

Allanando el camino hacia la producción de biocombustibles de segunda generación

Paving the way to the production of second generation biofuels

A. Veses, T. García*

Instituto de Carboquímica (ICB-CSIC), Miguel Luesma Castán 4, 50180, Zaragoza.

*Corresponding author: tomas@icb.csic.es

Resumen

En este trabajo se presenta una visión sobre los avances y las pautas a seguir en la mejora de los bioaceites obtenidos a partir de la pirólisis de biomasa de origen lignocelulósico para la producción de biocombustibles de segunda generación. Uno de los procesos que está despertando un mayor interés es el craqueo catalítico con zeolitas, debido a que es un proceso que se lleva a cabo a temperaturas moderadas, presión atmosférica y sin aporte externo de hidrógeno. La idoneidad de las zeolitas para esta aplicación se basa en que estos sólidos cristalinos presentan una gran estabilidad hidrotérmica, una acidez controlable definida por su densidad y distribución de sitios ácidos de Brønsted y Lewis, y una estructura porosa desarrollada. Así, mediante el uso de zeolitas diseñadas a medida en las que se conjugan de forma óptima acidez y porosidad, el bioaceite es convertido en un líquido parcialmente desoxigenado constituido principalmente por compuestos aromáticos. Dado que estos compuestos son un pilar fundamental dentro de la industria del petróleo, este líquido podría ser enviado para su procesado en refinerías convencionales, donde se producirían los biocombustibles de segunda generación. Por ello, resulta de gran interés conocer los pasos que se han dado hasta la fecha en la optimización de los diferentes parámetros clave de las propiedades de las zeolitas y, de esta manera, poder dar un impulso definitivo al proceso de mejora de los bioaceites pirólíticos de origen lignocelulósico. Es indudable que este impulso permitiría allanar el camino en la producción de biocombustibles de segunda generación, como un complemento de carácter sostenible a la producción de combustibles líquidos a partir de fuentes fósiles.

Abstract

An overview of the progress and guidelines to follow during the upgrading of lignocellulosic biomass pyrolysis liquids to second-generation biofuels is presented in this study. One of the processes gaining greater interest is zeolite catalytic cracking since this process is carried out at moderate temperatures, atmospheric pressure and without extra hydrogen consumption. The suitability of the zeolites on this process is based on the fact that these solids present high hydrothermal stability, controllable acidity, determined by the density and distribution of Brønsted and Lewis acid sites, and a developed porous structure. Thus, the use of custom-made zeolites, where both acidity and porosity are optimized, allows transforming the pyrolytic bio-oil in a partially-deoxygenated liquid, mainly consisting of aromatics compounds. Since these compounds are the building blocks of the petrochemical industry, this liquid could be further processed in

conventional refineries, where second-generation bio-fuels would be produced. For these reasons, it is of great interest to know the current strategies applied in the optimization of the different key parameters of the zeolites. These data could help to give a definitive boost to the upgrading process of pyrolytic lignocellulosic bio-oils. There is no doubt that this impulse would contribute to paving the way to the production of second generation biofuels, as a sustainable complement to the production of liquid fuels derived from fossil fuels.

1. Introducción

Los combustibles fósiles son la mayor fuente de energía primaria en la actualidad. Sin embargo, su extracción y utilización conlleva asociado un grave impacto medioambiental. Además, el creciente aumento de la demanda de energía, especialmente en el sector transporte, junto con la limitación de las reservas de combustibles fósiles, dan lugar a un grave problema que precisa de una solución sostenible. En este sentido, el uso de energías renovables puede resultar beneficioso, no sólo reduciendo el impacto medioambiental asociado a los combustibles fósiles, sino también porque están distribuidas sobre la superficie de la tierra de una manera más uniforme y, además, porque su explotación requiere de la instalación de tecnologías con menores inversiones de capital. Entre todas las disponibles, la energía procedente de la biomasa residual lignocelulósica (forestal o agrícola) es una de las alternativas más prometedoras debido a diversos motivos entre los que se incluye su relativamente gran abundancia mundial, la no competencia con el mercado alimentario, su relativamente bajo coste y su balance neutro de emisiones de CO₂.

Dentro de los distintos procesos existentes para la valorización de la biomasa lignocelulósica, en los últimos años está surgiendo un renovado en el proceso de pirólisis. Así, la pirólisis se está mostrando como una alternativa más atractiva que la combustión directa o la gasificación, debido a que junto a una valorización energética, se produce una valorización material de los residuos en forma de un biochar y de un bioaceite, los cuales pueden ser almacenados y transportados fácilmente para su posterior utilización, reduciendo considerablemente los costes asociados al manejo y transporte de biomasa [1]. Si bien el uso y las aplicaciones del biochar son de gran interés, esta comunicación se centrará únicamente en los bioaceites y, en concreto, en dar una visión sobre el estado actual del arte en la producción de biocombustibles de segunda generación mediante el craqueo catalítico de estos bioaceites. Estos nuevos combustibles de carácter sostenible, obtenidos a partir de residuos agrícolas o forestales, pueden llegar a ser una parte de la solución

al problema de sostenibilidad generado por el uso creciente de los combustibles fósiles, ya que con un procesamiento adecuado podrían ser incorporados a las actuales infraestructuras de producción. La clave está en desarrollar procesos que puedan convertir la biomasa de una manera sostenible y eficiente.

Además conviene tener presente, que a todo lo expuesto hasta este momento, hay que sumar los intentos de la Unión Europea para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, promoviendo el uso de los biocombustibles. En concreto, se ha fijado como objetivo que un 10% de la energía total sea de origen renovable para el año 2020 [2]. La implementación de los biocombustibles de segunda generación, no sólo contribuiría a reducir la emisión de gases de efecto invernadero, sino que también se evitarían los problemas generados por el desarrollo de los biocombustibles de primera generación, biodiesel o bioetanol, como son la competencia con el mercado alimenticio y el consumo excesivo de dos recursos naturales de gran interés para la biodiversidad tales como la tierra de cultivo y el agua. Por todo esto, el uso del proceso de pirólisis de biomasa residual lignocelulósica para la producción de un bioaceite que pueda ser aprovechado para la producción de un biocombustible de segunda generación se ha fijado como un reto tecnológico de la sociedad actual. Sin embargo, todavía quedan numerosas dificultades tecnológicas que necesitan ser resueltas por la comunidad científica, entre las que destaca la búsqueda de catalizadores de alta eficiencia que presenten un comportamiento estable en la producción de estos biocombustibles.

2. Bioaceites

El líquido procedente de la pirólisis de biomasa, también conocido como bioaceite, posee un gran potencial de cara a su comercialización, no sólo para la producción de combustibles sino también como fuente de productos químicos. El bioaceite presenta una densidad de energía volumétrica que es al menos 4 ó 5 veces mayor que la biomasa sólida, lo que hace que una vez producido pueda ser transportado y almacenado de forma más económica y sencilla, convirtiéndole en un potencial vector energético de carácter renovable. Sin embargo, el bioaceite presenta unas propiedades extremadamente diferentes a las de aquellos combustibles líquidos comerciales procedentes de combustibles fósiles, no solo físicamente, sino también en cuanto a su composición química, lo que impide sobremanera su aplicación directa en las presentes infraestructuras. Este líquido se caracteriza por tener un alto contenido de agua (hasta un 30% en peso), un pH ácido debido a la presencia mayoritaria de ácidos carboxílicos y fenoles, y un poder calorífico que es aproximadamente la mitad de los combustibles convencionales. Otro grave problema que dificulta sobremanera su almacenamiento es que se trata de una matriz compleja con una alta inestabilidad química, debido a la presencia de distintos tipos de compuestos oxigenados que reaccionan entre ellos para dar lugar a la formación de resinas [3]. Por último, conviene mencionar que estos bioaceites no son miscibles con otros combustibles convencionales debido a su alta polaridad. En la Tabla 1, se muestra una comparación entre las propiedades de los líquidos de pirólisis y dos de los combustibles

convencionales ampliamente implementados en la industria del motor, como son la gasolina y el diésel. El alto contenido de oxígeno se postula como el origen de los problemas del bioaceite, sin embargo, el problema no radica solamente en la cantidad, sino también en la manera en la que está presente. Todo esto nos lleva a la conclusión de que en el planteamiento inicial de todo proceso de mejora de los bioaceites sea necesario, no solamente reducir en la mayor extensión posible el contenido de oxígeno de los bioaceites (desde un 45% hasta al menos un 7% que lo haga miscible con corrientes de refinería para su posterior procesamiento), sino también, o en el peor de los casos al menos, asegurar una transformación de los diferentes grupos funcionales oxigenados indeseables en otros más deseables que presenten una mayor estabilidad en el almacenamiento e incluso faciliten su miscibilidad con corrientes de refinería para su posterior procesamiento.

Tabla 1. Propiedades del bioaceite, el diésel y la gasolina.

Table 1. Bio-oil, diesel and gasoline properties.

Propiedad	Bioaceite	Diésel	Gasolina
H ₂ O (% en peso)	15-30	<0.1	<0.1
pH	2.5	5-6	5.5
TAN (mg KOH/g)	90-110	0.30	0.25
Análisis elemental			
C (% en peso)	54-58	86.6	84.5
H (% en peso)	5.5-7.0	13.3	13.1
N (% en peso)	0-0.2	1.8	-
O (% en peso)	35-40	0.0065	-
PCS (MJ/kg)	16-19	43-45	45-47
Densidad (kg/L)	1.2	0.838	0.723
Viscosidad 40°C (cP)	40-100	2.1	0.12
Peso molecular (kg/kmol)	370-550	203.7	100-105
Saturados (%)	21.3	64.2	46.9
Aromáticos (%)	6.0	29.8	36.2
Polares (%)	72.7	6.0	13.4
Número de cetano	5-25	50	5-20
Número de octano	-	-	95-98
Flash point (°C)	40-110	60.5	-45.0

3. Craqueo catalítico con zeolitas

El craqueo catalítico con zeolitas se presenta como uno de los procesos más prometedores para la mejora del bioaceite, hecho que queda constatado a partir del aumento exponencial que se ha dado en el número de artículos publicados en los últimos años con esta temática (ver Figura 1). Este proceso que está enfocado en reducir en la mayor medida posible su alto contenido de oxígeno, se lleva a cabo en presencia de un catalizador a temperaturas moderadas, presión atmosférica y sin la necesidad de un aporte de H₂. El proceso de craqueo catalítico puede realizarse de manera "ex situ" en el que los vapores generados durante el proceso de pirólisis son pasados por un lecho de catalizador, o de forma "in situ", también conocido como "pirólisis catalítica", en el que el catalizador y la biomasa son alimentados de forma conjunta al reactor de pirólisis. El proceso "ex situ" presenta diversas ventajas tales como

que se da un mejor control de las condiciones del proceso, se evita el contacto de la fracción sólida y/o cenizas con el catalizador y se produce un menor consumo del catalizador, permitiendo la posibilidad de diseñar catalizadores a medida. Sin embargo, también presenta algunas desventajas, ya que se ha observado cómo, en general, se produce un menor rendimiento a biocombustible y una mayor deposición de coque sobre la superficie del catalizador.

El proceso "ex situ" para la producción de biocombustibles de segunda generación está directamente relacionado con el craqueo catalítico en lecho fluidizado (FCC), uno de los procesos de conversión más importantes de la industria del refino de petróleo, donde el uso de materiales zeolíticos para la conversión de fracciones pesadas del petróleo a fracciones más valiosas es generalizado. Desafortunadamente, todos los intentos de extrapolar el proceso FCC al craqueo catalítico de bioaceites no han llegado a ser totalmente satisfactorios, debido a las grandes diferencias existentes entre las propiedades de ambas materias primas, que hacen que los catalizadores FCC no presenten unas prestaciones adecuadas [4]. En el caso del craqueo catalítico del bioaceite, si bien las zeolitas también se presentan como los candidatos más prometedores, debido especialmente a su gran estabilidad hidrotérmica, su acidez controlable, su estructura porosa y su organización cristalina, estas propiedades de los materiales deben ser de nuevo diseñadas a medida para esta aplicación. El proceso catalítico tiene lugar en los sitios activos de las zeolitas, tratándose de un mecanismo complejo donde diferentes reacciones se producen de forma simultánea, debido a la gran diversidad de compuestos con distintas funcionalidades presentes en los bioaceites. Varios estudios [4] han reportado que durante este proceso tienen lugar reacciones de craqueo, hidroxigenación, hidrogenación, deshidratación, descarboxilación, decarbonilación y polimerización [5], dando lugar a una reducción del contenido de oxígeno de los biocombustibles, que es eliminado en forma de CO, CO₂ o agua, e incrementando la producción de compuestos aromáticos sin la necesidad de un aporte externo de H₂. Algunos ejemplos de este tipo de reacciones se pueden encontrar en la Figura 2. Normalmente, las temperaturas del proceso varían entre 300 y 600°C [4]. Es importante una optimización de la temperatura del proceso que permita controlar el grado de craqueo, ya que si bien altas temperaturas suelen favorecer la selectividad a compuestos aromáticos, también se incrementa considerablemente la producción de gases ligeros y de depósitos de carbón en el catalizador, con lo que, en definitiva, se reduce el rendimiento global a compuestos aromáticos y, además, se reduce la estabilidad del catalizador. De la misma forma, es necesario llevar a cabo una optimización de los tiempos de residencia de los vapores en el lecho del catalizador. Así, si bien el proceso catalítico necesita tiempos de residencia relativamente altos, un tiempo de residencia demasiado alto lleva a la formación de depósitos de carbón sobre el catalizador [6].

Los primeros pasos en la búsqueda de un catalizador óptimo para esta aplicación se basaron en la utilización de zeolitas con diferentes topologías. Dentro de los diferentes materiales zeolíticos utilizados, se pudo

observar como las zeolitas de tipo ZSM-5 poseían un tamaño de poro ideal y una acidez idónea, para favorecer las reacciones de craqueo y aromatización en la producción de compuestos aromáticos con un ciclo aromático, mejorando de esta manera la calidad final de los biocombustibles obtenidos [4]. Para estos sólidos, se ha observado que una densidad de sitios ácidos de Brønsted intermedia, como aquella observada para zeolitas con relaciones Si/Al entre 15 y 25, incrementaba considerablemente la selectividad y el rendimiento a compuestos aromáticos durante el proceso catalítico.

El siguiente paso en la búsqueda de una zeolita con mejores prestaciones, se dirigió hacia la creación de una red secundaria de mesoporos. De esta forma se podría mejorar la accesibilidad a los sitios ácidos de la zeolita por parte de aquellos compuestos orgánicos de gran tamaño presentes en los bioaceites, que presentaban problemas de difusión. Así, se pudo observar como el desarrollo de mesoporosidad demostró ser beneficioso en el proceso de desoxigenación de los bioaceites, incrementando considerablemente el rendimiento a compuestos aromáticos [7]. Además, se ha demostrado recientemente que no solamente el desarrollo de la mesoporosidad y la accesibilidad a los puntos ácidos son parámetros clave que conducen a la mejora de los bioaceites, sino que también hay una interacción entre acidez y porosidad que debe ser considerada para producir un material óptimo. En concreto, se ha demostrado que la acidez Brønsted en la superficie externa y/o en las paredes de los mesoporos es el parámetro que controla la producción de compuestos aromáticos en zeolitas ácidas de porosidad jerarquizada [8].

Otra ruta para diseñar un catalizador óptimo conlleva la incorporación de elementos metálicos en las zeolitas, ya sea como cationes de intercambio o como nanopartículas en la superficie externa del catalizador. De este modo, se lleva a cabo la incorporación de nuevos puntos activos que, junto con los sitios ácidos ya presentes en la estructura cristalina de la zeolita, podrían llegar a mejorar las propiedades del líquido final [9]. Es decir, esta ruta se basa en el concepto de catalizadores bifuncionales, en los que las distintas especies activas puedan promover la existencia de reacciones en cascada sobre un único material, de manera que se mejore la producción de compuestos aromáticos y, por tanto, el grado de desoxigenación de los bioaceites. Gran parte de los trabajos realizados hasta la fecha se basa en la incorporación de metales de transición como son el Co y especialmente el Ni [10] [11] [12] a zeolitas ZSM-5, metales conocidos por su remarcable actividad en procesos de hidrogenación. Incorporando estas especies en forma de nanopartículas en la superficie de la zeolita, se han encontrado efectos positivos en la desoxigenación de bioaceites, así como ligeros aumentos en la producción de compuestos aromáticos. Estos efectos positivos se han relacionado con el hecho de que se promueven las reacciones de hidroxigenación sobre las nanopartículas de Co₃O₄ y NiO soportadas en la superficie del catalizador [10]. También se han encontrado efectos positivos en el rendimiento a la fracción aromática mediante la incorporación de Mg, Cu, Fe, Pd o Pt [9] [11], a zeolitas ZSM-5. De forma general, se ha observado que el aumento

de la fracción aromática es atribuido a que se promueve la existencia de reacciones en cascada entre las especies metálicas y la acidez Brønsted de la zeolita. Siguiendo esta línea, hay que destacar el uso de zeolitas ZSM-5 intercambiadas con Ga [13]. Para este material, se ha observado que la presencia de Ga en las posiciones de intercambio favorece las reacciones de decarbonilación de aldehídos a olefinas, que posteriormente dan lugar a la formación de aromáticos mediante reacciones de oligomerización y aromatización producidas en los sitios ácidos de Brønsted de la zeolita. Como resultado, se produce uno de los mayores rendimientos a la fracción aromática observado hasta la fecha en la producción de biocombustibles de segunda generación a partir de bioaceites [13].

Por último, conviene destacar que aunque la mesoporosidad y la incorporación de especies metálicas han demostrado ser favorables por separado en los procesos de mejora de bioaceites, el uso de catalizadores bifuncionales que presenten una red secundaria de mesoporos junto con especies metálicas, es todavía muy limitado, por lo que se abre una nueva vía de investigación de gran interés para la comunidad científica. En este sentido, el potencial de estos materiales ha quedado demostrado recientemente por varios autores. Así, en primer lugar, se ha demostrado que el uso de una zeolita mesoporosa ZSM-5 intercambiada con Ga promueve la producción de compuestos aromáticos, alcanzándose rendimientos, así como grados de desoxigenación, mayores que aquellos conseguidos bien con la zeolita de porosidad jerarquizada ácida, bien con la zeolita microporosa ZSM-5 intercambiada con Ga [14]. Por otro lado, también se ha demostrado recientemente que la incorporación de Mg como catión de intercambio dentro de la estructura de una zeolita ZSM-5 mesoporosa, lleva a mayores grados

de desoxigenación de los bioaceites. Este hecho se ha relacionado con que la presencia de cationes Mg en las posiciones de intercambio de la zeolita ZSM-5 jerarquizada, favorece las reacciones de quetonización de ácidos con aldehídos para producir cetonas [15], que presentan menores contenidos en oxígeno que los compuestos oxigenados de partida así como una mayor estabilidad en el almacenamiento. De este modo, aunque queda demostrada la gran importancia que puede llegar a tener la incorporación de elementos metálicos como nuevos puntos activos en zeolitas de porosidad jerarquizada; todavía se hace necesario seguir investigando en el desarrollo de nuevos materiales para la producción de biocombustibles de segunda generación a partir de bioaceites, en los que se combinen de forma exitosa las propiedades de estos nuevos puntos activos, junto a las propiedades intrínsecas de las zeolitas.

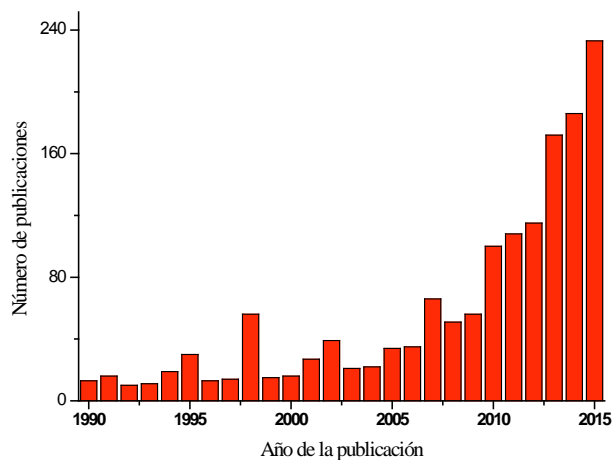


Figura 1. Número de publicaciones atendiendo a la búsqueda: Bioaceite Zeolite Cracking.

Figure 1. Number of publications related to the search: Bio-oil Zeolite Cracking.

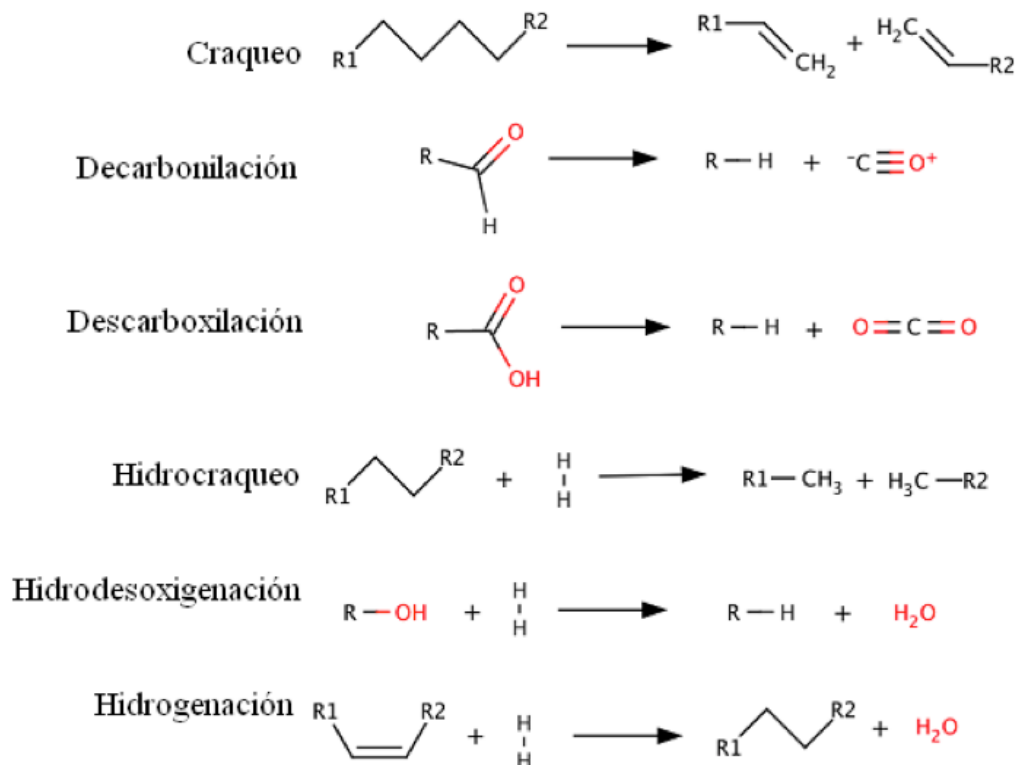


Figura 2. Reacciones representativas en el proceso de craqueo catalítico del bioaceite.

Figure 2. Representative catalytic cracking reactions of bio-oils.

4. Conclusiones

El proceso de craqueo catalítico del bioaceite se presenta como una posible solución al problema medioambiental asociado con el uso de los combustibles fósiles, y como un método sostenible de producción de nuevos combustibles en fase líquida complementarios a dichos combustibles. Si bien es cierto que se están realizando grandes avances en el desarrollo de catalizadores específicos para el proceso de craqueo catalítico del bioaceite, todavía queda camino por recorrer hasta poder llevar el proceso a escala industrial. En este sentido, la utilización de catalizadores bifuncionales basados en zeolitas jerarquizadas en las que se incorporen distintas especies activas que puedan actuar en cascada hacia la producción de compuestos aromáticos, parece ser una de las líneas de investigación con mayor potencial de mejora. No obstante, conviene dejar claro que en la búsqueda de este catalizador ideal, no sólo se deberá incrementar la eficiencia del mismo, dando lugar a una mayor producción de biocombustibles de segunda generación con mejores prestaciones, sino que también deberá demostrar una alta estabilidad en las condiciones de proceso.

5. Referencias

[1] Bridgwater AV, Peacocke GVC. Fast pyrolysis processes for biomass. *Renew Sust Energy Rev* 2000; 4: 1–73.

[2] DIRECTIVA 2009/28/CE del parlamento europeo y del consejo de 23 de abril de 2009.

[3] Bridgwater AV. Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass Bioenerg* 2012; 38: 68–94.

[4] Mortensen, PM, Grunwaldt JD, Jensen PA, Knudsen KG, Jensen AD. A review of catalytic upgrading of bioaceite to engine fuels. *Appl Catal A* 2011; 407: 1–19.

[5] Dickerson T, Soria J. Catalytic Fast Pyrolysis: A Review. *Energies* 2013; 6: 514–538.

[6] Vitolo S, Bresci B, Seggiani M, Gallo MG. Catalytic upgrading of pyrolytic oils over HZSM-5 zeolite: behaviour of the catalyst when used in repeated upgrading-regenerating cycles. *Fuel* 2001; 80: 17–26.

[7] Lee, H. I.; Park, H. J.; Park, Y. K.; Hur, J. Y.; Jeon, J. K.; Kim, J. M. Synthesis of highly stable mesoporous aluminosilicates from commercially available zeolites and their application to the pyrolysis of woody biomass. *Catal. Today* 2008, 132, 68–74.

[8] Puértolas B, Veses A, Callén MS, García T, Mitchell S, Pérez-Ramírez, J. Porosity-acidity interplay in hierarchical ZSM-5 zeolites for crude bioaceite valorization to aromatics. *ChemSusChem* 2015; 8: 3283–3293.

[9] Rezaei PS, Shafaghat H, Daud WAW. Production of green aromatics and olefins by catalytic cracking of oxygenate compounds derived from biomass pyrolysis: A review. *Appl Catal A* 2014; 469: 490 – 511.

[10] Iliopoulou EF, Stefanidis SD, Kalogiannis KG, Delimitis A, Lappas AA, Triantafyllidis KS Catalytic upgrading of biomass pyrolysis vapors using transition metal-modified ZSM-5 zeolite. *Appl Catal B* 2012; 127: 281–290.

[11] Veses, A.; Puértolas, B.; Callén, M. S.; García, T. Catalytic upgrading of biomass derived pyrolysis vapors over metal-loaded ZSM-5 zeolites: Effect of different metal cations on the bio-oil final properties. *Microp Mesop Mat* 2015, 209, 189–196.

[12] Valle B, Gayubo AG, Aguayo, Olazar M, Bilbao J. Selective Production of Aromatics by Crude Bioaceite Valorization with a Nickel-Modified HZSM-5 Zeolite Catalyst. *Energy Fuels* 2010; 24: 2060–2070.

[13] Cheng Y-T, Jae J, Shi J, Fan W, Huber GW. Production of renewable aromatic compounds by catalytic fast pyrolysis

of lignocellulosic biomass with bifunctional Ga/ZSM-5 catalysts. *Angew Chem Int Ed* 2012; 51: 1387–1390.

[14] Li, J.; Yu, Y.; Li, X.; Wang, W.; Yu, G.; Deng, S.; Huang, J.; Wang, B.; Wang, Y. Maximizing carbon efficiency of petrochemical production from catalytic co-pyrolysis of biomass and plastics using gallium-containing MFI zeolites. *Appl. Catal., B* 2015, 172–173, 154–164.

[15] Veses, A, Puértolas B, López JM, Callén MS, Solsona B, García T. Promoting the deoxygenation of bioaceite by metal-loaded hierarchical ZSM-5 zeolites. *ACS Sustain Chem Eng*, 2016, doi: 10.1021/acssuschemeng.5b01606.