para aromáticos. También se ha buscado el tratamiento de biomasa lignocelulósica y de una mezcla de material lignocelulósico y plástico (proporción 0.75) para la producción de cicloalcanos y alcanos en el rango de la turbosina, respectivamente (Zhang *et al.* 2015). En la producción de cicloalcanos y alcanos para turbosina, primero se obtuvieron aromáticos a partir de pirólisis con zeolita ZSM-5, posteriormente fueron hidrogenados a n-heptano para obtener los productos deseados (selectividad de 84.6%) con níquel Raney a 200 °C y 2 horas de reacción a 500 psi con H₂. Otro catalizador que se ha empleado para la hidrogenación de bio-aceite pirolítico ha sido Ni-Mo a 450 °C. El bio-aceite pirolítico fue obtenido a 850 °C de una mezcla de aserrín de eucalipto con desecho de aceite de soya y CaO. Con el proceso de hidrotratamiento, más del 60% de los compuestos oxigenados y nitrogenados fueron convertidos a hidrocarburos con propiedades similares al queroseno de aviación, entre ellas: punto de congelamiento, punto de inflamación, densidad, viscosidad y entalpía de combustión (Shah *et al.* 2019).

Conclusiones

De seguir por el camino actual se espera que la producción de combustibles fósiles disminuya y los problemas ecológicos aumenten. Inevitablemente se prevé un aumento en el uso de los combustibles aunado con el consiguiente aumento en las emisiones de CO₂ a la atmósfera y se tendrán problemas a nivel mundial por el calentamiento global. Si sumamos la disminución de las reservas de combustibles fósiles, se vuelve necesario cambiar el paradigma de producción y consumo energético. Ante este panorama es muy importante seguir brindando apoyo al desarrollo tecnológico para la producción de energías limpias. Si bien, la completa aceptación del uso de biocombustibles ha generado polémicas a través del tiempo, en realidad la objeción más importante es económica. Así, algunas personas y gobiernos ven la producción de biocombustibles como una carga, pero, de cualquier manera, es deseable que en el futuro próximo esa percepción equivocada se evite. Para enfrentar esta resistencia, a través de los años, se han realizado arduos estudios respecto al abaratamiento de la producción de combustibles amigables con el medio ambiente.

Uno de los caminos más prometedores para alcanzar este fin es el uso, mejoramiento y síntesis de diversos catalizadores, los cuales pueden jugar un importante papel no solo para aumentar la conversión de la biomasa, sino, además, para mejorar las propiedades de los biocombustibles. En este trabajo se ha enumerado cómo el uso de catalizadores aporta desde diferentes ángulos

en este tema. Para la producción de bioetanol se trabaja en la obtención de este utilizando una nueva alimentación, hasta hace poco tiempo considerada como desecho. En el biodiésel con un catalizador heterogéneo se simplifica el proceso con las ventajas económicas respectivas. En principio, el diésel verde es un mejor combustible que el biodiésel y no se puede producir sin catalizador. La producción de bioturbosina solo puede alcanzarse con catalizadores y, adicionalmente, estudiar las reacciones de oligomerización es importante. Para la producción de biocrudo el catalizador lleva a un descenso en la temperatura de reacción y mejora la calidad del producto. Para el biocrudo u otros combustibles dentro de las propiedades fisicoquímicas que se mejoran se tiene el aumento del contenido energético, disminución de viscosidad, densidad, contenido de nitrógeno, azufre, oxígeno, etc., según sea el caso.

Hoy en día, existen varios países que ya han apostado por la producción de fuentes de energía limpia a partir de diferentes tipos de biomasa. México no es una excepción, pero el país debe aprovechar el alto potencial para la generación de estos combustibles renovables. No obstante, la evolución del uso y producción de biocombustibles es lenta en el país comparándolo con otros países. Es necesario establecer más políticas públicas y energéticas que incentiven y puedan apoyar el desarrollo e investigación de este campo en nuestro país.

Referencias

- Afshar Taromi, A. y Kaliaguine, S. (2018). Green diesel production via continuous hydrotreatment of triglycerides over mesostructured γ -alumina supported NiMo/Co Mo catalysts. *Fuel Process. Technol.*, 171: 20-30. <https://doi.org/10.1016/J.FUPROC.2017.10.024>
- Alonso-Ramírez, G., Cuevas-García, R., Sánchez-Minero, F., Ramírez, J., Moreno-Montiel, M., Ancheyta, J. y Carbajal-Vielman, R. (2019). Catalytic hydrocracking of a Mexican heavy oil on a MoS₂/Al₂O₃ catalyst: I. Study of the transformation of isolated saturates fraction obtained from SARA analysis. *Catal. Today*, (julio): 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.031>
- Anand, V., Gautam, R. y Vinu, R. (2017). Non-catalytic and catalytic fast pyrolysis of *Schizochytrium limacinum* microalga. *Fuel*, 205: 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2017.05.049>
- Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F. y Ikhu-Omoregbe, D. I. O. (2014). A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass Bioenergy*, 61: 276-297. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2013.11.014>
- Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Ong, H. C., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., Badrudin, I. A. y Fayaz, H. (2013). Non-edible vegetable oils: A critical evaluation of oil extraction, fatty acid compositions, biodiesel production, characteristics, engine performance and emissions production. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 18: 211-245. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.10.013>

- Azizi, K., Moraveji, M. K., y Najafabadi, H. A. (2018). A review on bio-fuels production from microalgal biomass by using pyrolysis method. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 82: 3046-3059. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.10.033>
- Babich, I.V., Van derHulst, M., Lefferts, L., Moulijn, J. A., O'Connor, P., y Seshan, K. (2011) Catalytic pyrolysis of microalgae to high-quality liquid bio-fuels. *Biomass Bioenergy*, 35: 3199-207. <http://dx.doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.043>
- Bacha, J., Freel, J., Gibbs, A., Gibbs, L., Hemighaus, G., Hoekman, K., Mills, J. (2007). Diesel fuels technical review. *Chevron Global Marketing*, 1-116. <https://doi.org/10.1063/1.3575169>
- Bello-Zakari, B. (2015). Hydroprocessing microalgae derived hydrothermal liquefaction bio-crude for middle distillate fuels production- a review. *NIJOTECH*, 134(4): 737-749. <http://dx.doi.org/10.4314/njt.v34i4.11>
- Bonelli, B., Cozzolino, M., Tesser, R., Di Serio, M., Piumetti, M., Garrone, E., y Santacesaria, E. (2007). Study of the surface acidity of TiO₂/SiO₂ catalysts by means of FTIR measurements of CO and NH₃ adsorption. *J. Catal.*, 246(2): 293-300. <https://doi.org/10.1016/J.JCAT.2006.12.015>
- Bosma, R. de Vree, J. H., Slegers, P. M., Janssen, M., Wijffels, R. H., y Barbosa, M. J. (2014). Design and constrution of the microalgal pilot facility AlgaePARC. *Algal Res.*, 6(B): 160-169. <https://doi.org/10.1016/j.algal.2014.10.006>
- Brennan, L., y Owende, P. (2010). Biofuels from microalgae- A review of technology for production, processing and extractions of biofuels and co-products. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 14(2): 557-577. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.009>
- Busic, A., Mardetko, N., Kundas, S., Morzak, G., Belskaya, H., Ivancic Santek, M., Komes, D., Novak, S., y Santek, B. (2018). Bioethanol production from renewable raw materials and its separation and purification: A review. *Food Technol. Biotechnol.*, 56(3): 289-311. <https://doi:10.17113/ftb.56.03.18.5546>
- Cabrera Munguía, D. A., Tzompantzi, F., Gutiérrez-Alejandro, A., Rico, J. L., y González, H. (2017). ZnAl-Zr hydrotalcite-like compounds activated at low temperature as solid base catalyst for the transesterification of vegetable oils. *Energy Procedia*, 142: 582-589. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2017.12.097>
- Cantrell, K. B., Ducey, T., Ro, K. S., y Hunt, P. G. (2008). Livestock waste-to-bioenergy generation opportunities. *Bioresour. Technol.*, 99(17): 7941-7953. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.02.061>
- Carlos, R. M., y Ba Khang, D. (2008). Characterization of biomass energy projects in Southeast Asia. *Biomass Bioenergy*, 32(6): 525-532. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMBIOE.2007.11.005>
- Cavani, F., Trifirò, F., y Vaccari, A. (1991). Hydrotalcite-type anionic clays: Preparations, properties and applications. *Catal. Today*, 11: 173-301. [https://doi.org/10.1016/0920-5861\(91\)80068-K](https://doi.org/10.1016/0920-5861(91)80068-K)
- Cheng, F., Cui, Z., Chen, L., Jarvis, J., Paz, N., Schaub, T., Nirmalakhandan, N., y Brewer, C. E. (2017). Hydrothermal liquefaction of high-and low lipid algae: bio-crude oil chemistry. *Appl. Energy*, 206: 278-292. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2017.08.105>
- Cheng, J., Li, T., Huang, R., Zhou, J., y Cen, K. (2014). Optimizing catalysis condi-

- tions to decrease aromatic hydrocarbons and increase alkanes for improving jet biofuel quality. *Bioresour. Technol.*, 158: 378-382. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.02.112>
- Chisti, Y. (2007). Biodiesel from microalgae. *Biotechnol. Adv.*, 25(3): 294-306. <https://doi.org/10.1016/J.BIOTECHADV.2007.02.001>
- Chiaromonti, D., Prussi, M., Buffi, M. y Tacconi, D. (2014). Sustainable bio kerosene: Process routes and industrial demonstration activities in aviation biofuels. *Appl. Energy.*, 136: 767-774. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.08.065>
- Coelho, A., Perrone, O. M., Gomes, E., Da-Silva, R., Thoméo, J. C., y Boscolo, M. (2017). Mixed metal oxides from sucrose and cornstarch templated hydroxalite-like LDHs as catalysts for ethyl biodiesel synthesis. *Appl. Catal. A-G.*, 532: 32-39. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.12.012>
- Crews, K., Reeves, C., Thomas, P., Abugri, D., Russell, A. y Curry, M. L. (2014). Heterogeneous Catalysis of C–O bond cleavage for cellulose deconstruction: A potential pathway for ethanol production. *ISRN Nanotechnology*, 2014: 8. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1155/2014/634679>
- De Jong, S., Antonissen, K., Hoefnagels R., Lonza L., Wang M., Faaij A. y Junginger M. (2017). Life-cycle analysis of greenhouse gas emissions from renewable jet fuel production. *Biotechnol. Biofuels*, 10(64): 1-18. <https://doi.org/10.1186/s13068-017-0739-7>
- De Rezende, S. M., De Castro Reis, M., Reid, M. G., Lúcio Silva, P., Coutinho, F. M. B., Da Silva San Gil, R. A., y Lachter, E. R. (2008). Transesterification of vegetable oils promoted by poly(styrene-divinylbenzene) and poly(divinylbenzene). *Appl. Catal. A-G.*, 349(1-2): 198-203. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2008.07.030>
- Deng, X., Fang, Z., Liu, Y. H., y Yu C. L. (2011). Production of biodiesel from Jatropha oil catalyzed by nanosized solid basic catalyst. *Energy*, 36(2): 777-784. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2010.12.043>
- Demirbas, A. (2000). Mechanisms of liquefaction and pyrolysis reactions of biomass. *Energy Conversion and Management*, 41(6), 633-646. [https://doi.org/10.1016/S0196-8904\(99\)00130-2](https://doi.org/10.1016/S0196-8904(99)00130-2)
- Díaz-Pérez, M. A. y Serrano-Ruiz, J. C. (2020). Catalytic production of jet fuels from biomass. *Molecules*, 25(4): 802. <https://doi.org/10.3390/molecules25040802>
- Duan, P., y Savage, P. E. (2011). Hydrothermal liquefaction of a microalgae with heterogeneous catalyst. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 50: 52-61. <https://doi.org/10.1021/ie100758s>
- Dunkan, J. (2003). *Cost of biodiesel production*. http://www.globalbioenergy.org/uploads/media/0305_Duncan_-_Cost-of-biodiesel-roduction.pdf
- Egloff, G. (1938). Motor fuel economy of Europe. *Industrial and Engineering Chemistry*, 30(10): 1091-1104.
- Elliot, D.C, Biller, P., Ross, A. B., Schmidt, A. J. y Jones, S. B. (2015). Hydrothermal liquefaction of biomass: developments from batch to continuous process. *Bioresour. Technol.*, 178:147-56. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.132>
- Fan, M., Liu, Y., Zhang, P., y Jiang, P. (2016). Blocky shapes Ca-Mg mixed oxides as a water-resistant catalyst for effective synthesis of biodiesel by transesterifica-

- tion. *Fuel Process. Technol.*, 149: 163-168. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2016.03.029>
- Ferrari, L. (2013). Energías fósiles: diagnóstico, perspectivas e implicaciones económicas. *Revista Mexicana de Física*, 59(2): 36-43. (Consultado: 18 de enero, 2020) ISSN: 0035-001X. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=570/57030971005>
- Fortier, M. O., Roberts, G. W., Stagg-Williams, S. M., y Sturm, B. M. (2014). Life cycle assessment of bio-jet from hydrothermal liquefaction of microalgae. *Appl. Energy*, 122: 73-82. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.01.077>
- Ganduglia, F., León, J., Gasparini, R., Rodríguez, M., Huarte, G., Estrada, J., y Filgueiras, E. (2009). *Manual de biocombustibles*. 230 pp. <https://doi.org/ISBN13:978-92-9248-121-6>
- García, A. L., Torri, C., Samorí, C., van der Spek, J., Fabbri, D., Sascha, R. A. K., y Frederick Brilman, D. W. (2012). Hydrothermal treatment (HTT) of microalgae: evaluation of the process as conversion method in an algae biorefinery concept. *Energy Fuels*, 26(1): 642-57. <https://doi.org/10.1021/ef201415s>
- Garibay Hernández, A., Vázquez-Duhalt, R., del Pilar Sánchez Saavedra, M., Serrano Carreón, L., y Martínez Jiménez, A. (2009). Biodiesel a partir de microalgas. *Sociedad Mexicana de Biotecnología y Bioingeniería*, 13: 38-61.
- Gollakota, A. R. K., Kishore, N., y Gu, S. (2018). A review on hydrothermal liquefaction of biomass. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 81(part 1): 1378-92. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.178>
- González-Gálvez, O. D., Cuevas-García, R., Nava Bravo, I., Velasquez-Orta, S. B., Harvey, A., y Orta Ledesma, M.A. (2020). Bio-oil production by catalytic solvent liquefaction from a wild microalgae consortium. Aceptado para su publicación en *Biomass Conversion and Biorefinery*. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00716-y>
- Gumina, B., Espro, C., Galvagno, S., Pietropaolo, R., y Mauriello, F. (2019). Bioethanol production from unpretreated cellulose under neutral self-sustainable hydrolysis/hydrogenolysis conditions promoted by the heterogeneous Pd/Fe₃O₄ catalyst. *ACS Omega*, 4: 352-357. <https://doi.org/10.1021/acsomega.8b03088>
- Gutiérrez-Antonio, C., Gómez-Castro F. I., de Lira-Flores, J. A., Hernández S. (2017). A review on the production processes of renewable jet fuel. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 79: 709-729. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.108>
- Hájek, M., Kocík, J., Frolich, K., y Vávra, A. (2017). Mg-Fe mixed oxides and their rehydrated mixed oxides as catalysts for transesterification. *J. Clean. Prod.*, 161: 1423-1431. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.05.199>
- Hájek, M., Kutálek, P., Smoláková, L., Troppová, I., Čapek, L., Kubička, D., Kocík J., y Thanh, D.N. (2015). Transesterification of rapeseed oil by Mg-Al mixed oxides with various Mg/Al molar ratio. *Chem. Eng. J.*, 263: 160-167. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.11.006>
- Hirano, A., Hon-Nami, K., Kunito, S., Hada, M. y Ogushi, Y. (1998). Temperature effect on continuous gasification of microalgal biomass: theoretical yield of methanol production and its energy balance. *Catal. Today*, 45(1-4): 399-404. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(98\)00275-2](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(98)00275-2)

- Hossain, N., Zaini, J., Mahlia, T. M. I. y Azad, A. K. (2019). Elemental, morphological and thermal analysis of mixed microalga species from drain water. *Renew. Energy*, 131: 617-624. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2018.07.082>
- Hossain, N., y Morni, N.A.H. (2019). Co-pelletization of microalgae-sewage sludge blend with sub-bituminous coal as solid fuel feedstock. *Bioenergy Res.*, 1: 1-12. <https://doi.org/10.1007/s12155-019-10061-2>
- Hu, Y., Gong, M., Feng, S., Xu (Charles), C. y Bassi, A. (2019). A review of recent developments of pre-treatment technologies and hydrothermal liquefaction of microalgae for bio-crude oil production. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 101: 476-492. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.11.037>
- Huber, G. W., O'Connor, P. y Corma, A. (2007). Processing biomass in conventional oil refineries: Production of high quality diesel by hydrotreating vegetable oils in heavy vacuum oil mixtures. *Appl. Catal. A.-G.*, 329: 120-129. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.07.002>
- IEA. (2017). Key world energy statistics. *International Energy Agency, Secure, Sustainable Together*, 97. (Consultado: 15 de enero, 2020). <http://svenskvindenergi.org/wp-content/uploads/2017/12/KeyWorld2017.pdf>
- ISI Andina. (2020). *ISI Andina, Ingeniería y Construcción*. (Consultado: 5 febrero, 2020). <https://www.isiven.com/costos-de-produccion-de-crudo>
- Jena, U., Das, K.C. y Kastner, J. R. (2011). Effect of operating conditions of thermochemical liquefaction on biocrude production from *Spirulina platensis*. *Biore-sour. Technol.*, 102:6221-6229. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2011.02.057>
- Kunkes, E. L., Simonetti, D. A., West, R. M., Serrano-Ruiz, J. C., Gärtner, C. A. y Dumesic, J. A. (2008). Catalytic conversion of biomass to monofunctional hydrocarbons and targeted liquid-fuel classes. *Science*, 322, (5900): 417-421. <https://doi.org/10.1126/science.1159210>
- Kordulis, C., Bourikas, K., Gousi, M., Kordouli, E. y Lycourghiotis, A. (2016). Development of nickel based catalysts for the transformation of natural triglycerides and related compounds into green diesel: A critical review. *Appl. Catal. B.*, 181: 156-196. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.042>
- Kumar, S. A. A., Sakthinathan, G., Vignesh, R., Banu, J. R. y Al-Muhtaseb, H. (2019). Optimized transesterification reaction for efficient biodiesel production using Indian oilsardine fish as feedstock. *Fuel*, 253: 921-929. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.04.172>
- Liu, G., Yan, B., y Chen, G., 2013. Technical review on jet production. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 25: 59-70. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.03.025>
- Liu, C., Liu, J., Zhou, G., Tian, W., y Rong, L. (2013). A cleaner process for hydrocracking of jatropha oil into green diesel. *J. TAIWAN INST. CHEM. E.*, 44(2): 221-227. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2012.10.006>
- Liu, S., Zhu, Q., Guan, Q., He, L. y Li, W. (2015). Bio-aviation fuel production from hydroprocessing castor oil promoted by the nickel-based bifunctional catalysts. *Bioresour. Technol.*, 183: 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2015.02.056>
- López, D. E., Goodwin, J.G., Bruce, D. A., y Lotero, E. (2005). Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. *Appl. Catal. A.-G.*,

- 295(2): 97-105. <https://doi.org/10.1016/J.APCATA.2005.07.055>
- Lotero, E., Goodwin, Y. G., Bruce, D., Suwannakaran, K., Liu Y. y Lopez, D. E. (2006). The catalysis of biodiesel synthesis. En J. J. Spivey y K. M. Dooley (eds.), Royal Society of Chemistry, *Catalysis*, 19: 41-84.
- Mabee, W. E., Gregg, D. J. y Saddler, J. N. (2005). Assessing the emerging biorefinery sector in Canada. En B. H. Davison, B. R. Evans, M. Finkelstein y J. McMillan (eds.), *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 1a ed., vol. (121-124): 765-778). https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-1-59259-991-2_64
- Makarfi Isa, Y. y Tinashe Ganda, E. (2018). Bio-oil as a potential source of petroleum range fuels. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 81(1): 69-75. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.07.036>
- Mo, X., Lotero, E., Lu, C., Liu, Y. y Goodwin, J.G. (2008). A novel sulfonated carbon composite solid acid catalyst for biodiesel synthesis. *Catal. Lett.*, 123(1-2): 1-6. <https://doi.org/10.1007/s10562-008-9456-y>
- Monavari, S., Galba, M. y Zacchi, G. (2011). Influence of impregnation with lactic acid on sugar yields from steam pretreatment of sugarcane bagasse and spruce, for bioethanol production. *Biomass Bioenergy*, 35(7): 3115-3122. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.04.016>
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K. y Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 14(2): 578-597. <https://doi.org/10.1016/J.RSER.2009.10.003>
- Nava Bravo, I., Velásquez-Orta, S.B., Cuevas-García, R., Monje-Ramírez, I., Harvey, A., y Orta Ledesma, M. T. (2019). Bio-crude oil production using catalytic hydrothermal liquefaction (HTL) from native microalgae harvested by ozone-flotation. *Fuel*, 241: 255-263. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2018.12.071>
- Onda, A., Ochi, T., y Yanagisawa K. (2008). Selective hydrolysis of cellulose into glucose over solid acid catalysts. *Green Chem.*, 10: 1033-1037. <https://doi.org/10.1039/b808471h>
- Olcay, H., Subrahmanyam, A. V., Xing, R., Lajoie, J., Dumesic, J. A. y Huber, G. W. (2013). Production of renewable petroleum refinery diesel and jet fuel feedstocks from hemicellulose sugar streams. *Energy Environ. Sci.*, 6: 205-216. <https://doi.org/10.1039/C2EE23316A>
- Peters, M., Taylor, J., Gevo, Inc. (2011). Renewable jet fuel blendstock from isobutanol. International Patent WO. 2011140560, noviembre 10.
- Primus, C. K. (2015). Design and development of mild combustion. (Consultado: 2 de febrero, 2020). https://www.researchgate.net/publication/285131475_DESIGN_AND_DEVELOPMENT_OF_MILD_COMBUSTION
- Raman, J. K. y Gnansounou, E. (2017). Life cycle assessment of vetiver-based biorefinery with production of bioethanol and furfural. *Life-Cycle Assessment of Biorefineries*, 147-165. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63585-3.00005-X>
- Rawat, I., Kumar, R. R., Mutanda, T. y Bux, F. (2013). Biodiesel from microalgae: A critical evaluation from laboratory to large scale production. *Appl. Energy*, 103: 444-467. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.10.004>
- Renovetec. (2013). Plantas de biomasa. (Consultado: 29 de enero, 2020). <http://>

www.plantasdebiomasa.net/bioetan.html#top

- Ross, A. B., Biller, P., Kubacki, M. L., Li, H., Lea-Langton, A. y Jones, J. M. (2010). Hydrothermal processing of microalgae using alkali and organic acids. *Fuel*, 89 (9): 2234-2243. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.01.025>
- Rubio-Arroyo, M. F., Vicanco-Loyo, P., Juárez, M., Poisot, M. y Ramírez-Galicia, G. (2011). Bio-ethanol obtained by fermentation process with continuous feeding of yeast. *J. MEX. CHEM. SOC.*, 55(4): 242-245. (Consultado: 5 de febrero del 2020) ISSN 1870-249X. Disponible en: http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1870-249X2011000400010&lng=es&tlng=en
- Sajjadi, B., Chen, W.-Y., Raman, A. A. y Ibrahim, S. (2018). Microalgae lipid and biomass for biofuel production: A comprehensive review on lipid enhancement strategies and their effects on fatty acid composition. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 97: 200-232. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.07.050>
- Sanna, A. (2014). Advanced biofuels from thermochemical processing of sustainable biomass in Europe. *Bioenergy Res.*, 7 (1): 36-47. <https://doi.org/10.1007/s12155-013-9378-4>
- Serio, M. Di, Tesser, R., Pengmei, L., y Santacesaria, E. (2008). Heterogeneous catalysts for biodiesel production. *Energy Fuels*, 22(9): 207-217. <https://doi.org/10.1021/ef700250g>
- Shah, Z., Veses, R. C., Vagheti, J. C. P., Amorim, V. D. A. y Da Silva, R. (2019). Preparation of jet engine range fuel from biomass pyrolysis oil through hydrogenation and its comparison with aviation kerosene. *Int. J. Green Energy*, 16(4): 350-360. <https://doi.org/10.1080/15435075.2019.1566730>
- Sinha, A. K., Sibi, M. G., Naidu, N., Farooqui, S. A., Anand, M., y Kumar, R. (2014). Process intensification for hydroprocessing of vegetable oils: experimental study. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 53(49): 19062-19070. <https://doi.org/10.1021/ie502703z>
- Singh, R., Balagurumurthy, B., y Bhaskar, T. (2015). Hydrothermal liquefaction of macro algae: effect of feedstock composition. *Fuel*, 146 :69-74. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.01.018>
- Srifa, A., Faungnawakij, K., Itthibenchapong, V. y Assabumrungrat, S. (2015). Roles of monometallic catalysts in hydrodeoxygenation of palm oil to green diesel. *Chem. Eng. J.*, 278: 249-258. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.106>
- Suganuma, S., Nakajima, K., Kitano, M., Yamaguchi, D., Kato, H., Hayashi, S. y Hara M. (2010). Synthesis and acid catalysis of cellulose-derived carbon-based solid acid. *Solid State Sci.*, 12: 1029-1034. <https://doi.org/10.1016/j.solidstate-sciences.2010.02.038>
- Suresh, S. K., Suresh, P. V. y Kudre, T. G. (2019). 4-Prospective ecofuel feedstocks for sustainable production. En Azad, K. (ed.), *Advances in Eco-Fuels for a Sustainable Environment. Woodhead Publishing Series in Energy*, 89-117. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102728-8.00004-8>
- Takagaki, A., Tagusagawa, C. y Domen, K. (2008). Glucose production from saccharides using layered transition metal oxide and exfoliated nanosheets as a water-tolerant solid acid catalyst. *Chem. Commun.*, 42: 5363-5365. <https://doi.org/10.1039/b712345a>

- org/10.1039/b810346a
- Tan, I. S., Lam, M. K., y Lee K. T. (2013). Hydrolysis of macroalgae using heterogeneous catalyst for bioethanol production. *Carbohydr. Polym.*, 94(1): 561-566. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.01.042>
- Taylor, J. D., Jenni, M. M. y Peters, M. W. (2010). Dehydration of fermented isobutanol to produce renewable chemicals and fuels. *Top. Catal.*, 53:1224-1230. <https://doi.org/10.1007/s11244-010-9567-8>
- Tian, C., Li, B., Liu, Z., Zhang, Y. y Lu H. (2014). Hydrothermal liquefaction for algal biorefinery: A critical review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 38: 933-950. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.07.030>
- Trakarnpruk, W. y Porntangjitlikit, S. (2008). Palm oil biodiesel synthesized with potassium loaded calcined hydrotalcite and effect of biodiesel blend on elastomer properties. *Renew. Energy*, 33(7): 1558-1563. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2007.08.003>
- Verma, D., Rana, B. S., Kumar, R., Sibi, M. G. y Sinha, A. K. (2015). Diesel and aviation kerosene with desired aromatics from hydroprocessing of jatropha oil over hydrogenation catalysts supported on hierarchical mesoporous SAPO-11. *Appl. Catal. A: Gen.*, 490: 108-116. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2014.11.007>
- Virent Bio Forming, (2020). (Consultado: 1 junio, 2020). <https://www.virent.com/technology/bioforming>
- Vo, T. K., Lee, O. K., Lee, E. Y., Kim C. H., Seo J. W., Kim J. y Kim S. S. (2016). Kinetics study of the hydrothermal liquefaction of the microalga *Aurantiochytrium* sp. KRS101. *Chem. Eng. J.*, 306: 763-771. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.07.104>
- Xu, D., Lin, G., Guo, S., Wang, S., Guo, Y., y Jing, Z. (2018). Catalytic hydrothermal of algae and upgrading of biocrude: A critical review. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 97: 103-118. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2018.08.042>
- Xu, Y., Zheng, X., Yu, H. y Hu, X. (2014). Hydrothermal liquefaction of *Chlorella pyrenoidosa* for bio-oil production over Ce/HZSM-5. *Bioresour. Technol.*, 156: 1-5. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.01.010>
- Wang, B., Li, Y., Wu, N. y Lan, C. Q. (2008). CO₂ bio-mitigation using microalgae. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 79(5): 707-718. <https://doi.org/10.1007/s00253-008-1518-y>
- Wang, W. C. y Tao, L. (2016). Bio-jet fuel conversion technologies. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 53: 801-822. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.09.016>
- Yang, Y., Luo, H., Tong, G., Smith, K. J. y Tye, C. T. (2008). Hydrodeoxygenation of phenolic model compounds over MoS₂ catalysts with different structures. *Chin. J. Chem. Eng.*, 16(5): 733-739. [https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(08\)60148-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(08)60148-2)
- Zhan, N., Hu Y., Li, H., Yu, D., Han, Y., Huang, H. (2010). Lanthanum-phosphorous modified HZSM-5 catalysts in dehydration of ethanol to ethylene: A comparative analysis. *Catal. Commun.*, 11(7): 633-637. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2010.01.011>
- Zhang, J., Chen, S., Yang, R. y Yan, Y. (2010). Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. *Fuel*, 89(10): 2939-2944. <https://doi.org/10.1016/J.FUEL.2010.05.009>

Zhang, X1, Lei, H., Zhu, L., Wei, Y., Liu, Y., Yadavalli, G., Yan, D., Wu, J. y Chen S. (2015). Production of renewable jet fuel range alkanes and aromatics via integrated catalytic processes of intact biomass. *Fuel*, 160:375-385. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.08.006>