

# *Biocombustibles avanzados*

Grado en Ingeniería Química Industrial

Trabajo de Fin de Grado realizado por

**Eduardo Yanes Carballo**

Trabajo tutorizado a cargo de los profesores

**María Emma Borges China**

**Héctor de Paz Carmona**

Curso 2022-2023

# ÍNDICE

|                                                                                                                                |            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| <b>RESUMEN .....</b>                                                                                                           | <b>6</b>   |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                                                                           | <b>7</b>   |
| <b>1. Introducción .....</b>                                                                                                   | <b>8</b>   |
| <b>2. Biocombustibles de primera generación .....</b>                                                                          | <b>14</b>  |
| 2.1. <i>Producción de Bioetanol (1G).....</i>                                                                                  | <i>15</i>  |
| 2.2. <i>Producción de Biodiésel (1G).....</i>                                                                                  | <i>21</i>  |
| <b>3. Biocombustibles de segunda generación .....</b>                                                                          | <b>30</b>  |
| 3.1. <i>Producción de Bioetanol (2G).....</i>                                                                                  | <i>32</i>  |
| 3.2. <i>Producción de Biobutanol (2G).....</i>                                                                                 | <i>37</i>  |
| 3.3. <i>Producción de Biogás .....</i>                                                                                         | <i>40</i>  |
| <b>4. Biocombustibles de tercera generación .....</b>                                                                          | <b>44</b>  |
| 4.1. <i>Producción de Bioetanol (3G).....</i>                                                                                  | <i>45</i>  |
| 4.2. <i>Producción de Biodiésel (3G).....</i>                                                                                  | <i>48</i>  |
| 4.3. <i>Producción de Biohidrógeno.....</i>                                                                                    | <i>51</i>  |
| 4.4. <i>Producción de Jet Fuel.....</i>                                                                                        | <i>54</i>  |
| <b>5. Biocombustibles de cuarta generación .....</b>                                                                           | <b>59</b>  |
| 5.1. <i>Producción de Isopreno .....</i>                                                                                       | <i>61</i>  |
| 5.2. <i>Producción de Biobutanol (4G).....</i>                                                                                 | <i>64</i>  |
| <b>6. Procesos asociados a biocombustibles avanzados .....</b>                                                                 | <b>67</b>  |
| 6.1. <i>Proceso de producción de bioaceites a partir de la co-pirólisis. ....</i>                                              | <i>67</i>  |
| 6.2. <i>Proceso integrado Fischer – Tropsch para producir biodiésel y biogasolina.....</i>                                     | <i>76</i>  |
| 6.3. <i>Producción de HVO a través del proceso NExBTL y de SAF a partir del hidrot ratamiento de aceites de camelina .....</i> | <i>82</i>  |
| <b>7. Análisis Bibliométrico.....</b>                                                                                          | <b>93</b>  |
| <b>8. Conclusiones.....</b>                                                                                                    | <b>99</b>  |
| <b>9. Conclusions .....</b>                                                                                                    | <b>100</b> |
| <b>10. Bibliografía.....</b>                                                                                                   | <b>102</b> |

## ÍNDICE DE FIGURAS

|                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig.1: Evolución del uso de biocombustibles en el sector del transporte .....            | 9  |
| Fig.2: Evolución del consumo mundial de energía para el transporte .....                 | 10 |
| Fig.3: Diagrama básico de la planta de primera generación optimizada .....               | 15 |
| Fig.4: Diagrama básico de la planta de bioetanol de primera generación .....             | 19 |
| Fig.5: Diagrama de flujo del proceso de producción de furfural.....                      | 19 |
| Fig. 6: Producción mundial de biodiésel por país en 2018 .....                           | 21 |
| Fig. 7: Reacción química del proceso de producción de biodiésel .....                    | 24 |
| Fig. 8: Diagrama de flujo de producción de biodiésel a partir de semillas de colza ..... | 28 |
| Fig. 9: Esquema de las rutas principales de producción de biocombustibles (2G) .....     | 30 |
| Fig. 10: Integración del proceso de producción de etanol lignocelulósico .....           | 33 |
| Fig. 11: Diagrama de flujo del proceso de biobutanol .....                               | 38 |
| Fig. 12: Separación de fases del proceso y modelado de co-digestión anaeróbica .....     | 41 |
| Fig. 13: Diagrama de las rutas de producción de bioetanol mediante microalgas .....      | 47 |
| Fig. 14: Diagrama del proceso de producción de biodiésel .....                           | 48 |
| Fig. 15: Diagrama del proceso directo de biofotólisis .....                              | 52 |
| Fig. 16: Diagrama del proceso indirecto de biofotólisis .....                            | 53 |
| Fig. 17: Diagrama del proceso FT – SPK .....                                             | 56 |
| Fig. 18: Diagrama del proceso FTJ .....                                                  | 57 |
| Fig. 19: Diagrama del proceso TTJ .....                                                  | 57 |
| Fig. 20: Esquema de producción de biocombustibles de cuarta generación .....             | 60 |
| Fig. 21: Proceso de producción de Isopreno .....                                         | 62 |
| Fig. 22: Proceso de producción de biobutanol .....                                       | 65 |

|                                                                                                                    |    |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Fig. 23: Diagrama del proceso de co-pirólisis para producir bioaceites .....                                       | 69 |
| Fig. 24: Efecto de la temperatura en los productos de la pirólisis .....                                           | 71 |
| Fig. 25: Efecto de la temperatura y proporción de desechos plásticos frente la densidad del bioaceite .....        | 72 |
| Fig. 26: Efecto de la temperatura y proporción de desechos plásticos frente la viscosidad del bioaceite .....      | 73 |
| Fig. 27: Efecto de la temperatura y proporción de desechos plásticos frente al poder calorífico .....              | 74 |
| Fig. 28: Diagrama de flujo del proceso para la producción de 1000 kg de crudo FT/h usando catalizador Fe/CNT ..... | 78 |
| Fig. 29: Diagrama de flujo del proceso HVO .....                                                                   | 84 |
| Fig. 30: Proceso NExBTL para la producción de biodiésel .....                                                      | 84 |
| Fig. 31: Diagrama del proceso de hidrotratamiento de aceite de camelina .....                                      | 88 |
| Fig. 32: Documentos publicados por año .....                                                                       | 93 |
| Fig. 33: Documentos publicados por autor .....                                                                     | 95 |
| Fig. 34: Documentos publicados por país .....                                                                      | 96 |
| Fig. 35: Documentos publicados por país, diagrama sectorial .....                                                  | 97 |
| Fig. 36: Documentos publicados por tipo .....                                                                      | 98 |

## ÍNDICE DE TABLAS

|                                                                                |    |
|--------------------------------------------------------------------------------|----|
| Tabla 1: Clasificación de Biocombustibles. ....                                | 12 |
| Tabla 2: Parámetros de la destilería autónoma optimizada. ....                 | 16 |
| Tabla 3: Composición del bagazo de la caña de azúcar. ....                     | 17 |
| Tabla 4: Propiedades del Diésel convencional vs Biodiésel. ....                | 22 |
| Tabla 5: Ventajas e Inconvenientes de los catalizadores homogéneos. ....       | 25 |
| Tabla 6: Ventajas e Inconvenientes de los catalizadores heterogéneos.....      | 26 |
| Tabla 7: Biorrefinerías para la producción de Bioetanol (2G).....              | 32 |
| Tabla 8: Composición del crudo refinado Fischer – Tropsch .....                | 80 |
| Tabla 9: Composición de olefinas y parafinas del crudo Fischer – Tropsch ..... | 80 |
| Tabla 10: Propiedades del HVO, BTL (EN 590:2004), GTL y FAME.....              | 82 |
| Tabla 11: Documentos publicados por año .....                                  | 94 |
| Tabla 12: Documentos publicados por autor .....                                | 95 |
| Tabla 13: Documentos publicados por país .....                                 | 97 |
| Tabla 14: Documentos publicados por tipo .....                                 | 98 |

## RESUMEN

El presente trabajo de revisión bibliográfica tiene como objetivo principal el estudio de los biocombustibles avanzados y su incorporación en el mercado de transporte, a través de una estrategia energética que busca principalmente sustituir en la medida de lo posible el uso convencional de los combustibles derivados del petróleo.

Por un lado, este trabajo tuvo un primer enfoque en la búsqueda de distintos biocombustibles, los cuales, agrupados por generaciones, difieren unos de otros según sea la materia prima requerida para su producción.

En la actualidad, existen cuatro generaciones diferentes de biocombustibles, siendo la cuarta la más actual y de la que menor información se posee.

Por otro lado, el segundo enfoque estuvo en el estudio de los procesos de producción de biocombustibles avanzados, siendo alguno de ellos la pirólisis, la síntesis de Fischer – Tropsch y el hidrotratamiento de aceites vegetales.

Por último, se realizó un análisis bibliométrico mediante los datos recogidos en la web *Scopus*, sobre la evolución e influencia en estos últimos 20 años de los biocombustibles avanzados. Consiguiendo así, clarificar el desarrollo en investigaciones, la creciente importancia por parte de los países y los autores más destacados y de mayor repercusión en esta rama de conocimiento.

## ABSTRACT

The main objective of this present bibliographic review work is the study of advanced biofuels and their incorporation into the transport market through an energy strategy that mainly looks to replace, as far as possible, the conventional use of petroleum derivatives.

On the one hand, this work first focused on searching for different biofuels, which, group by generations, differ depending on the raw material required for their production. There are four different generations of biofuels, the fourth being the most current and the one for which there is less information.

On the other hand, the second focus was on the study of advanced biofuel production processes, including the pyrolysis, Fischer-Tropsch synthesis and hydrotreatment of vegetable oils.

Finally, a bibliometric analysis was carried out using the data collected on the *Scopus* website, the evolution and influence of advanced biofuels in the last 20 years. This way clarifies the development in research, the growing importance on the part of the countries and the most prominent authors and the most significant impact of this branch of knowledge.

## 1. Introducción

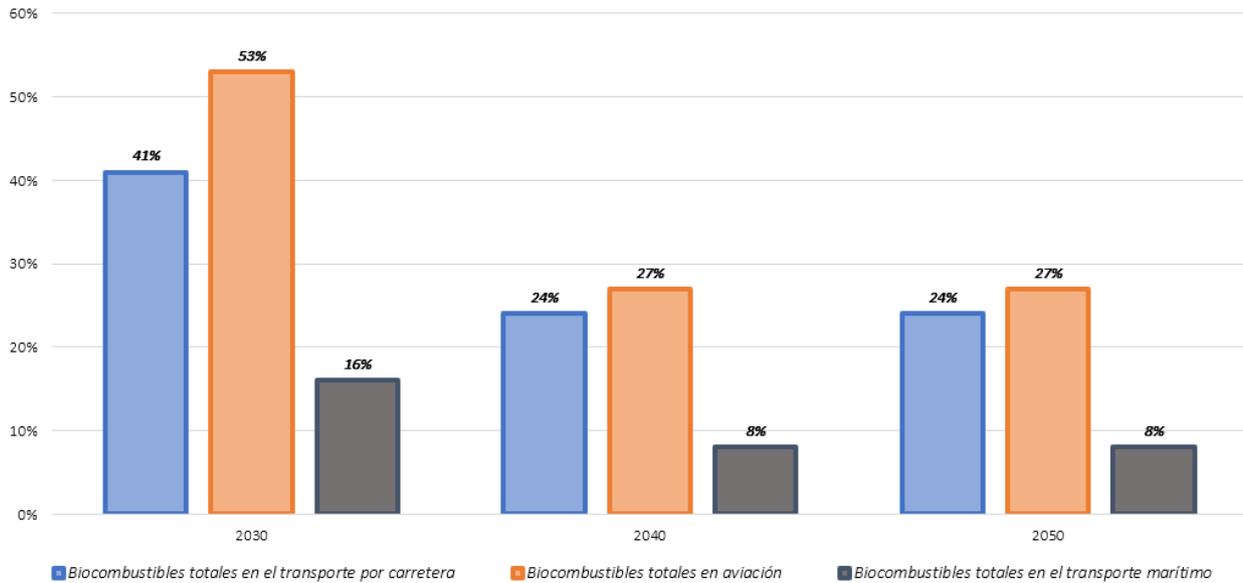
En Europa, se han promovido y apoyado los combustibles alternativos sostenibles como un medio eficaz para lograr la descarbonización del transporte. A lo largo de los años se ha definido un marco legislativo en la UE para apoyar y estimular este aspecto en el sector del transporte, ejemplo de ello serían: la Directiva de energías renovables (RED) y la Directiva de calidad del combustible (FQD) 98/70/EC, modificada por la Directiva 2009/30/EC, que son dos pilares fundamentales en la estrategia reciente de la UE.<sup>[1]</sup>

La RED estableció objetivos para el consumo de energías renovables, incluido un objetivo específico que exigía hasta un 10 % en el transporte para 2020. En cambio, el FQD definió un objetivo de reducción de gases de efecto invernadero (GEI) para los proveedores de combustible, que requería una reducción de la intensidad de GEI de la mezcla de combustibles en un 6 % con la misma línea de tiempo. Es por ello, que se estableció un conjunto de criterios de sostenibilidad en RED y FQD para definir la elegibilidad de los biocombustibles renovables.

Por otro lado, la creciente demanda de biocombustibles produjo que ambas directivas se modificaron en 2015 para tener en cuenta el cambio indirecto del uso de la tierra (ILUC). Esta directiva limitó la contribución de los biocombustibles que compiten con alimentos/piensos a la proporción máxima del 7 % de los combustibles para el transporte, e introdujo un subobjetivo no vinculante del 0,5 % para los biocombustibles avanzados.

Por todo ello, en diciembre de 2019, la Comisión Europea adoptó el “European Green Deal” o “Pacto Verde Europeo”. Este ambicioso paquete de medidas tiene como objetivo hacer que Europa sea climáticamente neutra para 2050, donde sus bases se asientan sobre una evaluación de impacto exhaustiva para reducir aún más los niveles de emisiones de GEI para 2030. Como consecuencia, la UE propondrá revisar todos los instrumentos políticos relevantes para generar reducciones adicionales de emisiones de GEI, incluido el despliegue de combustibles de transporte con cero o bajas emisiones de carbono.<sup>[1]</sup>

A continuación, se muestran las previsiones que se plantean en el uso de biocombustibles para los diversos subsectores del transporte, **Fig. 1**:



**Fig.1: Evolución del uso de biocombustibles en el sector del transporte.** [1]

Los biocombustibles renovables existen desde hace mucho tiempo, pero la gasolina y el gasóleo barato los han mantenido al margen. Es por ello, que ahora surgen como una vía de escape al convencional uso de los combustibles fósiles, debido a la actual problemática del cambio climático, la inestabilidad de los precios del petróleo y las políticas de seguridad energética emprendida por muchos países. [2,3]

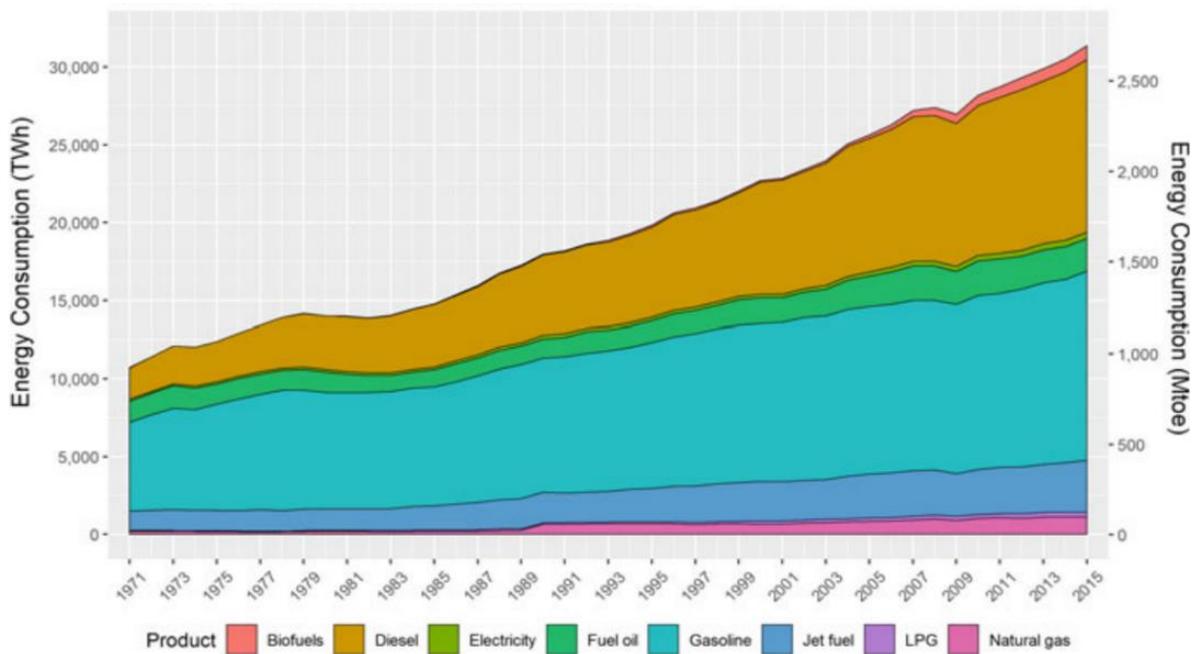
Los primeros estudios en biocombustibles se centraron en aplicaciones de transporte, cuya base eran procesos bien establecidos de conversión de azúcares vegetales en etanol mediante la fermentación y la mejora de aceites vegetales, a través de la transesterificación, es decir, la reacción que se produce entre un triglicérido con un alcohol para formar ésteres y glicerol. [4]

El etanol es un combustible de alto octanaje compatible con la mayor parte de los motores de combustión interna, donde su alto nivel de interés como biocombustible fue motivado por la fusión a priori fácil con la infraestructura existente y el costo relativamente bajo de producir el combustible debido a una industria de producción de alcohol existente y verificada.

De manera contigua, el biodiésel ganó importancia para los motores de encendido por compresión, o diésel, debido a su relativa facilidad de fabricación. El ingeniero francés **Rudolf Karl Diesel** sugirió en 1912 el uso de aceites vegetales como combustible para el transporte en los inicios de una sociedad impulsada por el motor de combustión interna, enunciando las siguientes palabras:

*“El hecho de que se puedan usar aceites grasos de fuentes vegetales puede parecer insignificante hoy en día, pero tales aceites quizás lleguen a tener, con el tiempo, la misma importancia que algunos aceites minerales naturales y productos de alquitrán tienen ahora... ser producidos a partir del calor del sol, que siempre está disponible para fines agrícolas, incluso cuando se agotan todas nuestras reservas naturales de combustibles sólidos y líquidos”.* [4]

A continuación, se muestra una evolución del consumo mundial de energía para el transporte por combustible, **Fig. 2**:



**Fig.2: Evolución del consumo mundial de energía para el transporte.** [5]

Como se observa en la **Fig.2** los derivados del petróleo (Diesel y Gasolina) en su inmensa mayoría copan el mercado de las reservas de energía utilizadas en todo el mundo y, a pesar de que la fuente no parece que vaya a terminarse tan pronto como se esperaba, el problema radica en si la velocidad de procesamiento y distribución de este será suficiente para abastecer el mercado en unas décadas. [5]

No obstante, el concepto de utilizar las tierras de cultivo para producir biocombustibles en lugar de alimentos conlleva sus propios retos, y las soluciones que se basan en residuos u otras materias primas aún no han podido competir en precio y escala con los combustibles convencionales.<sup>[6]</sup> Por todo ello surge el debate Food vs Fuel <sup>[7]</sup>, en el cual su objetivo es la búsqueda de una gran inversión para aumentar la producción mundial de alimentos, a través de una intensificación sostenible en lugar de una expansión de la tierra agrícola para no dañar los sumideros de carbono o la biodiversidad.

Otras posibles estrategias a seguir podrían ser el aumento de la producción de alimentos frente a los desafíos de la tierra, el agua y las energías finitas en un momento de cambio climático que requerirá una investigación considerable y programas de implementación bien financiados. Además, de la accesibilidad y la disponibilidad de alimentos. También, se necesitan de inversiones que promuevan la generación de ingresos para mejorar la capacidad de comprar alimentos.

Sin embargo, la producción de alimentos no puede ser el único impulsor de la toma de decisiones sobre el manejo de la tierra, ya que los ecosistemas proporcionan muchos más servicios que son extremadamente importantes para el bienestar humano.

A continuación, se muestra una visión de la bioenergía en términos de cuatro ganancias principales para la sociedad. <sup>[7]</sup>

En primer lugar, la bioenergía mitiga las emisiones de carbono a través de la sustitución de combustibles fósiles y el decomiso del suelo, donde el valor económico potencial de los servicios ecosistémicos regulatorios de biocombustibles de cultivos energéticos se cuantifica en términos del valor del carbono equivalente mitigado.

En segundo lugar, la bioenergía puede contribuir significativamente a la seguridad energética mediante la reducción de la dependencia de los combustibles fósiles. Los biocombustibles representan una fuente de combustible líquido que puede contarse como parte de las reservas de petróleo, con implicaciones obvias para la seguridad del combustible.

En tercer lugar, los biocombustibles brindan nuevas opciones que estimulan el desarrollo económico rural y urbano. Además, los cultivos energéticos brindan nuevas opciones para los agricultores y crean puestos de trabajo más arriba en la cadena de suministro.

En cuarto lugar, la bioenergía tiene un alcance considerable sin explotar para reducir la alta huella de carbono de la producción de alimentos y desvincular la producción de alimentos de los costos y riesgos derivados de los altos y volátiles precios del petróleo. Por lo que, se necesita más investigación para conectar la producción de recursos de biomasa en la granja y las diferentes formas de bioenergía que conducen a la reducción de las emisiones de GEI para compensar la alta huella de carbono de la producción de alimentos. [7]

Por lo que respecta a la clasificación de los biocombustibles, estos se agrupan por generaciones dependiendo de la materia prima que emplean para su producción, **Tabla 1:**

| Biocombustibles de primera generación (1G)                                                                                  | Biocombustibles de segunda generación (2G)                                                                                                                                                  | Biocombustibles de tercera generación (3G)                                                                             | Biocombustibles de cuarta generación (4G)                                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Producidos por procesos termoquímicos a partir de cultivos agrícolas comestibles (aceites vegetales, caña de azúcar, maíz). | Producidos a partir de biomasa lignocelulósica, derivada de materiales vegetales reciclados y otros productos de residuo (cultivos leñosos, residuos agrícolas, aceites de fritura usados). | Producidos a partir del aceite natural de microalgas o cianobacterias, las cuales son cultivadas en tanques o lagunas. | Producidos a partir de la modificación genética de microalgas para mejorar la eficiencia en la captación y almacenamiento del CO <sub>2</sub> . |

**Tabla 1: Clasificación de Biocombustibles.** [6]

En cuanto a los biocombustibles avanzados, estos son producidos a través de procesos no convencionales o avanzados, como serían las síntesis de Fischer – Tropsch, la pirólisis, el hidrotratamiento de aceites vegetales y la gasificación, los cuales difieren de los procesos convencionales usados para producir biocombustibles simples como serían la transesterificación, la hidrólisis, entre otros.



## 2. Biocombustibles de primera generación

Su producción comenzó en los años 90, cuando agricultores estadounidenses sintetizaron combustible a partir de maíz para alimentar la maquinaria que utilizaban. Es un proceso de conversión bastante simple y barato, pero presenta un rendimiento bajo, y una gran desventaja por el empleo de campos de cultivo para la producción de este. Es por ello, por lo que la UE ha limitado su uso en gran medida.<sup>[6]</sup>

En un estudio realizado por el Consejo Asesor de Ciencias de las Academias Europeas (EASAC) se concluye que los biocombustibles de primera generación, una vez que se tienen en cuenta todos los impactos del cultivo de biomasa, proporcionan poca o ninguna de las reducciones de GEI exigidas en la Directiva (EASAC 2012), que a su vez ponen en riesgo alimentos, agricultura y ecosistemas naturales.

En el estudio del EASAC se insta a la investigación sistemática de las mejoras anticipadas de los biocombustibles de segunda generación obtenidos de partes no comestibles de las plantas y recomienda un mayor desarrollo de biocombustibles de tercera generación extraídos de algas como un proceso apropiado para mejorar la producción de biocombustibles. Sin embargo, se necesitan soluciones mucho más innovadoras (biocombustibles de cuarta generación) para reemplazar todos los combustibles fósiles.<sup>[8]</sup>

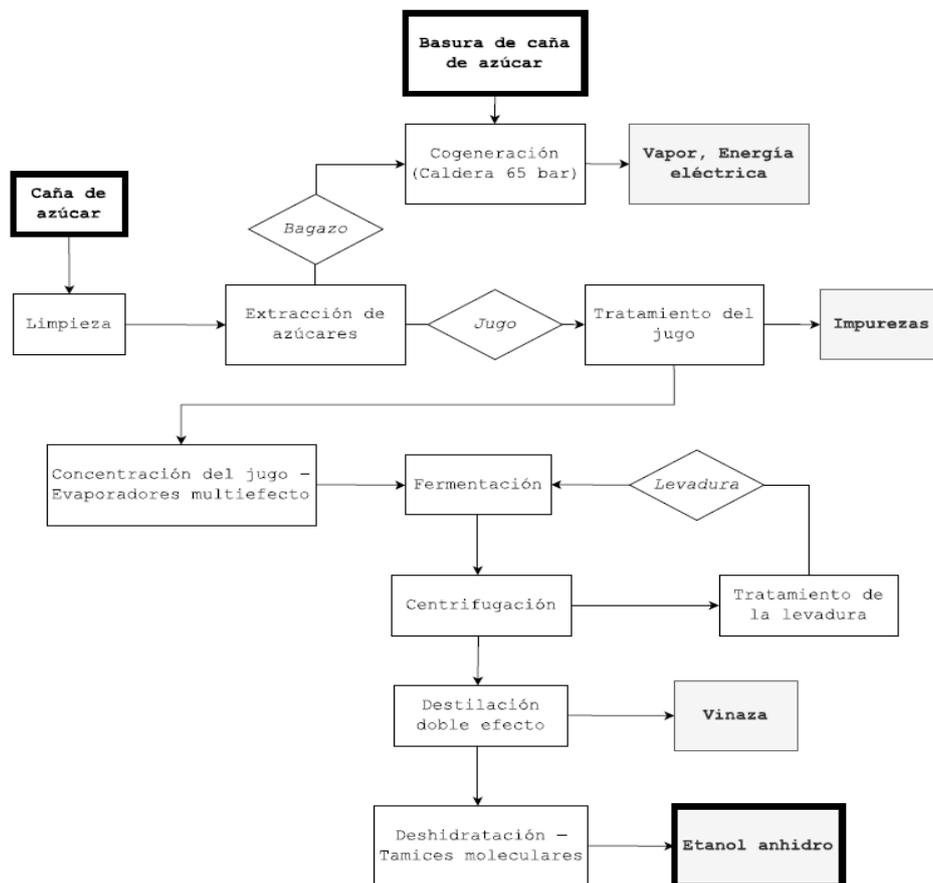
A continuación, se describen los diferentes biocombustibles de primera generación que se van a reseñar en este apartado: Bioetanol (1G) y Biodiésel (1G).

## 2.1. Producción de Bioetanol (1G)

El proceso de producción de etanol de primera generación se basa en una biorrefinería de caña de azúcar optimizada, con mejoras de procesos que conducen a un consumo reducido de vapor y una gran producción de electricidad. <sup>[9]</sup>

Por un lado, esta configuración está compuesta por un sistema de cogeneración eficiente (calderas de 65 bar (6,5 MPa)), que representan la tendencia actual para las nuevas instalaciones de caña de azúcar en Brasil.

Por otro lado, se emplean impulsores directos en los molinos, que consiguen una mayor eficiencia de los impulsores de vapor habituales que se encuentran hoy en día en la industria. El proceso tiene una capacidad de procesamiento de 500 t de caña de azúcar por hora, lo que se resume en 2 millones de t de caña de azúcar por año, lo cual representa la capacidad promedio de los molinos brasileños. A continuación, se muestra el diagrama básico de la planta de primera generación optimizada, **Fig.3**:



**Fig.3: Diagrama básico de la planta de primera generación optimizada.** <sup>[9]</sup>

Los principales parámetros de la planta se basan en datos proporcionados por la industria, información que es aportada por **Seabra et al.** <sup>[10]</sup>, **Tabla 2:**

| Parámetro                                                                             | Valor              |
|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------|
| Caña de azúcar procesada <sup>(a)</sup>                                               | 500 TC/h           |
| Contenido total de azúcares reductores de la caña de azúcar                           | 15,3%              |
| Contenido de fibra de caña de azúcar                                                  | 13%                |
| Basura de caña de azúcar producida en el campo <sup>(b)</sup>                         | 140 kg/TC          |
| Fracción de basura de caña de azúcar transportada a la industria                      | 50%                |
| Eficiencia de extracción de jugo en los molinos                                       | 96%                |
| Eficiencia de la fermentación                                                         | 90%                |
| Contenido de etanol del vino alimentado en las columnas de destilación <sup>(c)</sup> | 8,5ºGL             |
| Pureza del etanol hidratado                                                           | 93% en peso        |
| Pureza del etanol anhidro                                                             | 99,6% en peso      |
| Eficiencia de caldera de 65 bar (base LHV)                                            | 87%                |
| Temperatura del vapor de 65 bar                                                       | 48,5 ºC            |
| Fracción de bagazo para puesta en marcha de la planta                                 | 5%                 |
| Turbinas eficiencia isoentrópica – Alta presión                                       | 72%                |
| Turbinas eficiencia isoentrópica – Presión intermedia                                 | 81%                |
| Eficiencia del generador                                                              | 98%                |
| Demanda de energía eléctrica                                                          | 30 kWh/TC          |
| Presión de vapor – Proceso                                                            | 2,5 bar (0,25 MPa) |
| Presión de vapor – Tamices moleculares                                                | 6 bar (0,6 MPa)    |
| Demanda de vapor – Tamices moleculares                                                | 0,6 kg/L AE        |

**Tabla 2: Parámetros de la destilería autónoma optimizada.** <sup>[9]</sup>

<sup>(a)</sup>: TC, Toneladas de caña de azúcar.

<sup>(b)</sup>: Base seca.

<sup>(c)</sup>: ºGL, Graduación volumétrica.

En el proceso se supone que la composición de los residuos de la caña de azúcar es igual a la del bagazo, excepto por el contenido de humedad, que se define entre 15% y 50%, respectivamente. La composición del material lignocelulósico se basa en análisis realizados en 50 muestras diferentes de bagazo por **G.J.M Rocha et al.** <sup>[11]</sup> en su estudio de la variabilidad composicional del bagazo de caña de azúcar crudo. Asimismo, se muestran los valores promedio de dicho estudio, **Tabla 3:**

| Componente   | Fracción (% en peso) |
|--------------|----------------------|
| Celulosa     | 43,38                |
| Hemicelulosa | 25,63                |
| Lignina      | 23,24                |
| Ceniza       | 2,94                 |
| Extractivos  | 4,82                 |

**Tabla 3: Composición del bagazo de la caña de azúcar.**<sup>[9]</sup>

También, se considera el sistema de destilación de doble efecto y el sistema de absorción de bromuro de litio de efecto simple para suministrar el agua enfriada requerida en el condensador de la columna de destilación. Se estima, según los datos proporcionados por **Somers et al.** <sup>[12]</sup> por su estudio del modelado de enfriadores de absorción de bromuro de litio/agua, que el coeficiente de rendimiento (COP) del sistema es igual a 0,75.

A continuación, se muestra otro proceso de producción de bioetanol similar al ya comentado, pero, en este caso se integrará con una planta de furfural. <sup>[13]</sup>

El proceso se trata de una biorrefinería de caña de azúcar para la obtención de bioetanol de primera generación a través del procesamiento de 4 millones de t/año de caña de azúcar, considerando un período operativo anual de 200 días. Como datos a tener en cuenta, la trituración de una tonelada de caña de azúcar produce 265 kg de bagazo (50 % en peso de humedad) y la recuperación del 50 % de la paja del campo produce 82 kg de paja (15 % en peso de humedad) por tonelada de caña de azúcar. El resto de la paja se deja en el campo para el reciclaje de nutrientes y el acondicionamiento del suelo. Por último, la extracción del jugo se realiza mediante trituración y el jugo se envía a tratamiento y fermentación.

Por otro lado, el producto de fermentación se purifica y el etanol se destila produciendo etanol hidratado. El agua restante se elimina mediante tamices moleculares, lo que exige un menor consumo de vapor en comparación con los sistemas de deshidratación convencionales (p. ej., destilación azeotrópica). El proceso de producción de etanol convencional (destilería autónoma) también incluye la unidad de cogeneración de calor y electricidad (CHP) utilizando bagazo y paja como combustible. Los detalles sobre este proceso se pueden obtener en otras revisiones. <sup>[14,15,16]</sup>

Por otra parte, la producción de furfural se basó en un reactor Rosenlew típico (proceso continuo), seguido de una serie de columnas de destilación para la purificación. En este tipo de reactor, el bagazo se inyecta en la parte superior de un reactor vertical, de 12 m de altura con un diámetro de 2,5 m, y el residuo (material lignocelulósico procesado) se retira en la parte inferior de forma intermitente, creando así un desplazamiento lento del sólido dentro del reactor, con un tiempo de residencia de unos 120 minutos. Posteriormente, se inyecta vapor a 1 MPa y 265 °C en contracorriente en el fondo del reactor, proporcionando calor a las reacciones y separando los productos formados. Además, el reactor opera a 1 MPa, una condición más rigurosa que otros procesos de furfural porque no hay adición de ácido y la catálisis es promovida por los ácidos carboxílicos producidos durante la descomposición de la biomasa, principalmente ácido acético y fórmico.

Los ácidos formados principalmente en la parte media del reactor son despojados por el vapor. Sin embargo, a medida que el bagazo más frío ingresa al reactor, parte de este vapor ácido se condensa en su superficie y promueve la hidrólisis para producir furfural y más ácidos carboxílicos. A medida que la fase sólida fluye hacia abajo, el vapor promueve la separación de la fina capa líquida sobre las partículas sólidas, promoviendo así la eliminación del furfural.

Por último, las condiciones de operación deben definirse cuidadosamente, puesto que en este proceso se ha comprobado que cuanto mayor sea la tasa de alimentación de vapor, menor será la retención de ácidos carboxílicos. Además, un tiempo de residencia menor para el ácido carboxílico dentro del reactor, hace que la cantidad total de catalizador dentro del lecho disminuya y la tasa de producción de furfural caiga bruscamente. <sup>[17]</sup> A continuación, se muestra el diagrama básico de la planta de bioetanol de primera generación, **Fig.4**:

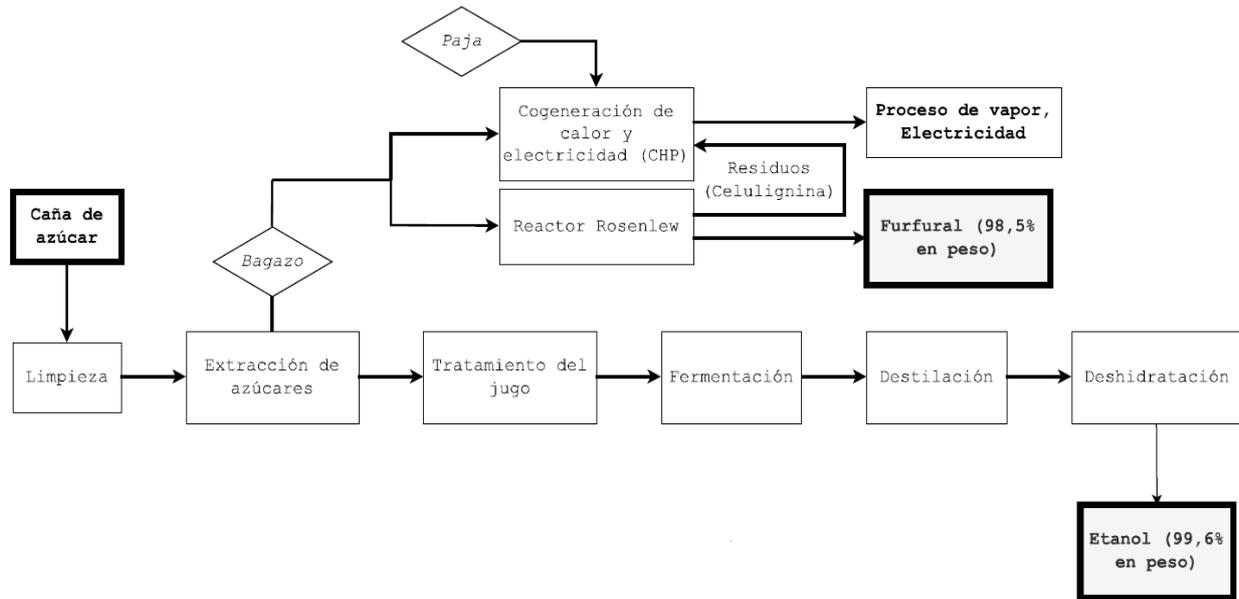


Fig.4: Diagrama básico de la planta de bioetanol de primera generación. [13]

Por lo que respecta al proceso de purificación del furfural, es un proceso complejo puesto que el furfural y el agua forman un azeótropo y, por lo tanto, se debe emplear una serie de columnas, como se muestra a continuación, Fig. 5:

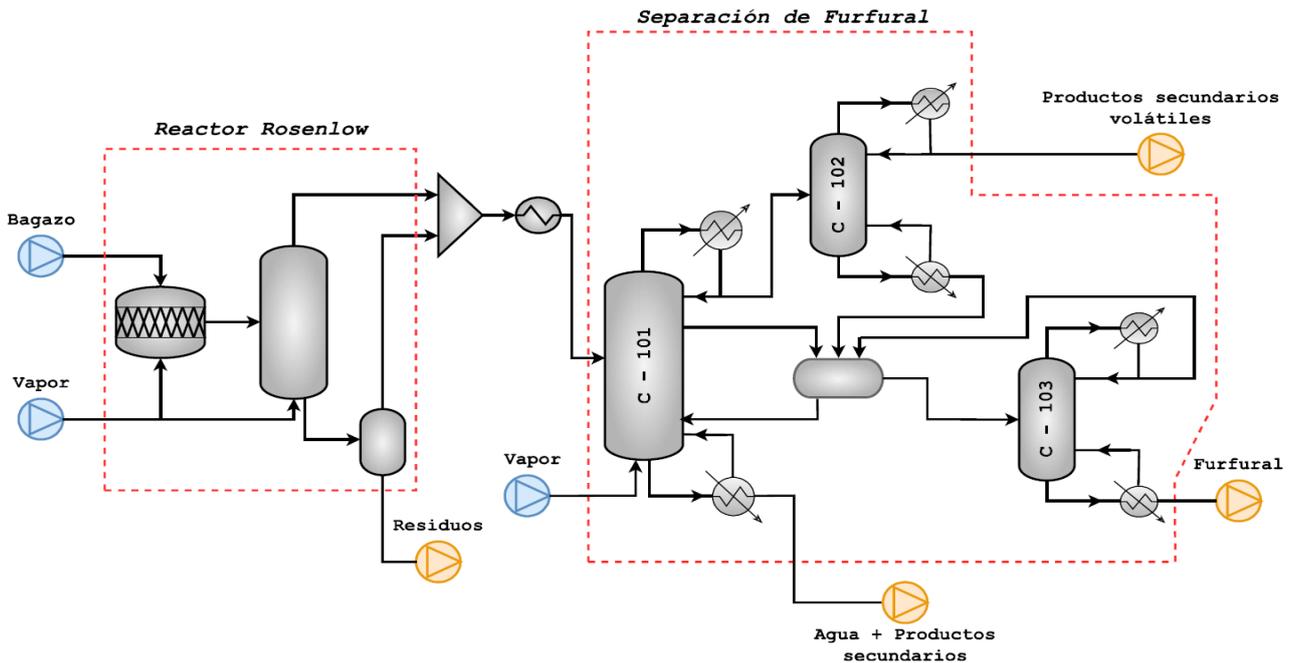


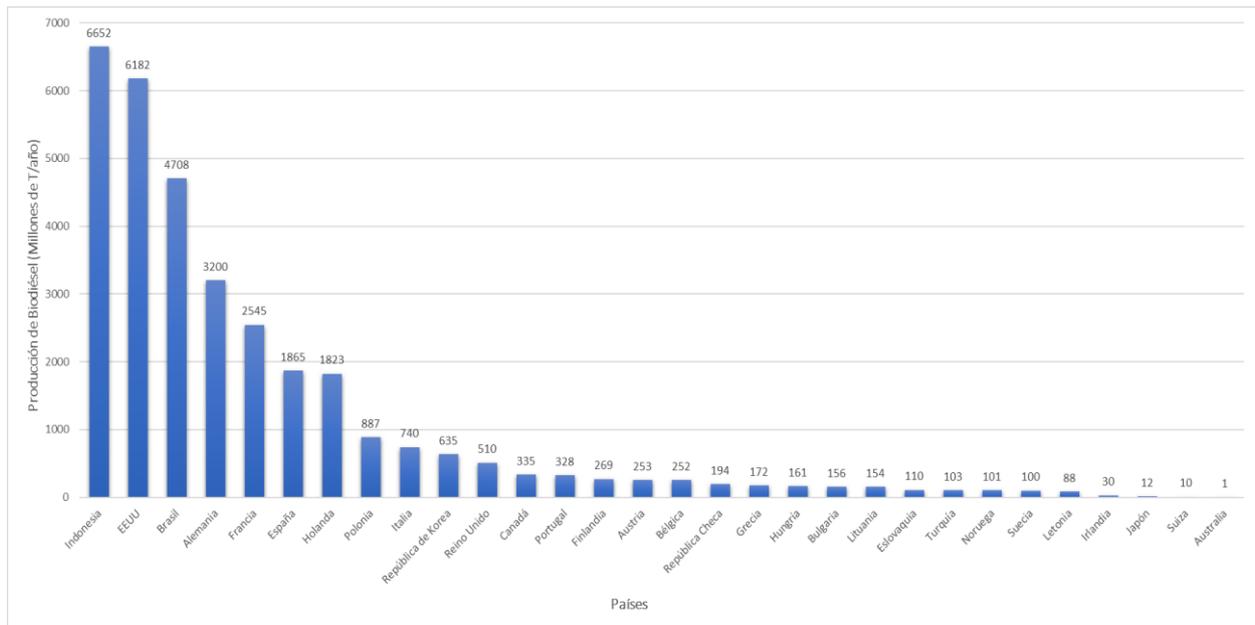
Fig.5: Diagrama de flujo del proceso de producción de furfural. [13]

El proceso de Rosenlew produce una corriente diluida de furfural y otros compuestos orgánicos en agua, los cuales, después de la condensación, siguen a la primera columna de destilación (C-101). En esta columna se elimina el furfural de la solución, dado que la mezcla que entra en esta columna contiene menos del 5% en peso de furfural.

Para llevar más furfural a la parte superior, se alimenta vapor en la parte inferior de la columna, que incluye un rehervidor como fuente de calor adicional. El furfural se retira de la columna como una corriente lateral de vapor cercana a la concentración azeotrópica (30,8% en peso de furfural). La parte superior de la columna sale una corriente que contiene los productos secundarios más volátiles (puntos de ebullición bajos), que luego se alimenta a una segunda columna de destilación (C-102). En esta otra se eliminan productos secundarios en la parte superior y se recupera el furfural en el fondo junto con agua en proporción azeotrópica. El fondo de la columna (C-102) y la corriente lateral de la columna (C-101) se enfrían a 61 °C y se alimentan a un decantador, donde la fase acuosa regresa a la primera columna y la fase orgánica se alimenta a una tercera (C -103). Esta última produce furfural con una pureza del 98,5% en peso en la parte inferior y presenta un condensador de dos fases que devuelve la fase orgánica a la columna mientras que la fase acuosa se envía al decantador.

## 2.2. Producción de Biodiésel (1G)

El biodiésel se considera como uno de los biocombustibles renovables más prometedores debido a su biodegradabilidad, sostenibilidad y papel en la reducción de emisiones en los últimos años. Asimismo, este se ha vuelto cada vez más asequible y se usa comúnmente en muchas partes del mundo debido a la introducción de subsidios y exenciones de impuestos, **Fig. 6:**



**Fig. 6: Producción mundial de biodiésel por país en 2018.** [19]

El biodiésel de forma general es un éster de cadena larga (C14 – C24) que se sintetiza a partir de varias fuentes de contenido de lípidos, incluidos los aceites vegetales, las grasas animales y los aceites usados. Por otro lado, destaca el glicerol que es un subproducto del proceso de producción de biodiésel y se estima que mejora aún más los beneficios financieros de la industria. Además, se conoce que se puede obtener alrededor del 10% en peso de glicerol del volumen total de producción y se puede usar como mejorador de la combustión de diésel/biodiésel, ya que el biodiésel muestra características similares al combustible diésel, como se muestra en la **Tabla 4:**

| Propiedades                                            |     | Diésel | Biodiésel |
|--------------------------------------------------------|-----|--------|-----------|
| <i>Densidad a 15°C (kg/m<sup>3</sup>)</i>              |     | 835,07 | 863,71    |
| <i>Viscosidad Cinemática a 40°C (cSt)</i>              |     | 2,51   | 5,82      |
| <i>Valor Calorífico (MJ/kg)</i>                        |     | 42,57  | 41,27     |
| <i>Punto de Inflamabilidad (°C)</i>                    |     | 58     | 165       |
| <i>Índice de Cetano</i>                                |     | 45,73  | 46,93     |
| <i>Punto de Niebla (°C)</i>                            |     | -0,8   | 4         |
| <i>Punto de Obstrucción del Filtro Frío, CFPP (°C)</i> |     | -11    | -6        |
| <i>Lubricidad, HFRR (Micras)</i>                       |     | 370,2  | 175       |
| <i>Datos de Destilación (°C)</i>                       | 10% | 152    | 220       |
|                                                        | 50% | 248    | 310       |
|                                                        | 90% | 338    | 340       |

**Tabla 4: Propiedades del Diésel convencional vs Biodiésel.** <sup>[18]</sup>

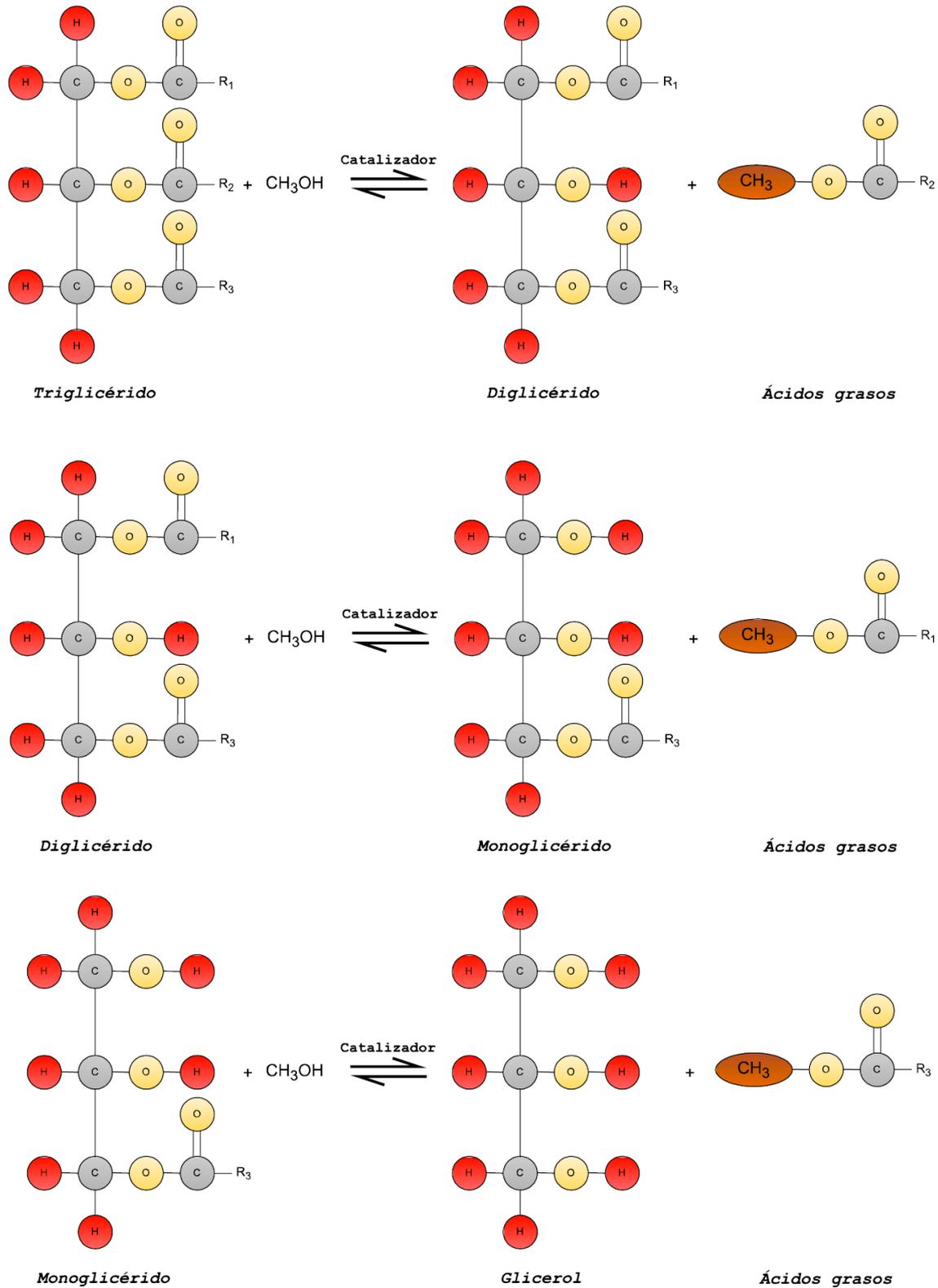
Las materias primas comúnmente utilizadas para el biodiésel de primera generación incluyen la soja, el girasol, la palma aceitera, la colza, la canola y la semilla de algodón. Sin embargo, se ha argumentado que el uso de cultivos alimentarios comestibles para la producción de biocombustibles de primera generación reduce efectivamente la cantidad de alimentos comestibles para el consumo humano, lo que aumenta los precios de los alimentos en el mercado mundial.

Por lo que respecta a la producción del biodiésel, este presenta dos tipos de procesos:

- *Proceso físico:* incluyen el uso directo, la mezcla y la microemulsión, lo que permite que los aceites se usen directamente.
- *Proceso químico:* incluyen el proceso de pirólisis y transesterificación, que dan como resultado una forma químicamente modificada de aceites naturales.

La transesterificación es un método químico que permite transformar aceites y grasas naturales en biodiésel mediante un proceso en el que tres moles de alcohol reaccionan estequiométricamente con un mol de triglicérido. De forma general, dicho proceso tiene lugar a 60 - 70 °C con un catalizador (homogéneo o heterogéneo) que da como resultado un éster monoalquílico (biodiésel) como producto principal y glicerol como subproducto.

La conversión de triglicéridos en monoglicéridos ocurre en tres reacciones reversibles sucesivas, *Fig. 7:*



- Reacción Global:

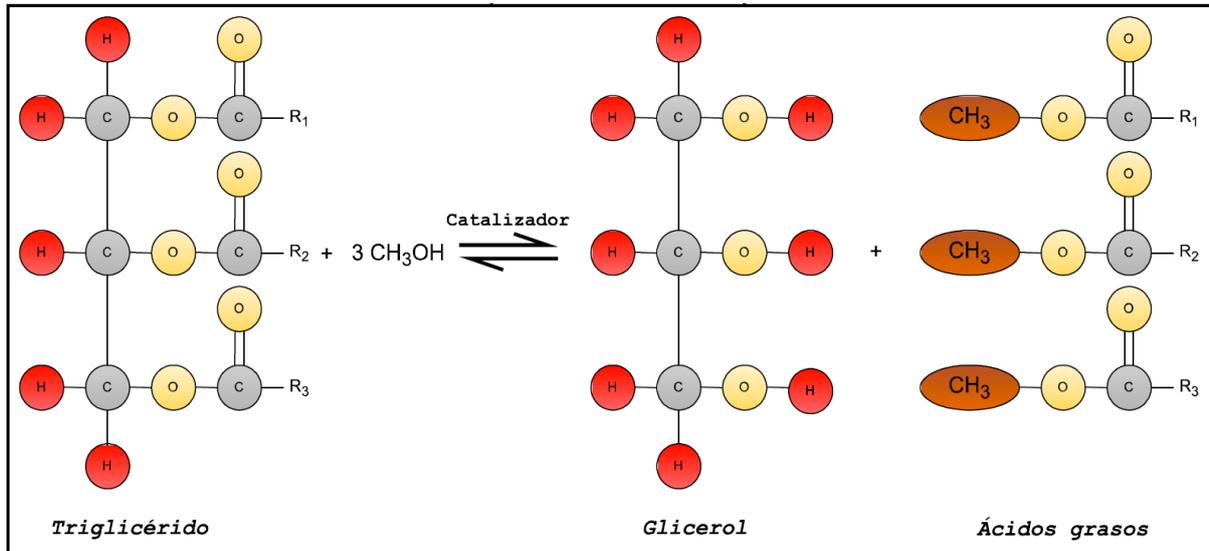


Fig. 7: Reacción química del proceso de producción de biodiésel. [19]

Diferentes parámetros influyen en el proceso de transesterificación, que depende de las condiciones de reacción. Puesto que, si las condiciones no están optimizadas, el proceso es ineficaz o el rendimiento se reduce significativamente. Por tanto, cada parámetro es igual de crítico para lograr un alto nivel de eficiencia en la producción de biodiésel que cumpla con los requisitos reglamentarios. Donde, los factores más significativos que influyen en la reacción de transesterificación son los ácidos grasos libres, el contenido de agua, los tipos de alcohol y la relación molar utilizada, los tipos de catalizadores (que se mencionarán posteriormente), la temperatura, la velocidad y el método de agitación, la purificación del producto final y la velocidad de mezclado. [20]

Por lo que respecta a los catalizadores, en concreto los nanocatalizadores, esto son mesoporosos, magnéticos, a base de carbono o a base de óxido de metal. Los que presentan base de carbono incluyen grafito, carbón, buckyball y fullereno. Mientras que los de óxidos metálicos incluyen aluminio, hierro, plata, óxido de titanio y cobalto.

En la transesterificación, los nanocatalizadores mesoporosos son atraídos por superficies altas y anchos de poro amplios, lo que promueve la difusión de reactivos en los sitios activos del ácido del catalizador.

A principios de la década de 1990, el descubrimiento de los materiales porosos, propicio el desarrollo y diseño de materiales con propiedades estructurales mejoradas, como poros, resistencia y sitios activos, pudiendo así mejorar su eficiencia en diferentes reacciones. Sin embargo, los diseños de catalizadores basados en nanopartículas magnéticas han ganado mucha atención y se han convertido en una característica clave en el desarrollo de biodiesel a partir de fuentes de bajo costo. Esto se explica debido a que las propiedades magnéticas permiten el aislamiento del nanocatalizador del medio de reacción, lo que puede eliminar las técnicas centrífugas y de ultrafiltración en aplicaciones industriales. A continuación, se reflejan las ventajas e inconvenientes de los catalizadores homogéneos, *Tabla 5* y de los heterogéneos, *Tabla 6*:

| Tipos de Catalizador             |                                                                                            | Ventajas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Inconvenientes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               |
|----------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Catalizador<br/>Homogéneo</i> | <b>Ácido</b><br>(H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , HCl,<br>H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ) | <ul style="list-style-type: none"> <li>Alto rendimiento de biodiésel.</li> <li>Adecuado para materias primas de baja calidad, por lo tanto, insensible a la acción del contenido de ácidos grasos libres (FFA).</li> <li>Ocurrencia simultánea de esterificación y transesterificación.</li> <li>Menor consumo energético que la catálisis básica homogénea.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>Posibilidades de dañar el equipo debido a la corrosividad del ácido.</li> <li>Mayor rendimiento de glicerol libre.</li> <li>La separación del catalizador del producto es difícil.</li> <li>Tarda más tiempo en completarse que la reacción catalizada por una base.</li> </ul>                                       |
|                                  | <b>Básico</b><br>(NaOH, KOH,<br>NaOCH <sub>3</sub> )                                       | <ul style="list-style-type: none"> <li>Se completa más rápido que la reacción catalizada por ácido.</li> <li>Condición de reacción suave y menos intensiva en energía.</li> <li>Los catalizadores son baratos y ampliamente disponibles.</li> <li>Menos corrosivo que los catalizadores ácidos.</li> </ul>                                                              | <ul style="list-style-type: none"> <li>La producción depende del contenido de FFA en el aceite.</li> <li>La materia prima de baja calidad plantea el problema de la saponificación del aceite.</li> <li>La recuperación de glicerol es difícil.</li> <li>El agua residual generada en las etapas de lavado es alcalina y requiere postratamiento.</li> </ul> |

*Tabla 5: Ventajas e Inconvenientes de los catalizadores homogéneos.* <sup>[19]</sup>

| Tipos de Catalizador           |                                                                 | Ventajas                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | Inconvenientes                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |
|--------------------------------|-----------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Catalizador Heterogéneo</b> | <b>Ácido</b><br>(Zeolitas, TiO <sub>2</sub> , SO <sub>4</sub> ) | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Selectividad superior.</li> <li>• Los catalizadores son fáciles de separar de la mezcla de reacción.</li> <li>• Desechos reducidos.</li> <li>• Los catalizadores se pueden regenerar y reutilizar.</li> <li>• Condiciones de reacción suaves y menos intensivos en energía.</li> </ul>                                                         | <ul style="list-style-type: none"> <li>• El envenenamiento del catalizador ocurre cuando se expone al aire ambiente.</li> <li>• La producción depende del contenido de FFA en el aceite.</li> <li>• Un alto contenido de FFA en el aceite produce saponificación, lo que a su vez reduce el rendimiento y complica la purificación.</li> <li>• La lixiviación de sitios activos en el catalizador puede resultar en la contaminación del producto.</li> </ul> |
|                                | <b>Básico</b><br>(MgO, CaO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )    | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Los catalizadores se pueden separar fácilmente de la mezcla de reacción.</li> <li>• Reduce las etapas del proceso y los residuos.</li> <li>• Insensible al contenido de FFA en el aceite.</li> <li>• Preferido para transesterificación de aceite de baja calidad.</li> <li>• El catalizador se puede quitar y reciclar fácilmente.</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>• Los procedimientos complicados de síntesis de catalizadores conducen a un mayor costo.</li> <li>• Requiere alta temperatura de reacción, alta relación molar de alcohol a aceite y largo tiempo de reacción.</li> <li>• Intensidad relativa de energía.</li> </ul>                                                                                                                                                   |

**Tabla 6: Ventajas e Inconvenientes de los catalizadores heterogéneos.** <sup>[19]</sup>

Por lo que respecta al proceso de producción de biodiésel, este se documentó a partir del artículo de **Abo El-Enin et al.** <sup>[20]</sup>, sobre su estudio de producción de biodiésel a través de la transesterificación in situ de colza como materia prima del proceso.

El proceso comienza con la extracción del aceite de la materia prima (semillas de colza), que normalmente se obtiene mediante prensado mecánico, seguido de la extracción de lípidos con disolventes, extrayendo el aceite restante y de la transesterificación, para producir biodiésel.

Alternativamente, este se puede producir mediante dos etapas; "transesterificación in situ" o "extracción reactiva" [21-24]. La integración de estas etapas reduce el costo de producción de biodiésel. [24-26]. Además, de que se reduce el uso de reactivos y disolventes, el análisis es menos costoso y más fácil, y se evita la preocupación por la eliminación de residuos.

Las principales preocupaciones al realizar reacciones in situ son la solubilización de lípidos (aconsejable para lograr una reacción rápida y completa) y la prevención de la interferencia del agua u otros compuestos. Muchos parámetros desempeñan un papel importante en la optimización del proceso [27], como son, la temperatura de reacción, el tiempo, la relación molar de alcohol a aceite y la concentración de catalizador. Además, los pasos y parámetros involucrados en el esquema integrado de extracción/reacción difieren de los del proceso convencional en muchos aspectos debido a la dependencia tanto de la extracción como de la reacción. **Zakaria et al.** [28] ilustra que los estudios paramétricos y las imágenes del microscopio óptico de semillas extraídas reactivamente sugirieron que la extracción reactiva ocurre por transesterificación del aceite dentro de la semilla, seguida de la difusión de los productos en el solvente a granel.

Por otro lado, muchos investigadores estudiaron el enfoque in situ para la producción de biodiesel [29,30]. **Georgianni et al.** comparó la transesterificación in situ alcalina tanto del aceite de semilla de girasol [30] como del aceite de semilla de algodón [31] con la transesterificación convencional. Los autores encontraron que la transesterificación in situ dio rendimientos de éster similares a los obtenidos por transesterificación convencional.

**Harrington y Evans** [25] demostraron que la transesterificación de aceite de semilla de girasol in situ con metanol acidificado produce ésteres metílicos de ácidos grasos con rendimientos significativamente un 20% mayores que los obtenidos de la reacción convencional. Es por ello, que los autores concluyeron que el enfoque in situ podría ser válido para la producción de biodiésel a partir de prácticamente cualquier material que contenga lípidos.

A continuación, se muestra el diagrama de flujo a escala piloto para la producción de biodiesel a partir de semillas de colza, mediante transesterificación in situ, **Fig.8:**

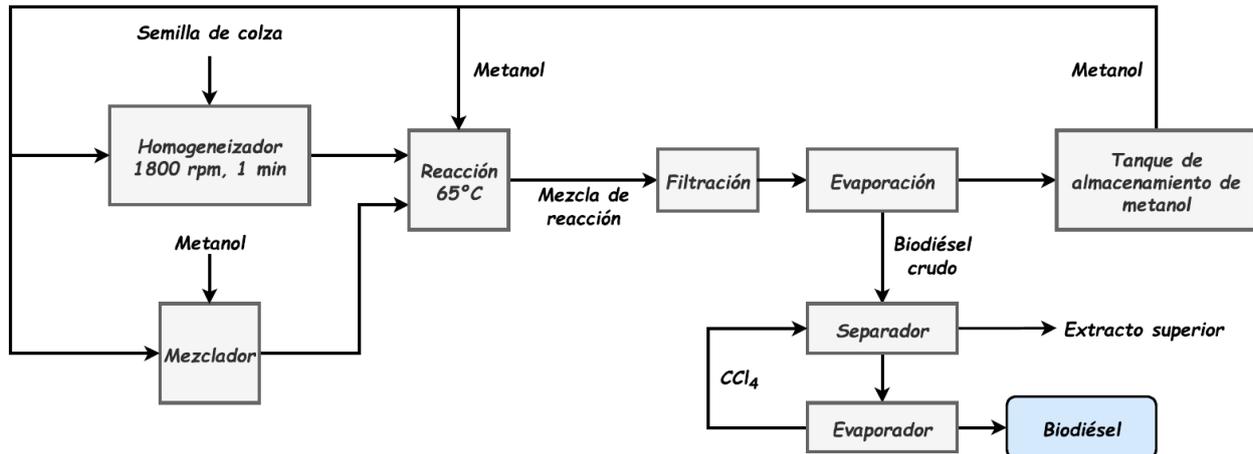


Fig. 8: Diagrama de flujo de producción de biodiésel a partir de semillas de colza. <sup>[20]</sup>

La planta piloto de biodiésel que se muestra en la Fig. 8 se utilizó para evaluar todos los costos operativos y de capital con el fin de establecer un costo total de valor de producción. <sup>[20]</sup>

Por un lado, la evaluación de costos de este estudio se basó en los siguientes supuestos: la capacidad de la planta de producción de biodiésel es de 50.000 (t/año), la semilla de colza (250\$/t), libres de impurezas sólidas, se utilizan como materia prima para la producción de biodiésel y las horas de operación basadas en tres turnos de 8 h por día y 300 días hábiles por año (7200 h/año), siendo la capacidad de almacenamiento de 2 semanas para materias primas y 3 semanas para productos.

Por otro lado, el costo de instalación se estimó en base al 400% del costo del equipo, depreciación estimada usando el método de línea recta y asumiendo una vida útil de 10 años.

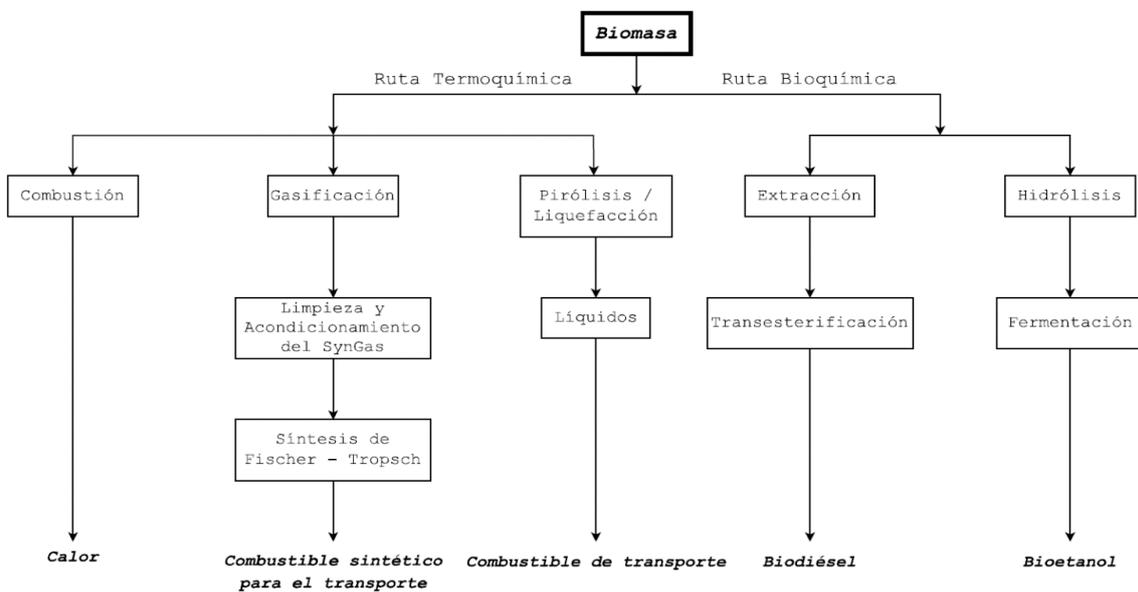
Desde un punto de vista económico, la transesterificación alcalina in situ requiere una mayor proporción de metanol a aceite, donde el costo de recuperación de metanol representa una parte del costo de producción de biodiésel. Por lo tanto, para reducir el consumo de metanol y aumentar la eficiencia, el reciclaje del metanol de reacción es de gran importancia para la aplicación industrial. Qian et al. <sup>[32]</sup> mostró que la proporción óptima de reciclaje de metanol en la transesterificación alcalina in situ es de 0,2.



### 3. Biocombustibles de segunda generación

Su comercialización comienza a principios del siglo XXI, donde son producidos a partir de biomasa lignocelulósica, que se deriva de materiales vegetales reciclados (cultivos leñosos, residuos agrícolas, aceites de fritura usados, entre otros). [6]

Por lo que respecta a su proceso de fabricación, presenta principalmente dos rutas de conversión distintas, cómo son, la termoquímica y la bioquímica, **Fig. 9**. [33] La ruta termoquímica consiste en los procesos de pirólisis y/o gasificación, limpieza, acondicionamiento de gases y la síntesis Fischer-Tropsch (FT) para la producción de combustibles líquidos sintéticos. La ruta bioquímica involucra la transformación enzimática de celulosa y hemicelulosa a azúcares y posterior fermentación a bioetanol. Esta ruta tiene un mayor potencial de reducción de costos debido a su desarrollo y constante esfuerzo de optimización, siendo menos propensa a la comercialización que la ruta termoquímica, la cual emplea procesos que han sido minuciosamente estudiados por **Sims et al.** [34].



**Fig. 9: Esquema de las rutas principales de producción de biocombustibles (2G).** [33]

Sin embargo, existen otras alternativas en la industria de los biocombustibles distintas a las rutas de producción mencionadas, que todavía se encuentran en fase de pruebas en laboratorio y plantas piloto estudiadas por **Huber et al.** [35] mediante su revisión de las posibles estrategias de conversión de biomasa para la producción de biocombustibles de segunda generación.

En este tipo de biocombustibles de segunda generación al hacer uso de residuos como materia prima para su producción, no se compite con los cultivos dedicados a la alimentación, lo que les confiere una ventaja con respecto a los de primera generación. Además, también presenta otro tipo de características ventajosas como son las emisiones prácticamente nulas de CO<sub>2</sub> durante el proceso. <sup>[6]</sup>

En cambio, su principal desventaja es la necesidad de ser sometidos a pretratamientos previos a la hidrólisis de los azúcares, los cuales degraden parte de esa biomasa que dificulta el proceso, como es la lignina. Estos procesos se intentan realizar de la manera más rentable y eficiente, debido a los costes y la dificultad que estos pretratamientos suponen.

A continuación, se describen los diferentes biocombustibles de segunda generación que se van a reseñar en este apartado: Bioetanol (2G), Biobutanol (2G) y Biogás.

### 3.1. Producción de Bioetanol (2G)

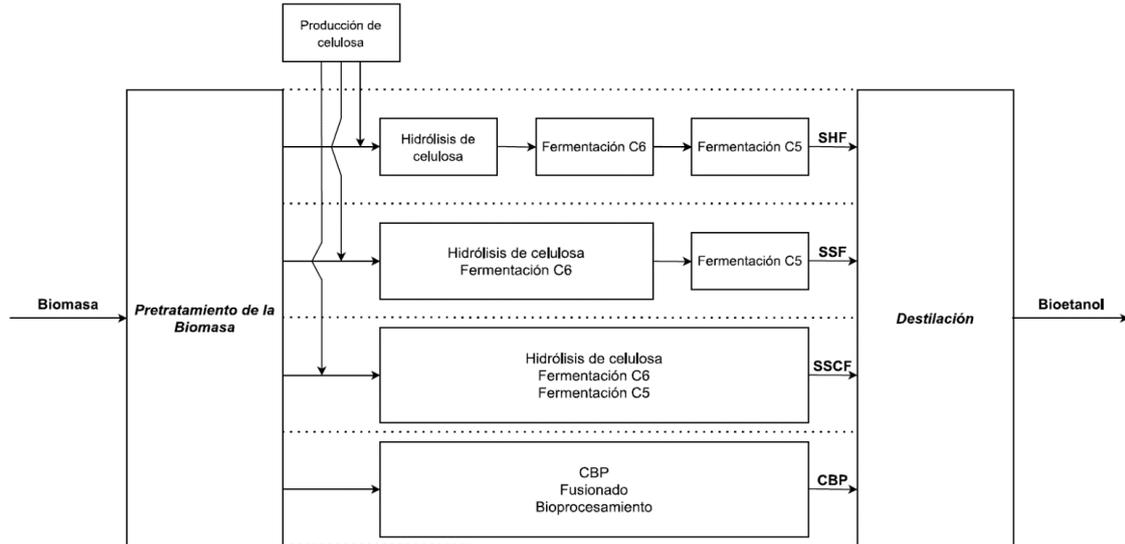
Es de bien sabido por todos que la dependencia mundial de los combustibles fósiles ha causado diversos efectos desfavorables al planeta. Por lo que, los esfuerzos se centran en promover la sustentabilidad y la independencia de los combustibles fósiles. Es por ello, que el bioetanol ahora se perfila como mezcla o sustitutivo de la gasolina. <sup>[36]</sup>

<sup>[37]</sup>Hoy en día, la cadena del etanol lignocelulósico representa probablemente una de las rutas más desarrolladas hacia la industrialización de la producción de biocombustibles de segunda generación. A continuación, se muestran algunas de las biorrefinerías que se encuentran en activo a fecha de la revisión en 2021 <sup>[38]</sup>, **Tabla 7:**

| Compañía                      | Localización        | Materia prima    | Pretratamiento                  | Co-Fermentación                   | Capacidad instalada (ML/año) | Inicio |
|-------------------------------|---------------------|------------------|---------------------------------|-----------------------------------|------------------------------|--------|
| BetaRenewables                | Crescentino, Italia | Arundo donax     | Explosión de Vapor              | Levadura recombinante             | 50,7                         | 2014   |
| GranBio and BetaRenewables    | Alagoas, Brasil     | Bagazo de caña   | Explosión de Vapor              | Levadura recombinante             | 81,8                         | 2014   |
| Raizen Project                | Sao Paulo, Brasil   | Bagazo de caña   | No disponible                   | Levadura recombinante             | 40                           | 2014   |
| Poet-DSM Advanced Biofuels    | Iowa, EUA           | Rastrojo de maíz | Ácido diluido                   | <i>S. cerevisiae</i> recombinante | 75,7                         | 2014   |
| Abengoa                       | Kansas, EUA         | Rastrojo de maíz | Ácido diluido                   | <i>S. cerevisiae</i> recombinante | 94,6                         | 2015   |
| DuPont Industrial BioSciences | Iowa, USA           | Rastrojo de maíz | Explosión de fibra con amoníaco | <i>S. cerevisiae</i> recombinante | 113,6                        | 2015   |

**Tabla 7: Biorrefinerías para la producción de Bioetanol (2G).** <sup>[38]</sup>

Las biorrefinerías de producción de etanol lignocelulósico a diferencia de las del bioetanol (1G) se desarrollan según diferentes niveles de integración de procesos, como son: Hidrólisis y Fermentación Simultáneas (SHF), Sacarificación y Fermentación Simultáneas (SSF), Sacarificación y Co-Fermentación Simultáneas (SSCF) y Bioprocesamiento Consolidado (CBP), **Fig. 10:** <sup>[37]</sup>



**Fig. 10: Integración del proceso de producción de etanol lignocelulósico.** [37]

La estrategia de proceso, validada a través de la experiencia, es desarrollar un sistema de pretratamiento innovador y eficiente (hidrólisis en dos etapas) que no utilice productos químicos y que pueda extraer eficazmente los azúcares C5 y C6 limitando la formación de inhibidores. En cuanto a las fases del proceso ya comentadas anteriormente, **Fig.10:** [37]

En primer lugar, estaría el pretratamiento del material lignocelulósico el cual desempeña un papel fundamental en la producción de bioetanol. Muchas han sido las diferentes propuestas para reducir el costo energético y aumentar los efectos de esta etapa del proceso del etanol lignocelulósico, estos son [39]: los procesos físicos, fisicoquímicos, químicos y biológicos.

Por otro lado, el propósito de este es separar eficientemente y facilitar el acceso a los principales componentes de la biomasa (celulosa, hemicelulosa y lignina), eliminando finalmente la lignina, preservando la hemicelulosa, reduciendo la cristalinidad de la celulosa y aumentando la porosidad del material.

Un proceso rentable del mismo debe mejorar la formación de azúcares en la fase posterior de hidrólisis enzimática, reduciendo la degradación de los carbohidratos y la formación de inhibidores para la hidrólisis y la fermentación. De hecho, además de los azúcares, otros productos generados por las tecnologías del etanol lignocelulósico son:

- El ácido acético, que se produce por hidrólisis de los grupos acetilo, es un componente de la fracción hemicelulósica, en forma de sustituyente de los monómeros de xilosa en la fase sólida, así como de los oligómeros.
- El furfural se genera por la deshidratación en medio ácido de pentosas, como la arabinosa y la xilosa.
- El hidroximetilfurfural (HMF) es el componente generado por la deshidratación ácida de las hexosas como la glucosa.

En segundo lugar, la hidrólisis es una fase en la cual se separa la cadena larga de carbohidratos (de la celulosa o el almidón) con la adición de una molécula de agua y generalmente es catalizada por una enzima o un ácido. <sup>[36]</sup>

Esta etapa es crítica en la producción de bioetanol ya que la calidad del hidrolizado afectará el proceso de fermentación posterior, que se interconecta con la calidad del bioetanol como producto final.

El proceso de hidrólisis es necesario ya que los microorganismos que se emplean en el proceso posterior de fermentación solo pueden digerir la forma de azúcar más simple derivada del carbohidrato complejo de la biomasa.

La hidrólisis enzimática es conocida por su desafío económico debido al alto costo de las enzimas y se considera poco práctica para fines comerciales. Sin embargo, en comparación con la hidrólisis ácida, las enzimas funcionan en un ambiente templado, por lo que se necesitarán menos costos de mantenimiento del equipo. Además, es esencial considerar el sistema de eliminación para la hidrólisis ácida y que requiere un costo adicional que se debe tener en cuenta. Otro problema importante es la capacidad del ácido para degradar gradualmente los monómeros de azúcar una vez que se forman en un ambiente ácido hostil con alta temperatura.

En tercer lugar, la fermentación es un proceso que se realiza directamente a partir de la actividad metabólica del agente de fermentación. El hidrolizado, en este proceso, se introduce en un agente de fermentación específico (levadura o bacteria) de acuerdo con la idoneidad para digerir los respectivos compuestos de azúcar.

La fermentación en particular requiere de una serie de condiciones de apoyo para que los microbios se mantengan, cómo son, la temperatura y el rango de pH. De manera general, los organismos mesófilos (mayoría de los agentes de fermentación) se sienten cómodos dentro de una temperatura de (303 – 311) K. Para el tipo bacteriano de microbios de fermentación, el pH de 6,5 a 7,5 suele ser esencial para mantener el crecimiento de las bacterias. Mientras tanto, los hongos son capaces de resistir un ambiente más ácido con un pH de 3,5 a 5,0. Además, los factores adicionales que desempeñan un papel importante en el proceso de fermentación son: tasa de crecimiento, tolerancia a inhibidores, ósmosis y alcohol, productividad y el rendimiento de etanol.

En cuanto al proceso de fermentado, existen diversas alternativas de producción de etanol, las dos primeras alternativas serían las que incluyen la hidrólisis y fermentación por separado (SHF) o la sacarificación y fermentación simultáneas (SSF).<sup>[36]</sup>

El método SHF separa los procesos de hidrólisis y fermentación con el objetivo de aprovechar al máximo cada uno de los procesos. El hidrolizado se introduce en el primer reactor para fermentar el componente de glucosa. Luego, el etanol se destila y el resto del hidrolizado fluye hacia el segundo reactor para fermentar los componentes de xilosa. De manera contigua, el etanol se elimina posteriormente mediante un proceso de destilación.

A diferencia del SHF, el método SSF permite que las enzimas realicen hidrólisis para liberar los azúcares e inmediatamente fermentar esos azúcares en etanol sin ningún proceso de separación intermedio. De esta forma también se evita la reducción de los monómeros formados tras el proceso de hidrólisis. Además, el SSF produce un mayor rendimiento de etanol ya que las inhibiciones de la hidrólisis se resuelven mediante el proceso de fermentación, lo que hace que este proceso sea el ideal de desarrollar.

Por otra parte, tenemos otras dos alternativas que serían la sacarificación y cofermentación simultáneas (SSCF) y el bioprocesamiento consolidado (CBP). El método de SSCF permite que los microbios de cultivos mixtos comiencen en el proceso continuo sin separación de azúcares, utilizando diversos materiales como sustrato y no interviniendo en la esterilización.

La otra alternativa es mediante bioprocésamiento consolidado (CBP), el cual es un enfoque que realiza la producción de celulosa propia, la hidrólisis de los sustratos y la fermentación de hexosas y azúcares de pentosas dentro del mismo reactor, mediante la utilización de la capacidad de ciertos microorganismos para realizar estas tareas.

En comparación con el método SHF, el método CBP ofrece mejores beneficios, incluido un menor costo de producción debido a que se requieren menos etapas y no requiere una compra adicional de enzimas. También, hay mejor eficiencia de conversión y se requiere menos energía para ejecutar la producción.

En cuarto lugar, la destilación es un proceso en el que entra la solución de etanol resultante del proceso de fermentación que debe procesarse aún más para eliminar el contenido de agua, dando un producto seco conocido como etanol anhidro. De forma general, esta eliminación de agua se realiza utilizando la diferencia de puntos de ebullición de las mezclas en una solución. Cuando la mezcla se calienta hasta el punto de ebullición del etanol (78,2 °C), el etanol de la mezcla se vaporiza y se separa del otro componente (agua). El etanol anhidro contiene un mínimo del 99,5 % de etanol por volumen, y el contenido de agua no puede superar estrictamente el 0,5 % por volumen.

Cabe destacar, que el etanol anhidro es ampliamente usado para la industria farmacéutica, cosmética, entre muchas otras. También, se ha explotado su potencial para la sustitución de gasolinas fósiles, lo que ha llevado a muchas investigaciones en el desarrollo de técnicas para producir etanol anhidro. <sup>[36]</sup>

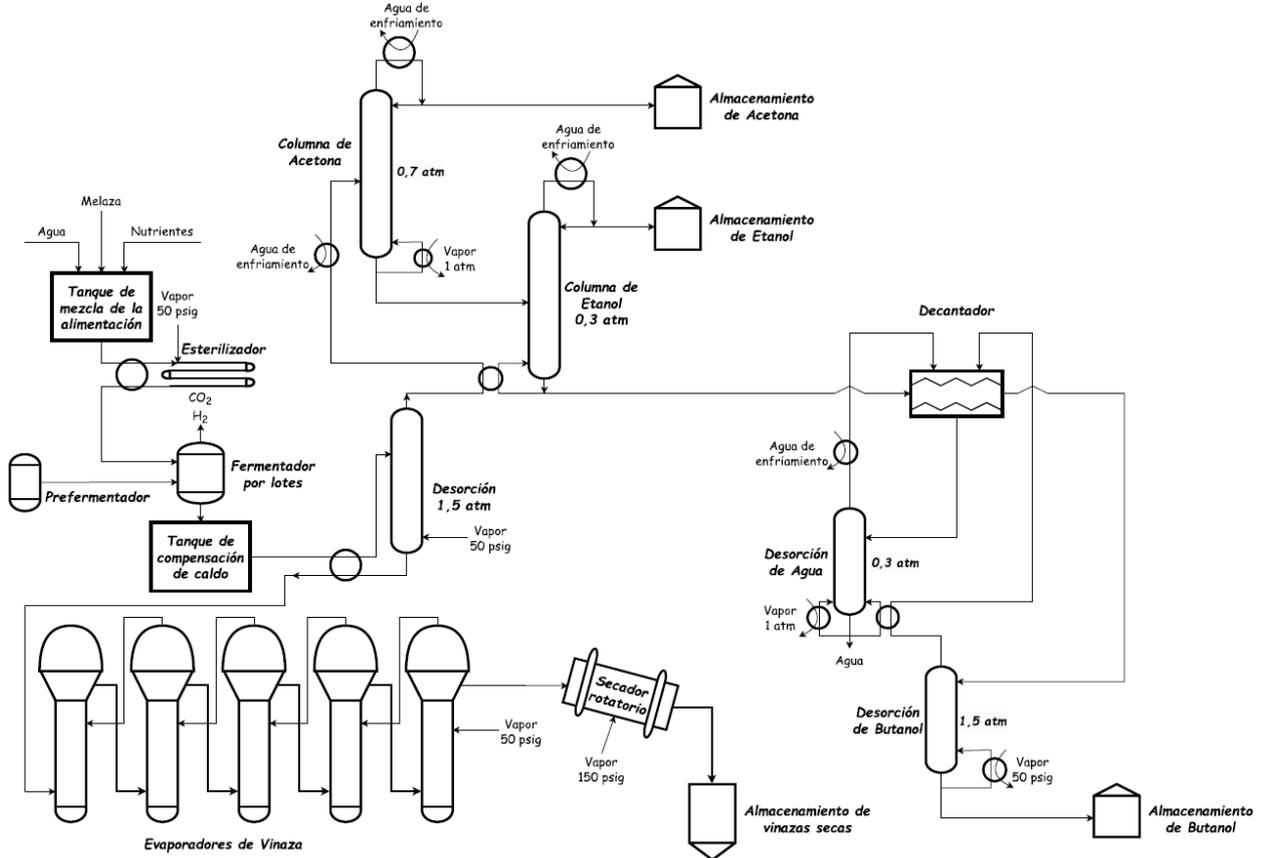
## 3.2. Producción de Biobutanol (2G)

Desde la década pasada ha ido en aumento el desarrollo de proyectos internacionales para usar recursos renovables para el consumo de energía primaria. Estos esfuerzos se han centrado en el biobutanol, el cual es un biocombustible (2G) con una gran capacidad de ser una alternativa renovable a la gasolina, debido a que este se ha podido usar como combustible en vehículos sin necesidad de modificaciones en el sistema del motor. Además, en su producción se emplea una ruta petroquímica común, como es la fermentación anaeróbica ABE, con la cual también se pueden producir isómeros de butanol. <sup>[41]</sup>

La elección del sustrato desempeña un papel crucial al afectar el costo de producción de biobutanol, de modo que la biomasa vegetal o la biomasa lignocelulósica es la preferida para la producción a gran escala de biobutanol debido a su bajo costo y conveniente disponibilidad. Este tipo de biomasa consiste principalmente en lignina y dos polímeros de carbohidratos, como son la celulosa y hemicelulosas. <sup>[42]</sup> Cabe destacar, que los residuos agrícolas son bajos en lignina y ricos en celulosa y hemicelulosas.

Por otro lado, hay otros sustratos muy variados que se utilizan para la producción de biobutanol, como pueden ser: el bagazo de la caña de azúcar, los rastrojos de maíz, residuos de yuca, trigo y el tronco de la palma aceitera, donde todos estos sustratos consisten en diferentes cantidades de glucosa que van desde (340 a 407) g/kg. <sup>[41]</sup>

<sup>[43]</sup>En cuanto al proceso de producción, este se lleva a cabo en una planta que usa fermentación por lotes que se basa en gran medida en las descripciones de las instalaciones comerciales de fermentación de butanol. A continuación, se refleja el diagrama del proceso de fermentado por lotes, para la obtención principalmente de biobutanol, pero también de etanol y acetona, **Fig.11**:



**Fig. 11: Diagrama de flujo del proceso de biobutanol.** [43]

Como se observa en la **Fig. 11**, el proceso comienza con una materia prima, en este caso, la melaza, que contiene 55% en peso de azúcares fermentables y 30% en peso de sólidos no fermentables, que se diluyen en 60 g/L de azúcar y se mezcla con nutrientes en el tanque de mezcla de alimentación. Además, la inhibición del butanol evita el uso de concentraciones más altas de azúcar en el fermentador. [43]

Posteriormente, una vez que la alimentación ha sido diluida se esteriliza continuamente mediante inyección directa de vapor y se carga en fermentadores por lotes. Los fermentadores se inoculan con células en crecimiento activo de una cepa (*Clostridium acetobutylicum*) producida en fermentadores de semillas más pequeños. Pasadas unas 30 horas de fermentación, la mezcla resultante, que contiene (en g/L): 13,7 butanol; 5,4 acetona; 1,5 etanol; 0,2 ácido butírico; 0,3 ácido acético y 3,0 células, se descarga al tanque de compensación de mezcla.

Luego, el butanol, la acetona y el etanol se separan de la mezcla con 0,35 MPa de vapor en el separador después de calentarse a 100 °C mediante un intercambio de calor con el producto de los fondos del separador. La mezcla depurada se evapora al 50% en peso de sólidos en los evaporadores de vinaza de efecto múltiple y luego se seca al 85% en peso de sólidos en un secador rotatorio para dar un producto de vinaza seco que se puede utilizar como suplemento alimenticio para animales. <sup>[44]</sup>

Por otro lado, el vapor de cabeza del separador, que contiene aproximadamente 70% en peso de agua y 30% en peso de acetona, butanol y etanol, se separa en una serie de cuatro columnas de destilación. El 99,5% en peso de acetona se toma por cabeza de la primera columna. Dicha columna opera a 0,7 atm (70,9 kPa) para que el vapor de baja presión del último efecto de los evaporadores de vinaza se pueda utilizar en el rehervidor. El producto de fondo de la columna de acetona se alimenta a la columna de etanol, que opera a una presión de 0,3 atm (30,4 kPa). <sup>[43]</sup>

La operación de vacío reduce el reflujo necesario para producir el producto de cabeza de etanol de 95% en peso y permite cumplir con el trabajo total del calderín al condensar los vapores de cabeza del separador de cerveza en el calderín de columna de etanol.

Por último, el producto de fondo del alambique de etanol y las corrientes superiores de los separadores de agua y butanol se alimentan a un decantador donde se permite que una fase rica en agua se separe de una fase rica en butanol. La fase rica en agua, que contiene aproximadamente 9,5% en peso de butanol, se somete a reflujo al separador de agua, que produce agua que contiene apenas porcentaje en peso de butanol. La fase rica en butanol, que contiene aproximadamente un 23 % en peso de agua, se somete a reflujo al separador de butanol, que produce un producto de 99,7 % en peso de butanol.

### 3.3. Producción de Biogás

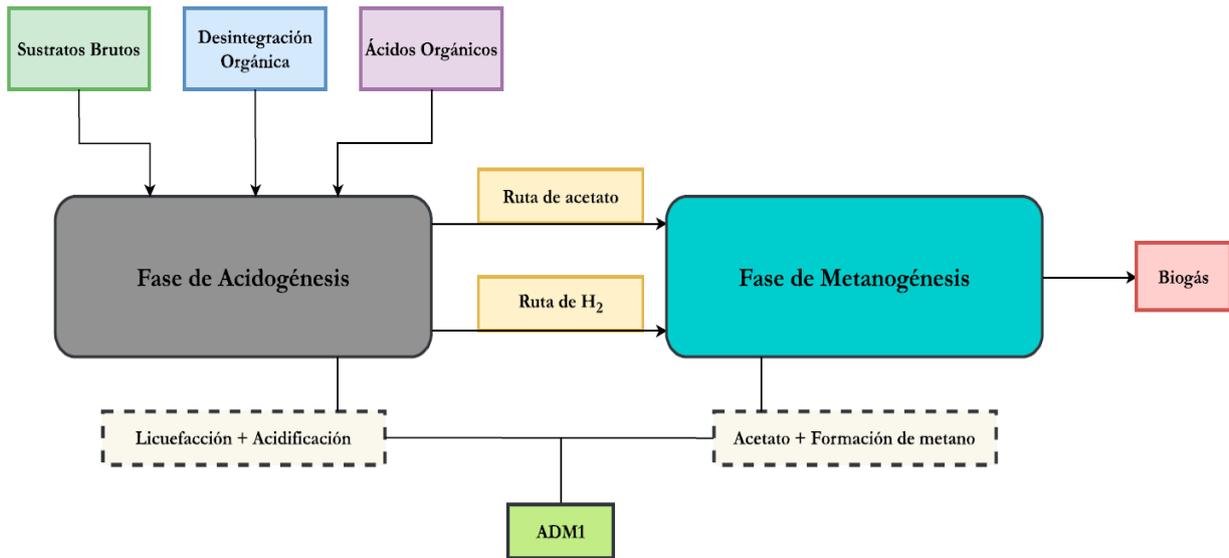
A nivel mundial, existe una conciencia creciente de que la energía renovable y la eficiencia energética son vitales para crear nuevas oportunidades económicas y controlar la contaminación ambiental. La tecnología de Digestión Anaeróbica (AD) es una tecnología adecuada y eficiente para la gestión de materiales orgánicos. Además, es el proceso bioquímico de producción de biogás que puede convertir los materiales orgánicos complejos en una fuente de energía limpia y renovable. <sup>[45]</sup>

El proceso de producción de biogás a partir de un material orgánico diferente depende principalmente del contenido de sustratos que se pueden convertir en biogás, mientras que su composición química y biodegradabilidad son los factores clave para la producción de biogás. Por lo tanto, determinar el grado de biodegradabilidad, la composición de los sustratos, el tamaño de partícula y la dosis alcalinas ayudan a optimizar la producción de este.

Sin embargo, la utilización directa de sustratos es difícil debido a su desequilibrio nutricional, la falta de microorganismos diversificados y el efecto de los factores operativos. Por tanto, el sistema AD es una tecnología de tratamiento de residuos orgánicos desafiante, que consta de las siguientes cuatro etapas:

1. Hidrólisis.
2. Acidogénesis.
3. Acetogénesis.
4. Metanogénesis.

Donde, según la tasa de crecimiento de los microorganismos y la respuesta ambiental, el proceso puede dividirse en etapas de acidogénesis y metanogénesis, **Fig. 12**:



*Fig. 12: Separación de fases del proceso y modelado de co-digestión anaeróbica.*<sup>[45]</sup>

La capacidad de predecir y controlar cómo se distribuyen estas etapas de bioprocesos entre las etapas del reactor es vital para comprender y optimizar el sistema de digestión. Las ventajas del sistema de dos etapas sobre el reactor de una sola etapa serían:

- Aumentan la estabilidad con un mejor control del pH.
- Mayor tasa de carga.
- Aumentar la actividad metanógena específica dando como resultado un mayor rendimiento de metano.

Diferentes investigadores (Li et al.<sup>[46]</sup>, Hidalgo et al.<sup>[47]</sup>, Travieso et al.<sup>[48]</sup> e Yang et al.<sup>[49]</sup>) estudiaron el proceso AD de dos etapas y demostraron sus ventajas potenciales en comparación con una sola etapa. El sistema de dos etapas se recomienda para el tratamiento de diferentes desechos orgánicos que contienen más contenido de lípidos. Sin embargo, algunas de sus desventajas son:<sup>[45]</sup>

- Acumulación de hidrógeno que da como resultado la inhibición de bacterias.
- Eliminación de posibles requerimientos de nutrientes interdependientes para las bacterias formadoras de metano.
- Complejidad técnica.
- Mayores costos de puesta en marcha.

Las ventajas potenciales del reactor de digestión de dos etapas permiten la selección y mejora de diferentes microorganismos en cada etapa en función de los requisitos específicos de los factores operativos. El tiempo de retención hidráulica (TRH) para las etapas de acidogénesis y metanogénesis es diferente según la temperatura de operación. Es por ello, que el TRH óptimo para la co-digestión de aceite vegetal con estiércol de cerdo, aguas residuales de almazara con aguas residuales sólidas de almazara, residuos de alimentos con lodos de depuradora y residuos agroindustriales es de 1 a 5 días para la fase acidogénica y de 20 a 25 días para la fase de metanogénesis. Por lo tanto, el reactor de dos etapas puede ser el mejor medio para investigar la contribución de las dos rutas para la producción de biogás en el sistema de co-digestión.

La ruta del acetato, es la ruta de degradación del acetato que consiste en la tasa de crecimiento lento y los organismos más sensibles, mientras que el 70% del metano se produce a través de esta ruta. Por otro lado, la ruta del hidrógeno, es la ruta que utiliza  $H_2$  que contiene la alta tasa de crecimiento y el organismo menos sensible, y el 30% del metano producido a través de esta ruta. <sup>[45]</sup>



## 4. Biocombustibles de tercera generación

Los biocombustibles de tercera generación (3G) producidos a partir de microalgas o cianobacterias surgen como una alternativa distinta que puedan solventar las carencias de los anteriores biocombustibles. <sup>[50]</sup>

Muchas son las ventajas que presentan, puesto que pueden producir hasta 20 veces más bioaceite que los cultivos tradicionales, el ciclo de cosecha de las microalgas es corto, la tasa de crecimiento es alta y no se requieren tierras agrarias de alta calidad para la producción de biomasa de microalgas.

La tasa actual de producción de bioaceite mediante microalgas es de 10.000 L/hectárea/año, muy superior a la de otros biocombustibles, como la soja, el girasol, la canola, la jatrofa y la palma. También es importante tener en cuenta que la biomasa de algas está más cerca del producto combustible terminado, en comparación con otra biomasa.

A continuación, se describen los diferentes biocombustibles de tercera generación que se van a reseñar en este apartado: Bioetanol (3G), Biodiésel (3G), Biohidrógeno y Jet Fuel.

## 4.1. Producción de Bioetanol (3G)

Los avances en la búsqueda de nuevas rutas de producción de biocombustibles han incrementado la investigación sobre el potencial de las microalgas y las cianobacterias. Donde la mayor parte de la investigación se ha centrado en el uso de este tipo de biomasa para la producción de biodiésel y biogás.<sup>[51]</sup>

En los últimos años, el uso de cianobacterias modificadas para producir etanol directamente ha ganado una enorme atención, principalmente después del uso exitoso de estos microorganismos en plantas industriales.<sup>[52,53]</sup> Aunque, solo se dispone de poca información sobre la eficiencia y las ventajas y desventajas reales de estos procesos.

Por otro lado, la composición bioquímica de las microalgas cultivadas en condiciones normales, es decir, sin limitación de nutrientes, comprende principalmente proteínas (30–50%), carbohidratos (20–40%) y lípidos (8–15%).<sup>[54-56]</sup> Además, se están realizando esfuerzos para aumentar los rendimientos de biocombustibles producidos por microalgas, incluida la optimización de tecnologías ligeras para modificar las vías de absorción de carbono, con el objetivo de una mayor acumulación de biomasa<sup>[57]</sup> o más recientemente, el uso de ingeniería genética para producir bioetanol, biohidrógeno y otros productos de fermentación especiales.<sup>[58-60]</sup>

En cuanto a los procesos de producción de bioetanol, existen tres rutas diferentes enumeradas a continuación.<sup>[51]</sup>

1. Ruta tradicional, que involucra hidrólisis y fermentación de biomasa con bacterias o levaduras.
2. Ruta de fermentación oscura.
3. Ruta de “fotofermentación” o uso de cianobacterias modificadas.

En primer lugar, la hidrólisis y la fermentación es una ruta que se basa en la producción de biomasa de microalgas en fotobiorreactores seguidos de etapas de pretratamiento (ruptura de la estructura celular e hidrólisis de la biomasa), y frecuentemente por la adición de enzimas. Posteriormente, la biomasa tratada se fermenta con levaduras o bacterias para obtener etanol.

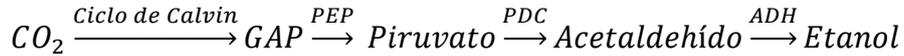
Los principales inconvenientes de esta ruta son los procesos de múltiples pasos requeridos, que demandan más energía, y el uso de enzimas y levaduras, que representan una proporción considerable de los costos. Por el contrario, el proceso de hidrólisis/fermentación convierte la biomasa a la tasa más alta, debido a la bien conocida alta eficiencia de las enzimas y levaduras para convertir la biomasa en productos.

<sup>[51]</sup>En segundo lugar, la fermentación oscura es una ruta que se conoce como la conversión de sustratos orgánicos en biohidrógeno. Los microorganismos fermentativos e hidrolíticos hidrolizan polímeros orgánicos complejos en monómeros, que posteriormente se convierten en una mezcla de ácidos orgánicos de bajo peso molecular y alcoholes, principalmente ácido acético y etanol. Además, existen varias microalgas y cianobacterias que son capaces de expulsar etanol a través de la pared celular mediante procesos intracelulares en ausencia de luz. <sup>[61]</sup> Sin embargo, la fermentación oscura es desventajosa en términos de productividad de hidrógeno, porque aproximadamente el (80-90%) de la demanda química inicial de oxígeno (DQO) permanece en forma de ácidos y alcoholes después del proceso. Incluso en condiciones operativas óptimas, los rendimientos típicos varían solo entre 1 y 2 mol H<sub>2</sub> por mol de glucosa. <sup>[61,62]</sup>

La producción de etanol se ve favorecida por la acumulación de carbohidratos en las células de las microalgas a través de la fotosíntesis, y luego las microalgas se ven obligadas a sintetizar etanol a través del metabolismo fermentativo directamente a partir de sus reservas de carbohidratos y lípidos cuando se cambia el crecimiento a condiciones de oscuridad. <sup>[58,63]</sup> Sin embargo, la fermentación oscura de microalgas no es un proceso eficiente para la producción de bioetanol.

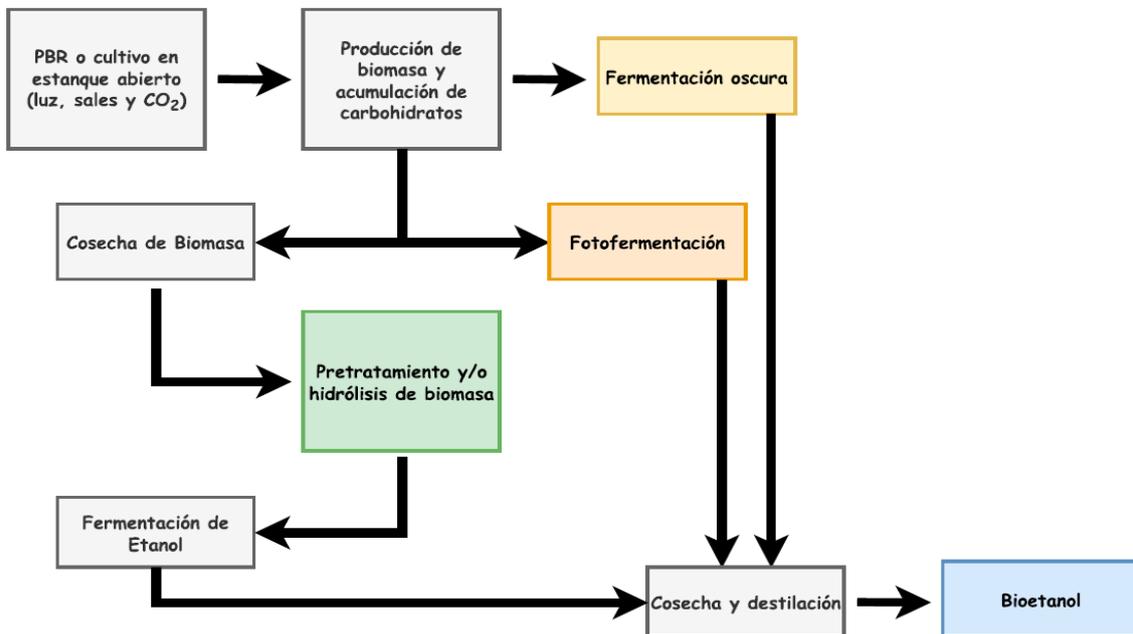
En tercer lugar, la fotofermentación es una ruta de proceso de creciente interés y un mecanismo natural para convertir la luz solar en productos de fermentación a través de una ruta metabólica altamente eficiente. <sup>[64]</sup> Este proceso no solo se limita a la producción de etanol, sino que también se usa para una gran cantidad de productos naturales que resultan de la fermentación basada en la glucólisis. Por lo tanto, varias especies de cianobacterias pueden modificarse a través de procedimientos de ingeniería molecular y luego probarse como un organismo fermentativo. <sup>[59]</sup>

La ruta metabólica de la síntesis de etanol comienza con la fijación del carbono inorgánico por el ciclo de Calvin, donde se forma el fosfoglicerato que se convierte en piruvato mediante dos enzimas como son, piruvato descarboxilasa (PDC) y alcohol deshidrogenasa (ADH), y finalmente en etanol.



|                              |                             |
|------------------------------|-----------------------------|
| GAP: Fosfoglicerato          | PEP: Fosfoenolpiruvato      |
| PDC: Piruvato descarboxilasa | ADH: Alcohol deshidrogenasa |

Por lo tanto, el proceso de fotofermentación para la obtención de etanol incluye dos etapas: la fotosíntesis y la fermentación. Cada etapa tiene sus factores clave que determinan la eficiencia del proceso y las necesidades metabólicas de las cianobacterias. En cualquier caso, esta vía requiere el uso de microorganismos modificados genéticamente. <sup>[51]</sup> A continuación, se refleja un diagrama de las rutas de producción de etanol mediante microalgas, **Fig 13**:

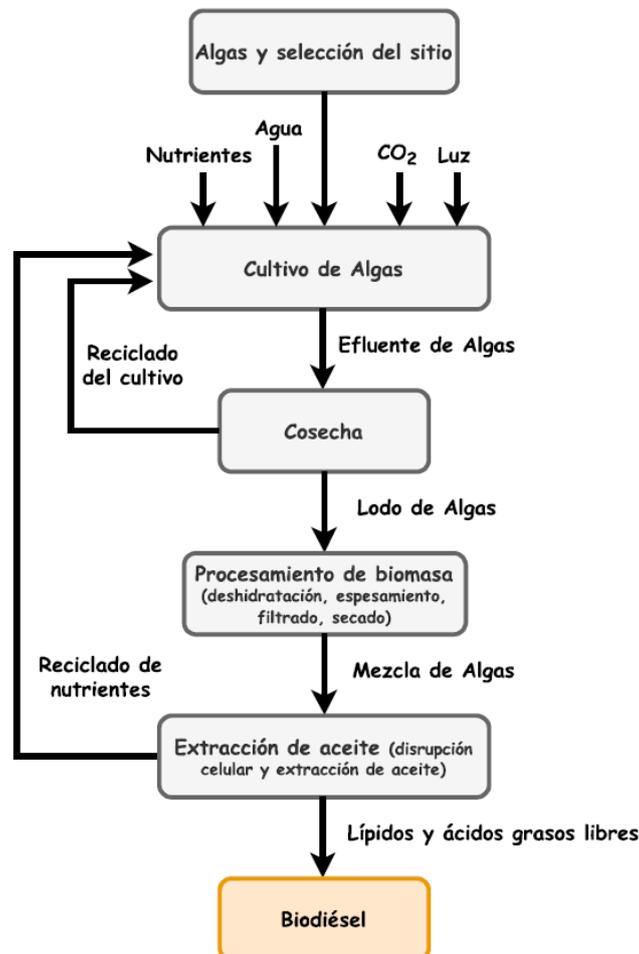


**Fig. 13:** Diagrama de las rutas de producción de bioetanol mediante microalgas. <sup>[51]</sup>

## 4.2. Producción de Biodiésel (3G)

El biodiésel de tercera generación reduce los problemas alimentarios y de suelo relacionados con el biodiésel de primera y segunda generación. En este caso, las algas, específicamente las microalgas, se utilizan para la producción de biodiésel de tercera generación, donde esta materia prima es considerada como una alternativa más factible en comparación con las materias primas empleadas para producir otros tipos de biodiésel. Las microalgas tienen un potencial para producir de un 15 a 300 veces más que el rendimiento de un cultivo tradicional en relación con el área de plantación. <sup>[65]</sup>

A continuación, se muestra el proceso de producción de biodiésel a partir de microalgas, *Fig 14*:



*Fig. 14: Diagrama del proceso de producción de biodiésel.* <sup>[65]</sup>

En cuanto al proceso productivo de biodiésel, este consta de una serie de etapas, **Fig.14:** la primera etapa es el crecimiento de las algas que incluye el proceso de cultivo en fotobiorreactor (PBR), los fotobiorreactores generalmente se clasifican según su estructura, y para la producción de microalgas, los tipos más comunes de fotobiorreactores son los fotobiorreactores de columna vertical, los fotobiorreactores tubulares y los reactores de placa plana. <sup>[65]</sup>

Los fotobiorreactores tubulares son uno de los tipos más adecuados para cultivos masivos al aire libre. <sup>[69]</sup> Por lo general, tienen una gran área de superficie de iluminación con productividades de biomasa bastante buenas y son relativamente económicos porque generalmente están contruidos con tubos de vidrio o plástico. <sup>[67,68,70]</sup> En general, los materiales que se utilizaron en la fabricación de fotobiorreactores de placa plana son materiales transparentes para la máxima utilización de la energía de la luz solar. Estos fotobiorreactores permiten una inmovilización eficaz de las microalgas y una trayectoria de luz adecuada, y se templan fácilmente y son fáciles de limpiar. <sup>[70]</sup>

Las ventajas de los fotobiorreactores de columna vertical son económicos, compactos y fáciles de operar. Son prometedores para el cultivo a gran escala de microalgas y tienen un alto potencial de escalabilidad. <sup>[69]</sup>

La segunda etapa es la preparación, en la cual se realiza la recolección de algas cultivadas, seguido por el proceso de concentración de las algas que han sido recolectadas. Posteriormente, el concentrado de algas obtenido se envía a secado donde se elimina el exceso de agua.

La última etapa incluye tanto el proceso de separación como el de producción, donde los lípidos se extraen de las algas secas que producen aceite. Para la producción de biodiesel, el aceite de algas se envía al reactor de transesterificación.

Por otra parte, los métodos más comunes que se utilizan para la producción en masa de microalgas son los tres métodos siguientes: estanques abiertos, fotobiorreactores cerrados y sistemas híbridos.

Existen varias técnicas populares para la recolección de microalgas, cómo pueden ser: floculación, centrifugación, filtración, ultrafiltración, flotación por aire, autoflotación y electroforesis <sup>[66]</sup>, donde la selección del método depende principalmente de los procesos posteriores y del producto deseado.

<sup>[65]</sup>Por otro lado, para la producción de biodiesel, los lípidos deben extraerse de la biomasa de microalgas, que es uno de los procesos más costosos que determinan la sostenibilidad económica del biodiesel. Antes de que ocurra esa extracción, debe llevarse a cabo unos pasos previos de procesamiento de biomasa, que incluyen el secado y la ruptura celular. Además, hay muchos métodos diferentes que se han explorado para extraer lípidos de la biomasa de microalgas, como el expulsor/prensado de aceite, la extracción química, la extracción ultrasónica y la extracción con fluidos supercríticos.

### 4.3. Producción de Biohidrógeno

<sup>[71]</sup>La producción de hidrógeno molecular mediante el cultivo de microorganismos fotosintéticos es uno de los enfoques más prometedores para la generación de energías renovables. <sup>[72,73,74]</sup>El proceso ocurre a temperatura ambiente y requiere luz solar, agua y cantidades mínimas de macro y micronutrientes.

Este es un combustible que se anticipa a los esfuerzos futuros por conseguir una ingeniería ecológicamente amigable para la producción industrial de energía renovable <sup>[75]</sup>, ya que, en la generación de este a través de la fotosíntesis, da como resultado una emisión cero de gases de efecto invernadero y otros contaminantes ambientales.

En cuanto a los desafíos y dificultades en la producción de biohidrógeno, estarían los sistemas disponibles para la producción sostenible del mismo, los cuales todavía tienen bajos rendimientos y bajas eficiencias. Por lo que respecta a la producción de hidrógeno a través de microalgas también presenta una serie de problemas debido a la liberación de oxígeno molecular durante la fotosíntesis que puede inhibir irreversiblemente las hidrogenasas. Aparte de esto, el costo de producción del biohidrógeno no es competitivo para reemplazar la producción de hidrógeno a partir de combustibles fósiles. <sup>[76]</sup>

Por otro lado, existen dos enfoques principales para la generación de biohidrógeno.

El primer enfoque, conocido como proceso indirecto <sup>[77,78]</sup>, utiliza el potencial de la fotosíntesis para generar biomasa. La biomasa acumulada, especialmente los carbohidratos, se convierte posteriormente en biohidrógeno mediante fermentación y/o fotofermentación. Este primer enfoque implica dos etapas distintas, que están separadas por la reacción espacial en dos biorreactores diferentes o por la alternancia de los períodos fotosintético y de fermentación.

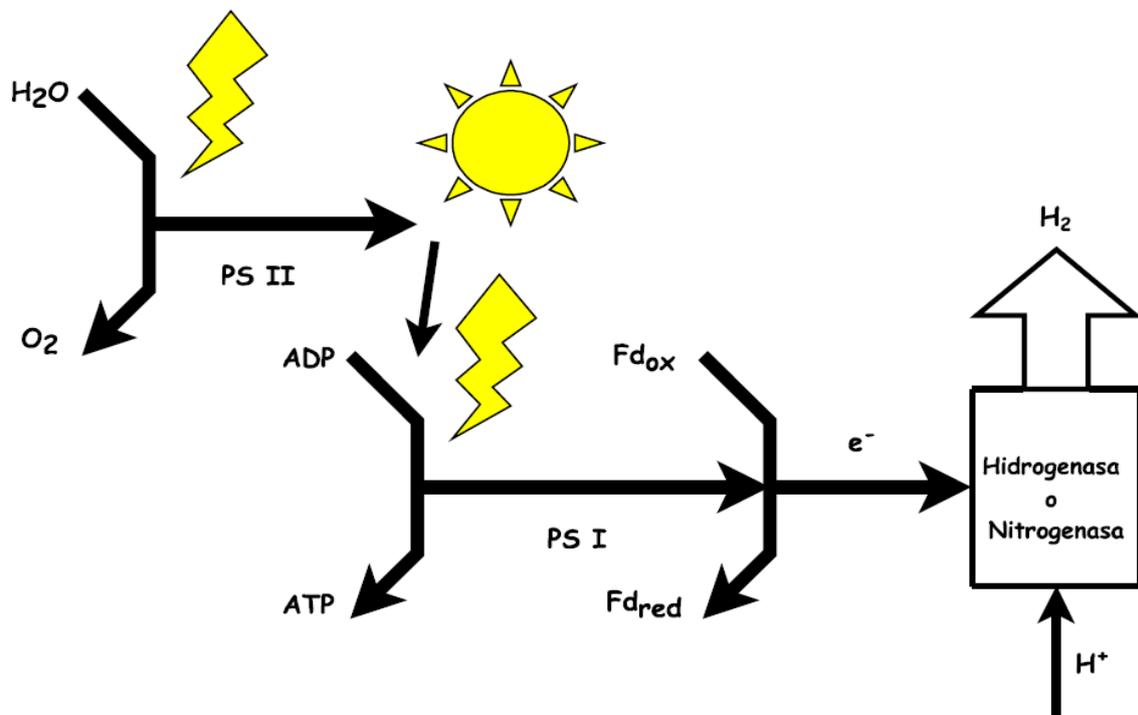
El segundo enfoque, busca aprovechar la fotosíntesis para dividir el agua en hidrógeno y oxígeno a través de procesos de biofotólisis de agua directa o indirecta.

En las algas verdes y algunas cianobacterias, la biofotólisis directa del agua se produce en dos pasos:



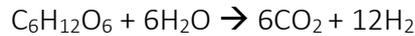
La primera reacción ocurre comúnmente en todos los fotótrofos oxigénicos, pero la segunda reacción requiere condiciones anaeróbicas o microaeróbicas. Además, la reacción de producción de  $\text{H}_2$  es catalizada por unas enzimas de hidrogenasa que son bidireccionales.

El proceso de biofotólisis directa del agua generalmente ocurre cuando los cultivos se exponen a la luz después de un período de adaptación anaeróbica a la oscuridad. Tiene altas tasas iniciales. <sup>[79,80]</sup> Sin embargo, debido a la alta sensibilidad de las hidrogenasas bidireccionales al oxígeno, la biofotólisis directa dura desde unos pocos segundos hasta unos pocos minutos. Teniendo en cuenta la rápida inactivación de las hidrogenasas por el  $\text{O}_2$  coproducido durante la fotosíntesis por los fotótrofos oxigénicos <sup>[81]</sup>, se han realizado importantes esfuerzos para superar este problema. <sup>[82–84]</sup>. A continuación, se muestra el proceso directo de biofotólisis ejecutado por microalgas verdes, **Fig 15**:

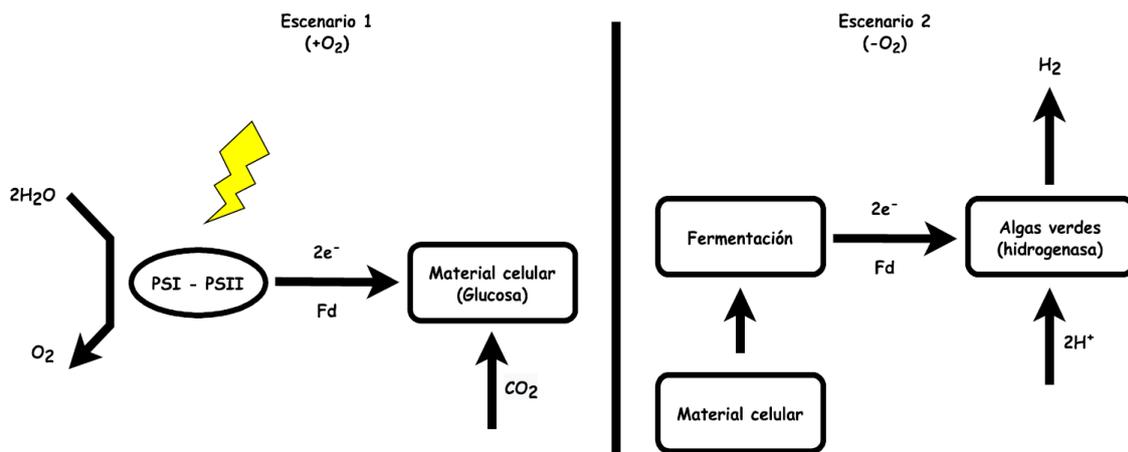


**Fig. 15:** Diagrama del proceso directo de biofotólisis. <sup>[71]</sup>

En el caso de la biofotólisis indirecta, las microalgas y las cianobacterias producen hidrógeno a partir de los carbohidratos almacenados, como el glucógeno y el almidón. [85-87]. En la primera etapa, los carbohidratos se sintetizan en presencia de luz, y en la segunda etapa se utilizan para producir hidrógeno mediante fotofermentación: [85-90]



A continuación, se muestra el proceso indirecto de biofotólisis, **Fig. 16**:



**Fig. 16: Diagrama del proceso indirecto de biofotólisis.** [71]

[71] La degradación de los carbohidratos no es completa y, a menudo, va acompañada de la acumulación de otros productos finales de la fermentación. Por lo tanto, en el proceso indirecto, las etapas de evolución de O<sub>2</sub> y producción de H<sub>2</sub> están separadas entre sí, ya sea espacial o temporalmente, donde se convierten los compuestos orgánicos, como acetato, lactato y butirato, en H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub>.

Por otro lado, la fermentación oscura es un método útil de producción de H<sub>2</sub> a partir de diferentes sustratos orgánicos, principalmente carbohidratos y ácidos orgánicos. A diferencia de las algas verdes y las cianobacterias, las bacterias moradas no pueden dividir el agua. Sin embargo, son capaces de utilizar luz en la región del infrarrojo cercano (>800 nm).

Teniendo en cuenta todos estos aspectos, la fermentación oscura es menos costosa energéticamente que la fotofermentación. [91] Este proceso ocurre en bacterias anaerobias facultativas u obligadas que consumen sustancias orgánicas [92], donde se encontraron que existen múltiples factores ambientales, como el pH del medio y la disponibilidad de cofactores metálicos. [93]

## 4.4. Producción de Jet Fuel

El Jet Fuel a partir de microalgas es una de las alternativas que recibe considerable importancia, ya que ofrece el potencial para diversificar las fuentes de energía. Además, las especies de microalgas que se suelen usar pueden producir lípidos que no requieren un alto uso de la tierra, no necesitan agua dulce y pueden crecer en aguas marinas o aguas residuales, con un crecimiento muy rápido en un período de tiempo muy corto.<sup>[94]</sup>

De la misma manera, el efecto del cambio climático y el calentamiento global debido a la generación de gases de efecto invernadero (GEI) a partir de Jet Fuel, puede reducirse considerablemente debido a la baja huella de carbono generada por los combustibles a base de algas. Es por ello, por lo que, el Jet Fuel basados en algas se pueden considerar como una alternativa para producir un combustible eficiente en comparación con los combustibles convencionales. Sin embargo, este presenta tres tipos de desafíos claves.

El desafío biológico, la selección de cepas se considera uno de los principales aspectos a considerar porque cada cepa se caracteriza por su contenido de lípidos.<sup>[95]</sup> El contenido de lípidos puede afectar a la productividad o el rendimiento de los biocombustibles. Además, los requisitos de nutrientes y la circulación, las tasas de crecimiento, la productividad de lípidos y la optimización de la eficiencia fotosintética son muy importantes y deben ser monitoreados meticulosamente porque constituyen la base de un crecimiento eficiente.<sup>[95–98]</sup>

Los desafíos químicos se enfrentan cuando se trata de procesos como la extracción de aceite usando un solvente, la transesterificación, la recolección química, la calidad del agua y la eliminación de sustancias tóxicas en el agua o las aguas residuales utilizadas para el cultivo de algas.<sup>[95,99]</sup>

Los desafíos mecánicos se basan principalmente en problemas de mantenimiento y costos para las unidades de cultivo, equipos de cosecha, secado y extracción de aceite, como la prensa de aceite o el impulsor.<sup>[95]</sup>

Todos estos desafíos hacen que la producción de Jet Fuel a partir de microalgas sea más desafiante pero muy posible si se puede llevar a cabo una optimización eficiente del proceso después de un diseño de proceso viable.<sup>[94]</sup>

En cuanto al proceso de producción de Jet Fuel, existen varias opciones, como son los procesos de biomasa a líquido con gasificación, fermentación de biomasa y transesterificación a Jet Fuel. Algunos de estos procesos han alcanzado un nivel comercial y certificación American Society for Testing and Materials (ASTM) dependiendo de su madurez, la disponibilidad del combustible y la oportunidad que puedan presentar para la industria de la aviación.

En primer lugar, el proceso de biomasa a líquido es un proceso en el cual la biomasa se somete a una primera etapa de gasificación a una temperatura entre (150 - 300 °C) y una presión que varía de (1 – 4 MPa) en la que se produce gas de síntesis. Este gas de síntesis se somete a la síntesis de Fischer-Tropsch mientras reacciona con hidrógeno en presencia de un catalizador (generalmente hierro, cobalto o níquel).<sup>[100-102]</sup>

Por otro lado, este proceso también se denomina gasificación/síntesis de Fischer-Tropsch (GFT) y durante este proceso se produce una larga cadena de alcanos y un líquido debido a la acción catalítica, cómo ya se comentará más adelante en el apartado 6.2. El Jet Fuel producido a partir de esta ruta basada en la certificación (ASTM) se conoce como queroseno parafínico sintético Fischer-Tropsch (FT-SPK) y se reconoce como el proceso más adecuado para tratar la biomasa agrícola lignocelulósica, leñosa, incluida la biomasa de algas y residuos sólidos municipales.<sup>[94]</sup>

Por otra parte, la biomasa es pretratada primero y en la mayoría de los casos se utiliza el proceso de secado para reducir el contenido de humedad con el objetivo de facilitar su manejo y transporte. El secado aumenta la confiabilidad y la continuidad con respecto a la alimentación de biomasa a través de las instalaciones industriales.<sup>[103]</sup> Sin embargo, el paso de pretratamiento debe realizarse de forma remota para reducir sensiblemente los costos relacionados con la logística involucrada en el transporte de biomasa. Ya que el secado de biomasa es costoso porque consume mucha energía y existe la necesidad de optimizar cualquier proceso posterior para que la tecnología sea rentable.

Por último, este proceso depende principalmente del tipo de biomasa, pero también de las altas concentraciones de sustancias volátiles resultantes de las altas temperaturas, el bajo contenido de cenizas y la baja humedad pueden hacer un proceso BTL ideal debido a la menor cantidad de impurezas en el gas de síntesis. A continuación, se muestra un diagrama del proceso FT – SPK, *Fig.17*:



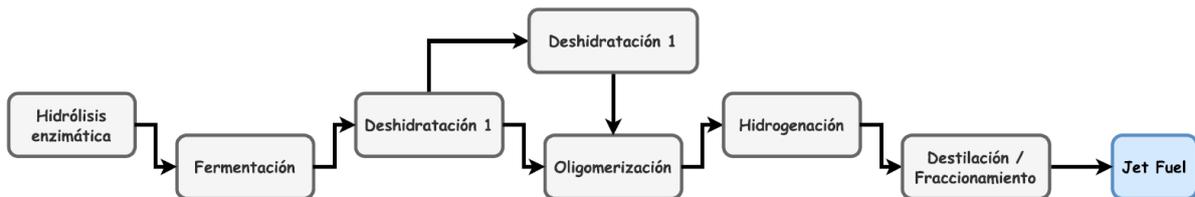
*Fig. 17: Diagrama del proceso FT – SPK.* [94]

En segundo lugar, el proceso de fermentación a Jet Fuel (FTJ), es un método en el que las enzimas se utilizan como catalizadores para provocar reacciones bioquímicas específicas durante la fermentación. Además, en este se opera directamente de azúcar a hidrocarburos o fermentación de azúcar a Jet Fuel. El proceso consta de los siguientes pasos: pretratamiento, hidrólisis enzimática, clarificación del hidrolizado, conversión biológica (o bioconversión) y purificación del producto e hidroprocesamiento. [104]

Durante el proceso de hidrólisis enzimática, las enzimas facilitan la ruptura de los enlaces en las moléculas con la adición de agua. La clarificación de hidrolizados se utiliza para la separación de líquidos y sólidos generados después del proceso de hidrólisis. Luego, la bioconversión convierte una parte de la biomasa en azúcares que posteriormente se fermentan en un alcohol. Por último, la purificación y el hidroprocesamiento de productos utilizan el fraccionamiento y el hidrocraqueo como procesos posteriores para obtener el Jet Fuel requerido con propiedades fisicoquímicas compatibles.

Durante el proceso FTJ, las moléculas de azúcar de la biomasa de algas se digieren y se produce un alcohol intermedio con la ayuda de las enzimas. Además, la conversión suele utilizar una secuencia de un proceso de dos pasos. Esta secuencia implica la conversión de alcoholes en grupos salientes, como haluros y ésteres de sulfonato, seguida de reducción con hidruros metálicos. [105] La conversión de alcohol en alcanos también se puede lograr mediante la desoxigenación con enzimas. Para producir azúcares, la biomasa de algas tiene que ser alimentada con CO<sub>2</sub> durante el crecimiento.

En cuanto a la preparación del combustible, el combustible producido a partir de este proceso está certificado por ASTM solo para mezclarse con Jet Fuel convencional en proporciones menores o iguales al 10%. [105] La versión certificada se denomina combustible isoparafínico sintetizado a partir de azúcar hidropcesada fermentada. [105] A continuación, se muestra un diagrama del proceso FTJ, **Fig.18**:



**Fig. 18: Diagrama del proceso FTJ.** [94]

En tercer lugar, el proceso de transesterificación a Jet Fuel (TTJ) es una ruta que utiliza el biodiesel de algas de la transesterificación seguida de descarboxilación y desoxigenación para producir Jet fuel de alta pureza. [106]

La descarboxilación o desoxigenación de los ésteres metílicos aumenta la densidad de energía del Jet Fuel y permite la eliminación de los ésteres metílicos que no son necesarios para este tipo de combustible. Además, el proceso de isomerización permite la ruptura de cadenas de moléculas grandes en alcanos pequeños, disminuyendo el punto de congelación más alto al normal para el combustible para aviones. [106]

En general, el biodiésel de aceite de algas también tiene un punto de inflamación alto, un punto de congelación alto, una densidad alta, una viscosidad cinemática baja y un contenido de oxígeno alto en comparación con los requisitos de ASTM para el Jet Fuel.

Por último, este método aún está en desarrollo y su madurez depende de los datos de laboratorio y escala piloto, ya que la transesterificación del aceite de algas seguida de desoxigenación o descarboxilación y la isomerización para obtener Jet fuel a partir de aceite de algas es técnicamente factible pero muy costosa. [94] A continuación, se muestra un diagrama del proceso TTJ, **Fig.19**:



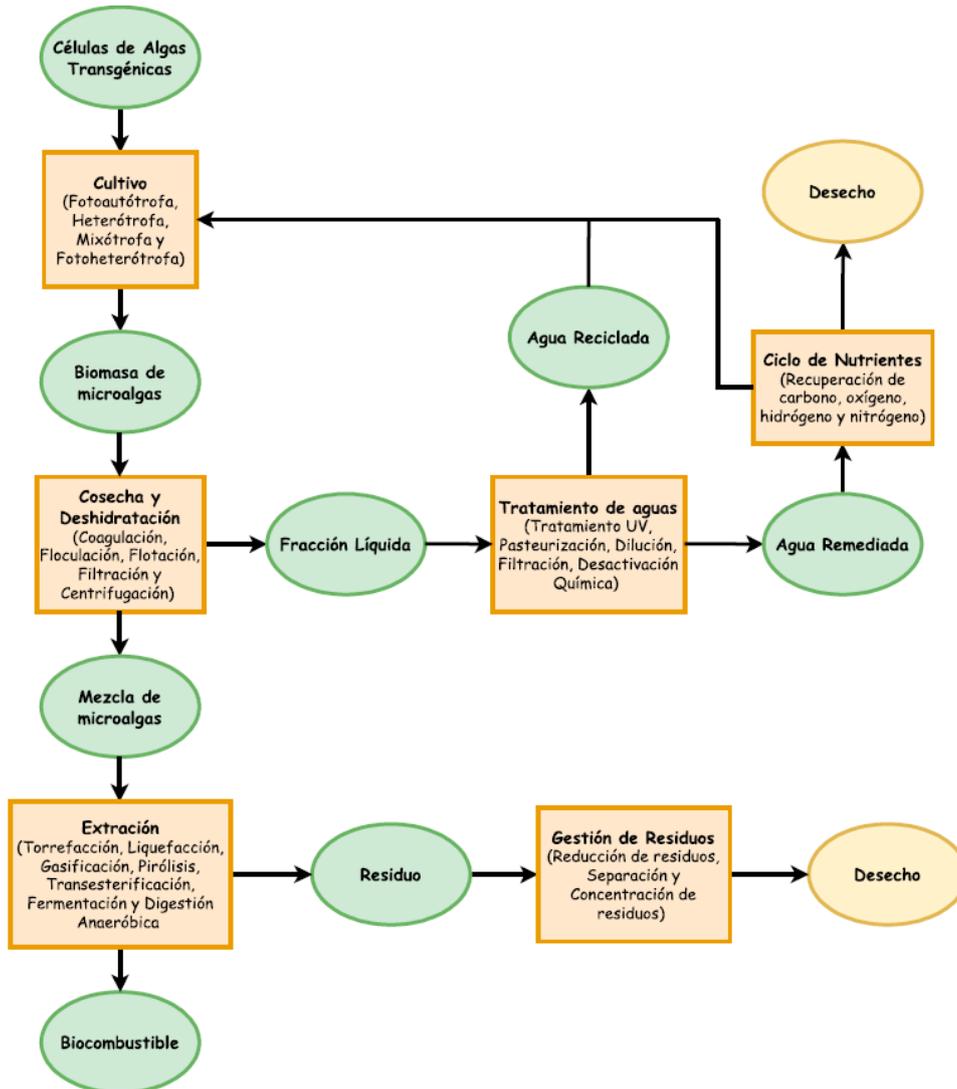
**Fig. 19: Diagrama del proceso TTJ.** [94]



## 5. Biocombustibles de cuarta generación

Las aplicaciones de la ingeniería genética en el campo de los biocombustibles se están expandiendo rápidamente debido a su potencial para aumentar la productividad de la biomasa al tiempo que reducen su costo y mejoran su calidad. Recientemente, el biocombustible de cuarta generación, que es un biocombustible obtenido a partir de biomasa de algas modificadas genéticamente, ha atraído una atención considerable de las comunidades académicas e industriales. <sup>[107]</sup> Asimismo, la modificación genética ofrece una amplia variedad de opciones para resolver los problemas debido a la falta actual de cepas industrialmente competentes que puedan producir a gran escala el biocombustible de cuarta generación, debido a los riesgos ambientales y de salud asociados, la producción insuficiente de biomasa y los altos costos que conlleva. <sup>[108]</sup>

Por otra parte, los biocombustibles de cuarta generación obtenidos a través de la modificación genética de algas presentan una estrategia propia y reconocida en la mejora de la eficiencia fotosintética, aumento de la penetración de la luz y reducción de la fotoinhibición. De la misma manera, una de las soluciones para mejorar la penetración de la luz en cultivos densos de microalgas, es utilizar la antena de clorofila truncada del cloroplasto. <sup>[109]</sup> Para el caso de la eficiencia fotosintética, esta puede mejorarse mediante la expansión del rango del espectro de absorción de las microalgas en la fotosíntesis. Y en el caso para mejorar la penetración de la luz, es reducir el tamaño de la antena de clorofila, minimizar la absorción de luz y la manipulación de los pigmentos. <sup>[110,111]</sup> A continuación, se muestra un esquema de producción de biocombustibles de cuarta generación, *Fig 20*:



**Fig. 20: Esquema de producción de biocombustibles de cuarta generación.** [108]

Por otro lado, la producción de biocombustible a partir de la ingeniería genética de algas proviene de microalgas, macroalgas y cianobacterias. Donde el cultivo de estas algas puede llevarse a cabo en sistemas confinados y no confinados. El sistema de cultivo confinado tiene una condición más estrictamente controlada, mientras que la contaminación y la exposición ambiental se minimizan. A pesar de ofrecer una mejor protección, el gasto de capital del sistema de cultivo contenido es alto. El sistema de cultivo no confinado son generalmente estanques de canalización, que presentan costos operativos más bajos que los sistemas confinados, pero el potencial de liberación de algas de estos sistemas es mucho mayor, ya que los sistemas son propensos a fugas. [108]

A continuación, se describen los diferentes biocombustibles de cuarta generación que se van a reseñar en este apartado: Isopreno y Biobutanol (4G).

## 5.1. Producción de Isopreno

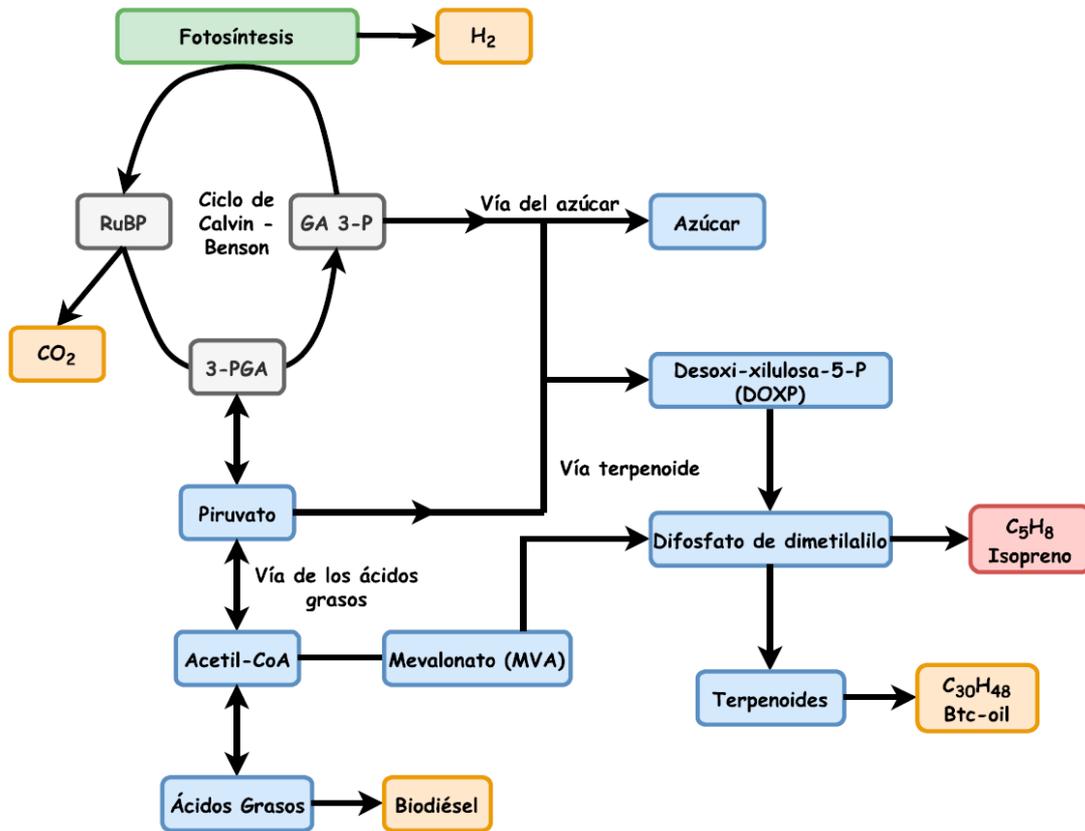
<sup>[112]</sup>El isopreno ( $C_5H_8$ , 2-metil-1,3-butadieno) es un compuesto intermedio clave para la producción de caucho sintético y adhesivos. También es usado en la industria química para la producción de polímeros, como para una amplia variedad de elastómeros utilizados en guantes quirúrgicos, bandas elásticas, entre otros. <sup>[113]</sup> El isopreno también se puede convertir en combustibles avanzados para usar como gasolina, jet fuel y suplementos de diésel, <sup>[114,115]</sup> donde la cantidad total anual de isopreno liberado colectivamente a la atmósfera por las plantas es de aproximadamente 500 millones de toneladas. <sup>[116]</sup> Sin embargo, la recolección del isopreno liberado por plantas y animales para aplicaciones comerciales es económicamente inviable y, por lo tanto, las rutas actuales de producción comercial se basan en la conversión de materias primas petroquímicas.

<sup>[112]</sup>En la actualidad, cómo ya se ha comentado en anteriores ocasiones, la problemática en la escasez y subida de los precios del petróleo compaginado con las nuevas políticas ambientales para reducir el calentamiento global, han aumentado la necesidad de producir productos químicos como el isopreno a partir de fuentes renovables. La producción de este como de otros productos químicos a partir de fuentes renovables con un impacto ambiental mínimo ofrece la promesa de cerrar la "brecha energética" entre la oferta y la demanda mundial.

El isopreno a través de fuentes renovables puede ser de origen natural metabolizado por varios organismos <sup>[117]</sup> como animales, plantas (incluidas macro y microalgas), hongos y bacterias. <sup>[118]</sup> En particular, se han identificado dos vías para la biosíntesis de isopreno: El mevalonato citosólico (MVA) y el plastidial 1-desoxi-D-xilulosa-5-fosfato (DOXP). <sup>[119]</sup> Para el proceso de las algas, la partición de carbono en isopreno solo puede pasar a través de la ruta (DOXP), mientras que las bacterias pueden producir isopreno tanto a través de la ruta (DOXP) como de la (MVA) mediante modificación genética. <sup>[120,121]</sup>

La ruta fotosintética de la producción de isopreno ha sido bien estudiada y se ha demostrado que es poco común, donde hay varios factores que influyen en su producción, cómo serían: la luz, el desarrollo de las hojas y la temperatura. <sup>[122]</sup>

A continuación, se representa un ciclo esquemático de producción de isopreno, a partir de una de las posibles vías de partición del carbono después del Ciclo de Calvin-Benson, *Fig 21*:



*Fig. 21: Proceso de producción de Isopreno.* <sup>[112]</sup>

Esta partición de carbono permite la producción renovable de isopreno volátil en presencia de luz solar, dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a través de las rutas terpenoides presentadas en la *Fig. 21*. El isopreno también puede ser producido por diferentes bacterias (tanto Gram - negativas y Gram - positivas) en condiciones aeróbicas o anaeróbicas y utilizando una fuente de carbono (por ejemplo, glucosa).

Entre los diferentes géneros examinados, *Bacillus* parece ser el mejor productor de isopreno. <sup>[123,124]</sup> Además, los datos presentados muestran que, bajo diferentes condiciones de fermentación, la producción de isopreno es posible tanto en fases exponencial y estacionaria del crecimiento celular. Recientemente, **Yang et al.** informó sobre la biosíntesis de isopreno por una cepa bacteriana modificada genéticamente, obtenida mediante la co-expresión de una ruta MVA optimizada y el isopreno sintasa (*IspSPa*) (de la planta superior *Populus alba*) en *Escherichia coli*. <sup>[120]</sup>

Esta cepa recombinante permitió una acumulación de isopreno hasta 6,3 g/L bajo 40 h de fermentación discontinua. Danisco USA Inc. junto con Goodyear Tire & Rubber Company patentaron el método de producción de isopreno utilizando la bacteria Bacillus. Una cepa modificada logra un rendimiento de producción de isopreno a partir de glucosa del 8,9 % a las 40 h o incluso del 10,7 % a las 59 h. <sup>[125]</sup>

## 5.2. Producción de Biobutanol (4G)

La biomasa como fuente de energía renovable ha ganado un mayor peso en el mercado a lo largo de los años. Por lo general, la biomasa se convierte en bioetanol como combustible para el transporte. Sin embargo, el bioetanol no es un reemplazo ideal para la gasolina debido a su alto contenido de agua y baja densidad de energía en relación con la gasolina. Es por ello, por lo que surge el 1-butanol o biobutanol. <sup>[126]</sup>

Este combustible biológico presenta una serie de características destacables, como serían, su capacidad de repeler el agua, es decir, hidrófobo, su contenido energético (27 MJ/L) similar al de la gasolina (32 MJ/L) y su capacidad para reemplazar completamente la gasolina o mezclarse con gasolina en cualquier proporción. Además, otra característica destacable, sería la presión de vapor del biobutanol (0,53 kPa a 20 °C) que es aproximadamente 11 veces menor que la del bioetanol (6 kPa a 20 °C).

Por lo que respecta a la producción microbiana de biobutanol, esta emplea bacterias *Clostridium acetobutylicum*, <sup>[127]</sup> las cuales son anaerobias Gram positivo que también producen subproductos como butirato, acetona y etanol. <sup>[128]</sup> Como desventaja tiene que su rendimiento en biobutanol es difícil de controlar, presenta una tasa de crecimiento relativamente lenta y un ciclo de vida de formación de esporas que crea problemas adicionales para la fermentación industrial.

Por otra parte, el sistema genético relativamente desconocido y la fisiología compleja del microorganismo, generan dificultades en la ingeniería de su metabolismo para una producción óptima del mismo. Por tanto, existe un fuerte incentivo para producir biobutanol a partir de un organismo fácil de usar. En este sentido, la *Escherichia coli* surge como una alternativa sencilla, ya que es un microorganismo bien caracterizado con un conjunto de herramientas fácilmente disponibles para la manipulación genética y su regulación fisiológica está bien estudiada. <sup>[129-132]</sup>

Por otro lado, se demostró previamente que la *E.coli* es un huésped adecuado para la producción de metabolitos valiosos. Sin embargo, no produce biobutanol como producto de fermentación. Por lo tanto, habrá que diseñar un sistema a través de una vía sintética en *E.coli* para producir biobutanol, **Fig.22:**

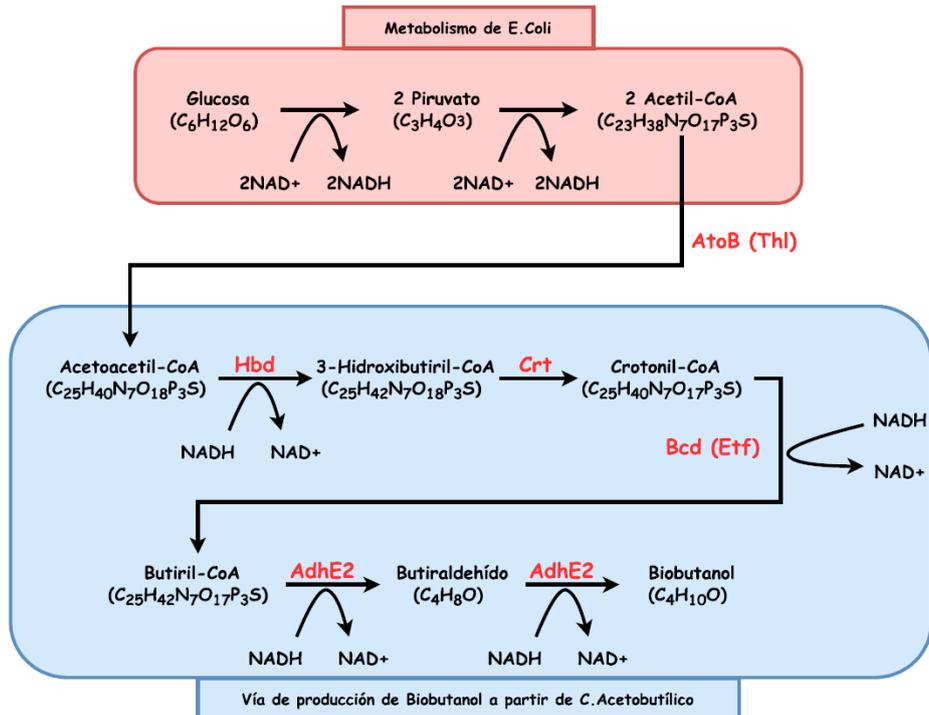


Fig. 22: Proceso de producción de biobutanol. <sup>[126]</sup>

|       |                                              |
|-------|----------------------------------------------|
| AtoB  | Acetil-CoA Acetiltransferasa                 |
| Thl   | Acetoacetyl-CoA Tiolasa                      |
| Hbd   | 3-Hidroxi-butiril-CoA Deshidrogenasa         |
| Crt   | Crotonasa                                    |
| Bcd   | Butiril-CoA Deshidrogenasa                   |
| Etf   | Flavoproteína de transferencia de electrones |
| AdhE2 | Aldehído/ Alcohol Deshidrogenasa             |



## 6. Procesos asociados a biocombustibles avanzados

En este apartado del trabajo se estudiarán los procesos asociados a los biocombustibles avanzados, dando ya por finalizado el estudio de revisión sobre los biocombustibles y sus generaciones. A continuación, se verá reflejado el proceso de producción de olefinas a partir de la síntesis de Fischer – Tropsch, el proceso de pirólisis y el proceso de hidrotratamiento de aceites vegetales.

### 6.1. Proceso de producción de bioaceites a partir de co-pirólisis.

La utilización intensiva de combustibles fósiles tiene varios impactos ambientales negativos, como ya se han comentado en diversos apartados anteriores de este trabajo. Por lo tanto, se ha prestado gran atención a las fuentes alternativas de energía, incluida la biomasa lignocelulósica para producir bioenergía y biocombustibles. <sup>[134,135]</sup>

Por otro lado, las materias primas lignocelulósicas se pueden transformar en productos de valor agregado a través de procesos químicos, bioquímicos o termoquímicos: <sup>[136]</sup>

- Los procesos químicos, utilizan productos químicos y catalizadores para producir, por ejemplo, biodiésel mediante reacciones de transesterificación y esterificación, cómo ya se estudió en el epígrafe 2.1.
- Los procesos bioquímicos utilizan microorganismos vivos (como las bacterias) para descomponer la biomasa y transformarla en productos biodegradables, generalmente mediante digestión anaerobia y fermentación. <sup>[137]</sup>
- Los procesos termoquímicos, utilizan calor o energía térmica e incluyen procesos como el secado, la torrefacción, la combustión, la gasificación y la pirólisis. <sup>[138 – 140]</sup> De todos estos procesos, se ha prestado gran atención a la pirólisis, dado que es una tecnología rentable y respetuosa con el medio ambiente.

La pirólisis de biomasa es un proceso termoquímico que se puede utilizar para producir bioaceite, biocarbón y syngas en ausencia de oxígeno. <sup>[141]</sup> Además, los procesos de pirólisis se pueden clasificar en lentos, rápidos y ultrarrápidos.

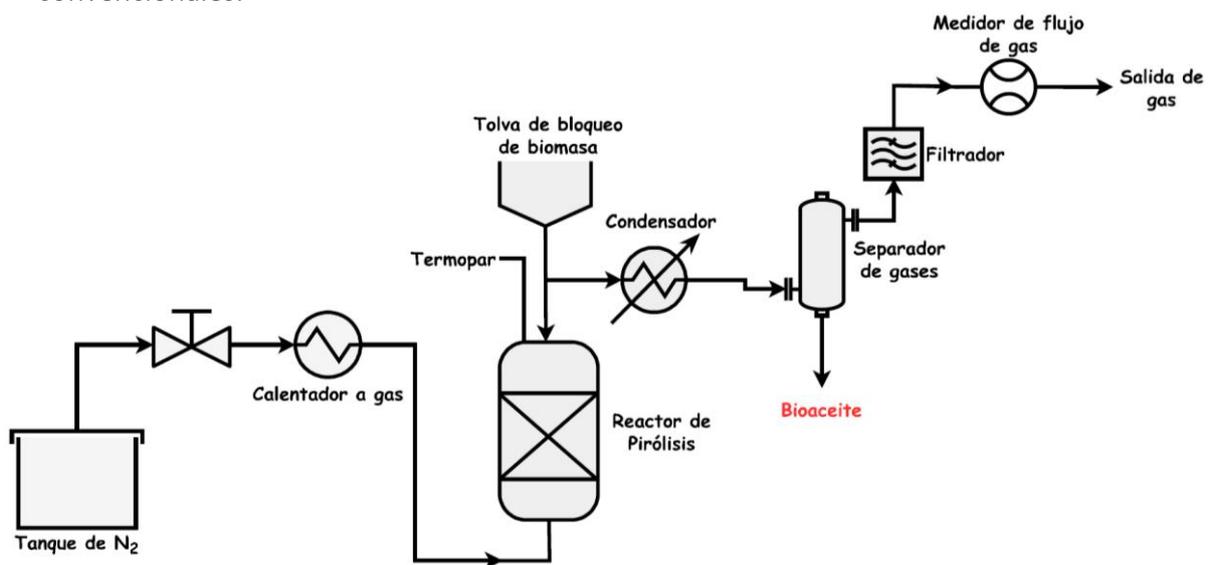
- La pirólisis lenta (también conocida como pirólisis convencional) utiliza temperaturas de 300 a 500 °C, velocidades de calentamiento bajas (6 - 60 °C/s), tiempos de residencia altos (hasta 2 h) y partículas de tamaño relativamente grande (entre 5 y 50 mm) para convertir la biomasa en biocarbón. Dando un producto final con una alta producción de sólidos de alrededor del 45%.
- La pirólisis rápida se utiliza para convertir la biomasa en un producto líquido llamado bioaceite. Este proceso generalmente ocurre a temperaturas más altas de 450 a 700 °C, velocidades de calentamiento más altas (1 a 200 °C/s), tiempos de retención muy cortos (alrededor de 20 s) y utiliza un tamaño de partícula inferior a 1 mm. El bioaceite obtenido de la pirólisis rápida representa alrededor del 75% del total de productos obtenidos en este proceso.
- La pirólisis ultrarrápida utiliza temperaturas superiores a 800 °C, tiempos de retención muy cortos (1 s), velocidades de calentamiento muy altas superiores a (1.000 °C/s) y tamaño de partícula pequeño (inferior a 0,2 mm) para generar syngas no condensable (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> y C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>). <sup>[142 - 145]</sup>

**Hai et al.** <sup>[146]</sup> investigó el potencial de los desechos de palma datilera para la producción de bioaceite, donde se concluyó, que el bioaceite obtenido tiene una viscosidad y un poder calorífico relativamente altos y que pueden refinarse y utilizarse en aplicaciones de biocombustibles. Además, **Raza et al.** <sup>[147]</sup> simuló el proceso de pirólisis de semillas de dátiles combinados y residuos de café para la producción de bioaceite. Dando unos resultados que demuestran que si se optimiza el proceso de simulación es posible obtener altas cantidades de bioaceite.

La pirólisis es una tecnología prometedora para la producción de productos de valor agregado que pueden usarse para disminuir la producción de energía a partir de combustibles fósiles. Sin embargo, la investigación ha demostrado que el bioaceite obtenido en este proceso todavía tiene una eficiencia de combustión reducida en comparación con los combustibles fósiles. <sup>[148]</sup> Además, los sistemas de pirólisis siguen siendo procesos muy intensivos en energía, costosos, complejos y que producen altas cantidades de dióxido de carbono. <sup>[149]</sup>

Como resultado, existe una búsqueda continua de formas más efectivas, respetuosas con el medio ambiente y eficientes de producir productos valiosos a partir de procesos de pirólisis. Es por ello, que surge la co-pirólisis como una estrategia eficaz para producir bioaceite con características superiores (mayor rendimiento de aceite, menor contenido de agua y mayor valor calórico) que la pirólisis convencional. <sup>[148, 150]</sup>

En el presente artículo de revisión se diseñó un proceso de co-pirólisis para la conversión térmica de residuos plásticos y semillas de dátiles en bioaceite, biocarbón y gas de síntesis, como se muestra en la **Fig. 23**. Los experimentos se realizaron en un reactor de lecho fijo y se analizó la calidad y cantidad de los materiales producidos, para asegurar la idoneidad del bioaceite como combustible alternativo a las fuentes de energía convencionales.



**Fig. 23:** Diagrama del proceso de co-pirólisis para producir bioaceites. <sup>[133]</sup>

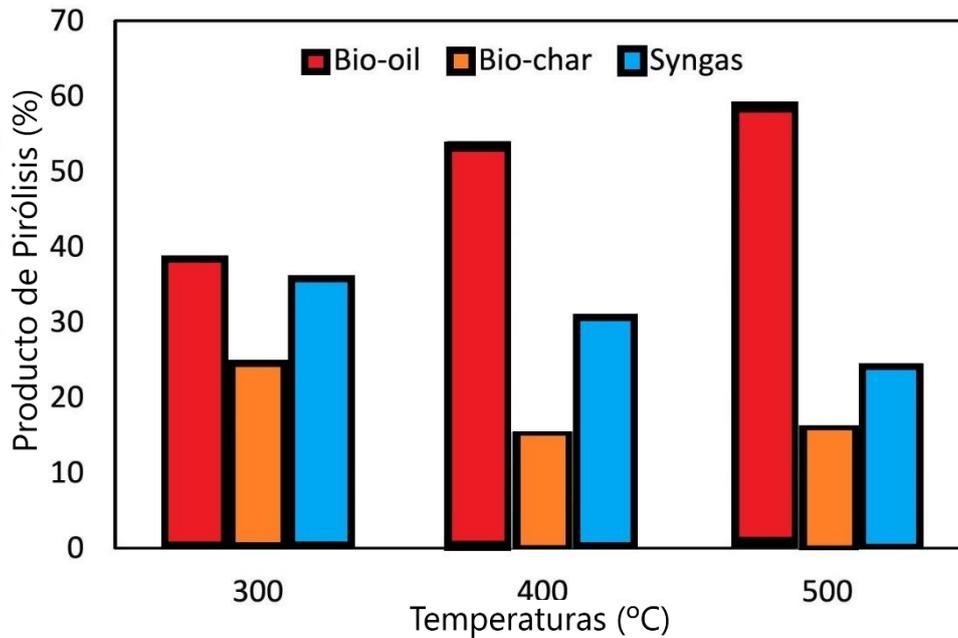
En cuanto al proceso, este comienza con el lavado de las semillas y secado de forma natural durante 48 h. Posteriormente, las muestras se pasan al horno durante 5 min para secar los restos de humedad hasta llegar a un contenido de humedad del 5 %. Luego, estas se sumergen en nitrógeno líquido durante 1 min, para ser llevadas a continuación a molienda, consiguiendo de esta forma un tamaño de partícula de 1–2 mm. Finalmente, son llevadas de nuevo al horno a 103 °C durante 24 h para eliminar cualquier exceso de humedad. Por su parte, los residuos plásticos se trituraron y no requieren de trituración adicional.

Para el proceso descrito se empleará un reactor de pirólisis de lecho fijo para la co-pirólisis de semillas de dátiles y residuos plásticos. En primer lugar, se añadieron 100 g de biomasa de semillas de dátiles al reactor de acero inoxidable de 1 L en diferentes proporciones con residuos plásticos (50%, 60% y 70%) y se pirolizaron a diferentes temperaturas (300 °C, 400 °C y 500 °C) bajo los siguientes parámetros operativos:

- Velocidad de calentamiento de 0,83 °C/s.
- Caudal de gas nitrógeno de 1,67 mL/s.
- Presión de trabajo de 12,5 MPa.
- Velocidad de agitación del impulsor de hasta 1200 RPM.

Después de agregar la biomasa al recipiente, el reactor se cierra y se purga con nitrógeno durante 2 min a un caudal de 1,67 ml/s, para garantizar condiciones anaeróbicas. Las muestras se calentaron desde temperatura ambiente hasta la temperatura requerida a una velocidad de calentamiento de 0,167 °C/s.

A continuación, en la **Fig. 24**, se muestra el efecto de la temperatura de pirólisis en los rendimientos de los productos, utilizando una relación plástica constante del 50%.

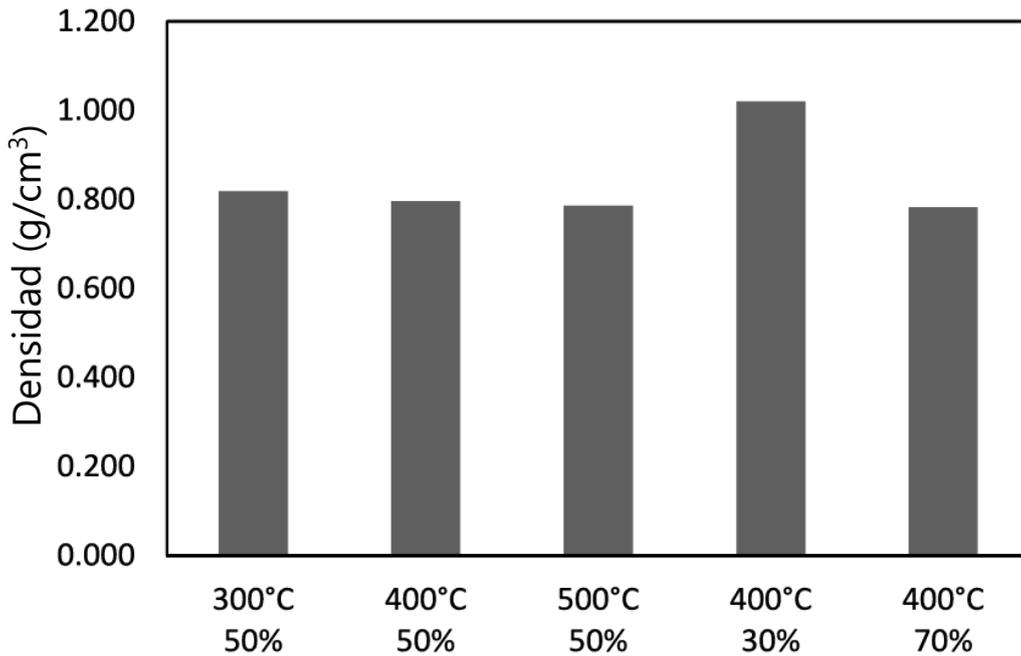


**Fig. 24: Efecto de la temperatura en los productos de la pirólisis.** <sup>[133]</sup>

El mayor porcentaje de bioaceite (59,16%) se obtuvo a 500 °C, mientras que la menor cantidad de bioaceite, biocarbón y gas de síntesis se produjeron a 300 °C, 400 °C y 500 °C, respectivamente.

Como puede verse en dicha gráfica, cuando aumenta la temperatura de pirólisis, el porcentaje de producción de bioaceite tiende a aumentar, mientras que el porcentaje de biocarbón y syngas tiende a disminuir. Además, se encontraron diferencias significativas entre las temperaturas de pirólisis y el rendimiento de los productos de biocarbón.

Por otro lado, se estudió la densidad del bioaceite obtenido, a partir de diferentes condiciones, como se muestra en la **Fig. 25**.



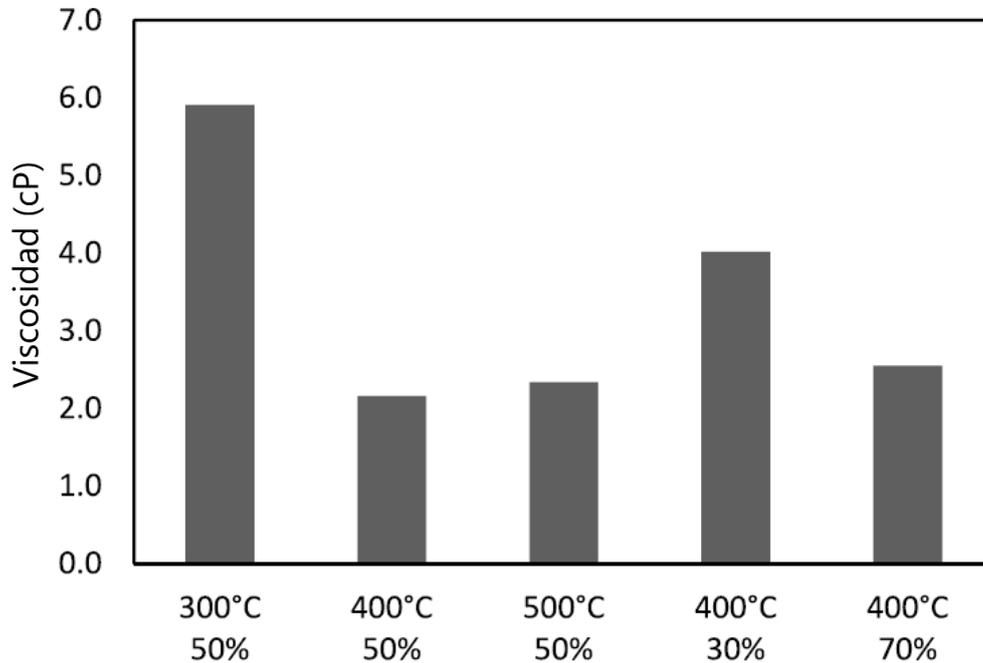
*Fig. 25: Efecto de la temperatura y proporción de desechos plásticos frente la densidad del bioaceite.* <sup>[133]</sup>

Como se puede observar en la *Fig. 25*, la mayor densidad del bioaceite ( $1,0 \text{ g/cm}^3$ ) se obtuvo para las muestras que fueron pirolizadas a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una proporción de residuos plásticos del 30% y una proporción de semillas de dátiles del 70%. Por el contrario, la menor densidad de bioaceite ( $0,78 \text{ g/cm}^3$ ) se obtuvo en muestras pirolizadas a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$  con una proporción de residuos plásticos del 70%. Encontrándose diferencias estadísticamente significativas entre las temperaturas de pirólisis y la densidad del bioaceite.

El bioaceite con alta densidad es una condición deseable cuando se trata de la producción de biocombustibles, puesto que unos valores altos de densidad tienden a incrementar el contenido energético del combustible<sup>[151]</sup>.

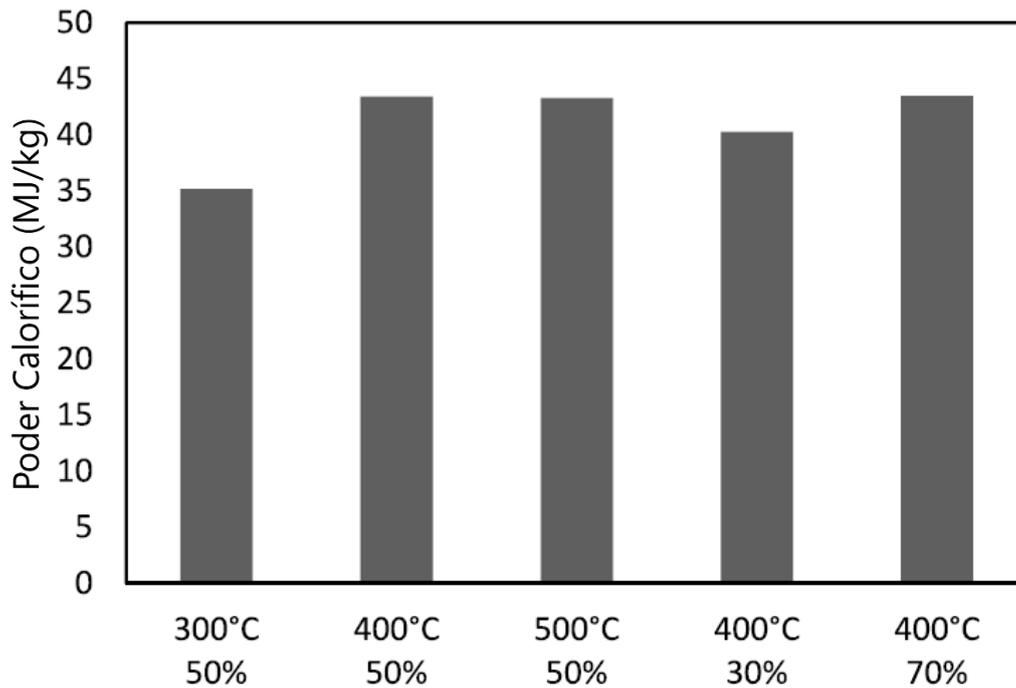
Por lo tanto, haciendo co-pirólisis de semillas de dátiles y desechos plásticos fue posible obtener un bioaceite con mayor densidad ( $1,0 \text{ g/cm}^3$ ) que el biodiesel ( $0,85 \text{ g/cm}^3$ ). Siendo estos resultados una clara muestra de que las semillas de dátil de desecho pueden ser un gran candidato para la producción de bioaceite.

Por otra parte, se estudió el efecto de las diferentes temperaturas de pirólisis y la proporción de desechos plásticos en la viscosidad del bioaceite y el poder calorífico, como se muestran en las *Fig. 26* y *Fig. 27*, respectivamente.



*Fig. 26: Efecto de la temperatura y proporción de desechos plásticos frente a la viscosidad del bioaceite.* <sup>[133]</sup>

Como se puede observar en la *Fig. 26*, la mayor viscosidad (5,9 cP) se obtuvo para las muestras que fueron pirolizadas a 300 °C con una proporción de residuos plásticos del 50 %, seguidas de las muestras que fueron pirolizadas a 400 °C con una relación de residuos plásticos del 30 % (4,0 cP), a 400 °C con una tasa de residuos plásticos del 70 % (2,6 cP), a 500 °C con una tasa de residuos plásticos del 50 % (2,3 cP) y a 400 °C con una tasa de residuos plásticos del 50 % (2,2 cP) . En general, las temperaturas de pirólisis más bajas y la proporción de desechos plásticos tienden a aumentar la viscosidad del bioaceite.



*Fig. 27: Efecto de la temperatura y proporción de desechos plásticos frente al poder calorífico.* <sup>[133]</sup>

En cuanto al poder calorífico, las muestras con una proporción de residuos plásticos del 70 % que se pirolizaron a 400 °C tuvieron el poder calorífico más alto (43,47 MJ/kg), seguidas de las muestras con una proporción plástica del 50 % pirolizadas a 400 °C (43,3 MJ/kg), proporción plástica del 50 % pirolizado a 500 °C (43,28 MJ/kg), proporción plástica del 30 % pirolizado a 400 °C (40,27 MJ/kg), y proporción plástica del 50 % pirolizado a 300 °C (45,19 MJ/kg). En general, estos resultados muestran que las temperaturas de pirólisis y las proporciones de desechos plásticos más bajas tienden a disminuir el poder calorífico del bioaceite, mientras que las temperaturas de pirólisis y la proporción de desechos plásticos más altas tienden a aumentar el poder calorífico del bioaceite.

En conclusión, el poder calorífico del bioaceite obtenido en este estudio (por co-pirólisis) fue mayor que el bioaceite de semillas de dátiles reportado en la literatura, lo que muestra el potencial de la co-pirólisis de semillas de dátiles y desechos plásticos para la producción de bioaceite. Además, las semillas de dátiles tienen un valor calorífico más alto que otras materias primas como el papel usado y el bagazo de caña de azúcar.



## 6.2. Proceso integrado Fischer – Tropsch para producir biodiesel y biogasolina.

<sup>[152]</sup>La creciente presión legislativa ha alentado a las industrias a ampliar sus responsabilidades corporativas desde el control de la contaminación hasta la adopción de tecnologías que sean económica, ambiental y socialmente sostenibles. Si bien los impactos sociales y económicos de un proceso se pueden estimar a partir de los datos existentes, la estimación de los impactos ambientales de las nuevas tecnologías puede ser incierta. Por lo tanto, existe un interés creciente en la adopción de tecnologías existentes para mejorar los subproductos de los procesos para cumplir con los objetivos de sostenibilidad ambiental <sup>[153]</sup>.

Esta tendencia es especialmente cierta en las industrias basadas en energías renovables en el sector energético. Por ejemplo, el método de molienda en seco para la producción de etanol a partir de maíz, es un proceso que produce 1,04t de granos secos de destilería (DDGS) por cada tonelada de etanol producido, donde los sólidos restantes son transportados para usarse como alimento para animales. Sin embargo, con la creciente demanda de etanol como aditivo de combustible, se vuelve más viable que los sólidos se gasifiquen en el sitio, como lo demostraron **Tavasoli et al.** <sup>[154]</sup>. Además, el proceso Fischer – Tropsch se puede integrar en el proceso para producir productos químicos a partir del syngas obtenido, aumentando de esta forma la cantidad de aditivo de combustible producido por una planta, satisfaciendo la demanda de energía presente y futura.

La síntesis de Fischer – Tropsch (FT) es un proceso químico que produce combustibles limpios libres de azufre y aromáticos mediante la conversión de syngas en hidrocarburos sobre catalizadores a base de Fe y Co. El uso de hierro o cobalto depende principalmente de la composición del gas de síntesis, siendo el hierro el catalizador preferido para el syngas derivado de la biomasa <sup>[155]</sup>.

Esta preferencia se debe a la baja relación  $H_2/CO$  del syngas, que puede desactivar los catalizadores FT a base de cobalto, mientras que la actividad de cambio de agua-gas de los catalizadores a base de hierro los hace flexibles para operar incluso con bajas relaciones  $H_2/CO$ .

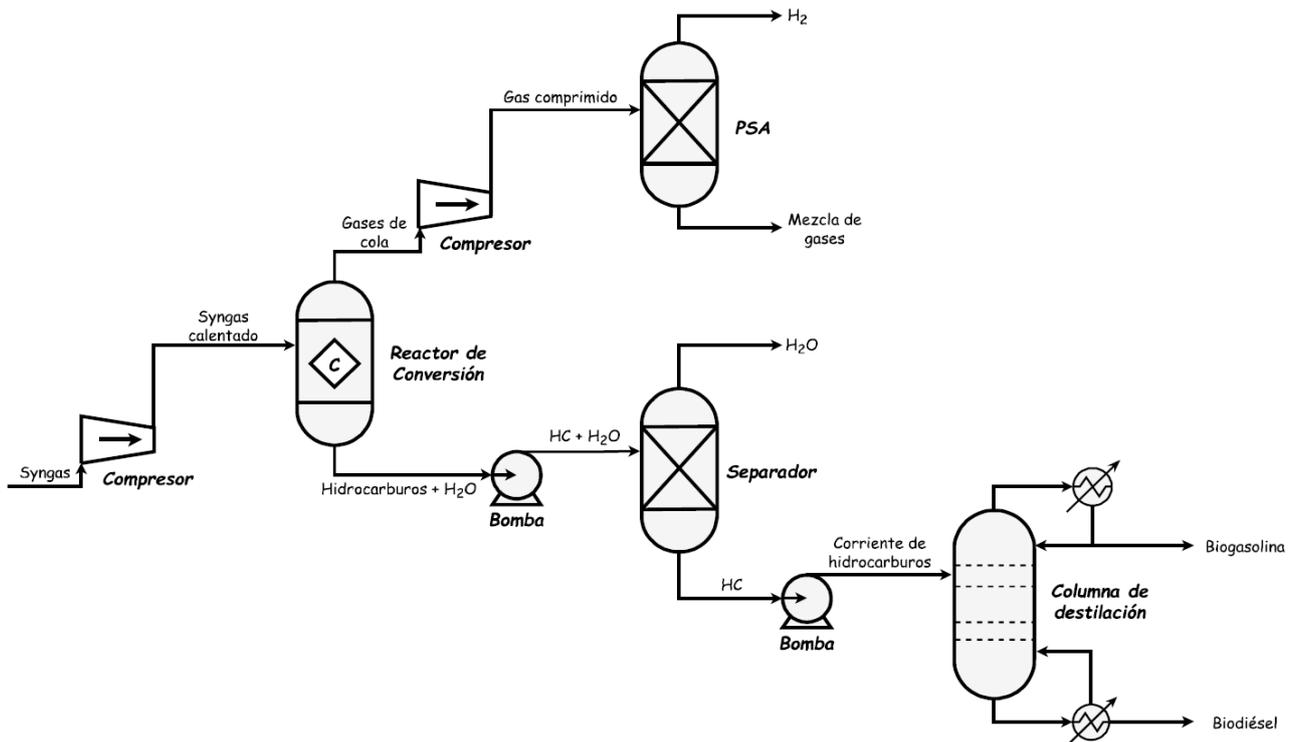
Otros estudios como el de **Hao et al.** <sup>[156]</sup> investigaron el desempeño de catalizadores a base de cobalto y hierro para desarrollar un diagrama de flujo óptimo para ambos procesos, concluyendo que el desempeño del cobalto en un reactor de flujo pistón disminuye con la longitud del reactor debido al consumo de hidrógeno, mientras que el desempeño de los catalizadores a base de hierro no se vieron afectados.

Por otro lado, varios investigadores han estudiado exhaustivamente la viabilidad económica y los impactos ambientales de los procesos integrados de Fischer-Tropsch.

**Leibbrandt et al.** <sup>[157]</sup> investigó la conversión termoquímica de residuos de caña de azúcar en combustibles Fischer-Tropsch refinados, usando un gasificador secuencial/reactor de desplazamiento/módulo de síntesis Fischer-Tropsch. Su trabajo sugiere que el uso de un reactor de desplazamiento para ajustar la relación  $H_2/CO$  a 2, garantiza una mayor eficiencia general del proceso en comparación con la optimización del gasificador.

**Tijmensen et al.** <sup>[158]</sup> exploró la economía de producir líquidos Fischer-Tropsch a partir de biomasa como la madera de álamo. El estudio concluyó que la producción a gran escala a largo plazo de líquidos Fischer-Tropsch podría ser económicamente factible al fijar el precio de los líquidos Fischer-Tropsch por encima de 9 USD/GJ. Los autores también recomendaron el uso de gasificadores presurizados para obtener una eficiencia energética global de 42 – 50% LHV. Sin embargo, el uso de biomasa no garantiza la viabilidad ecológica de un proceso, por lo cual, es necesario llevar a cabo un análisis integral de sostenibilidad ambiental de dichos procesos para determinar los impactos ecológicos.

A continuación, se muestra el diagrama de flujo del proceso, **Fig. 28**:



**Fig. 28: Diagrama de flujo del proceso para la producción de 1000 kg de crudo FT/h usando catalizador Fe/CNT.** <sup>[152]</sup>

Con respecto al proceso de la **Fig. 28**, las condiciones de operación para los gránulos Fe/CNT fueron descritas e investigadas por **Badoga et al.** <sup>[159]</sup>, que serían de 270 °C, 3,10 MPa y un valor de velocidad espacial por hora de gas (GHSV) de 1600 h<sup>-1</sup>, obteniéndose una conversión de CO de (87 ± 0,6 %) con una selectividad C<sub>5+</sub> de (76 ± 4 %) .

Por otro lado, se supuso que la alimentación al reactor simulado era syngas puro con una relación H<sub>2</sub>/CO de 2,5:1 en condiciones ambientales y comprimido a la presión deseada. También, se asumió que el reactor era una unidad de lecho fijo multitubular para facilitar su manejo y mantenimiento. Además, los gases de cola del reactor consisten en syngas sin reaccionar y gases de hidrocarburos húmedos.

Según lo informado por **Tavasoli et al.** <sup>[154]</sup>, la gasificación de granos secos de destilería produce un syngas pobre en H<sub>2</sub>, lo que provoca que el hidrógeno se recicle para garantizar la composición deseada del gas de síntesis. Por lo tanto, se simuló una columna de adsorción por cambio de presión (PSA) para separar el hidrógeno de los gases de cola.

El diagrama de flujo del proceso Fischer-Tropsch diseñado con estos datos indica que el proceso genera una cantidad sustancial de combustible gaseoso, que puede ser derivado para generar vapor o electricidad, reduciendo de esta manera la demanda de energía externa en otras partes de la planta.

Los hidrocarburos líquidos obtenidos por un reactor FT contienen a menudo cantidades sustanciales de agua (746 kg/h) que pueden separarse por decantación. Por lo tanto, se simuló un separador para separar la fase acuosa de los hidrocarburos en el diagrama de flujo.

La corriente de hidrocarburos líquidos es obtenida a partir de una combinación de hidrocarburos ligeros y pesados que puede utilizarse como combustible para automóviles. Es por ello, que se simuló una columna de destilación para separar estas fracciones como gasolina ( $C_5 - C_{12}$ ) y combustible diésel ( $C_{13} - C_{20}$ ).

La composición de las fracciones de gasolina y diésel obtenidas de la columna de destilación se presenta en la **Tabla 8**, que son los datos simulados para producir 1000 kg/h de combustibles líquidos para transporte. Además, la información sobre los flujos de material se proporciona en la **Tabla 9**.

| Componentes     | Gasolina (kg/h) |          | Diésel (kg/h) |          |
|-----------------|-----------------|----------|---------------|----------|
|                 | Parafinas       | Olefinas | Parafinas     | Olefinas |
| C <sub>5</sub>  | 6,4             | 21,1     | -             | -        |
| C <sub>6</sub>  | 17,5            | 50,5     | -             | -        |
| C <sub>7</sub>  | 63,1            | 76,7     | -             | -        |
| C <sub>8</sub>  | 60,1            | 65,1     | -             | -        |
| C <sub>9</sub>  | 56,8            | 59,8     | -             | -        |
| C <sub>10</sub> | 54,7            | 13,1     | -             | 14,6     |
| C <sub>11</sub> | 42,6            | 26,5     | 12,0          | 16,2     |
| C <sub>12</sub> | 3,9             | 2,2      | 44,8          | 16,1     |
| C <sub>13</sub> | -               | -        | 44,7          | 8,9      |
| C <sub>14</sub> | -               | -        | 43,4          | 3,4      |
| C <sub>15</sub> | -               | -        | 39,4          | 4,6      |
| C <sub>16</sub> | -               | -        | 36,0          | -        |
| C <sub>17</sub> | -               | -        | 31,9          | -        |
| C <sub>18</sub> | -               | -        | 28,1          | -        |
| C <sub>19</sub> | -               | -        | 23,7          | -        |
| C <sub>20</sub> | -               | -        | 10,9          | -        |
| <b>Total</b>    | 620,1           |          | 378,7         |          |

*Tabla 8: Composición del crudo refinado Fischer – Tropsch.* <sup>[152]</sup>

| Fracción Molar  | Parafinas | Olefinas |
|-----------------|-----------|----------|
| C <sub>5</sub>  | 7,10      | 17,65    |
| C <sub>6</sub>  | 6,00      | 14,47    |
| C <sub>7</sub>  | 5,14      | 9,26     |
| C <sub>8</sub>  | 4,40      | 5,26     |
| C <sub>9</sub>  | 3,73      | 3,73     |
| C <sub>10</sub> | 3,18      | 1,58     |
| C <sub>11</sub> | 2,70      | 1,35     |
| C <sub>12</sub> | 2,30      | 0,90     |
| C <sub>13</sub> | 1,95      | 0,78     |
| C <sub>14</sub> | 1,66      | 0,50     |
| C <sub>15</sub> | 1,41      | 0,30     |
| C <sub>16</sub> | 1,20      | 0,10     |
| C <sub>17</sub> | 1,02      | 0,00     |
| C <sub>18</sub> | 0,87      | 0,00     |
| C <sub>19</sub> | 0,74      | 0,00     |
| C <sub>20</sub> | 0,63      | 0,00     |

*Tabla 9: Composición de olefinas y parafinas del crudo Fischer – Tropsch.* <sup>[152]</sup>



### 6.3. Producción de HVO a través del proceso NExBTL y de SAF a partir del hidrotratamiento de aceites de camelina.

Los HVO son hidrocarburos parafínicos de cadena lineal que están libres de compuestos aromáticos, oxígeno y azufre y tienen altos índices de cetano. También, tienen otras propiedades reflejadas en la *Tabla 10* que son muy similares a las de los combustibles diésel de gas a líquido (GTL) y de biomasa a líquido (BTL) producidos por la síntesis de Fischer – Tropsch. <sup>[160]</sup>

|                                        | HVO         | BTL (EN 590:2004) | GTL         | FAME        |
|----------------------------------------|-------------|-------------------|-------------|-------------|
| Densidad a 15°C (kg/m <sup>3</sup> )   | 775 a 785   | ≈ 835             | 770 a 785   | ≈ 885       |
| Viscosidad a 40°C (mm <sup>2</sup> /s) | 2,5 a 3,5   | ≈ 3,5             | 3,2 a 4,5   | ≈ 4,5       |
| Número de cetanos                      | ≈ 80 a 99   | ≈ 53              | ≈ 73 a 81   | ≈ 52        |
| Rango de destilación (°C)              | ≈ 180 a 320 | ≈ 180 a 360       | ≈ 190 a 330 | ≈ 350 a 370 |
| Punto de niebla (°C)                   | -5 a -25    | ≈ -5              | 0 a -25     | ≈ -5        |
| Poder calorífico, inferior (MJ/kg)     | ≈ 44        | ≈ 42,7            | ≈ 43        | ≈ 37,5      |
| Poder calorífico, inferior (MJ/l)      | ≈ 34,4      | ≈ 35,7            | ≈ 34        | ≈ 33,2      |
| Aromáticos totales (% en peso)         | 0           | ≈ 30              | 0           | 0           |
| Contenido de oxígeno (% en peso)       | 0           | 0                 | 0           | ≈ 11        |
| Contenido de azufre (mg/kg)            | < 10        | < 10              | < 10        | < 10        |
| Lubricidad HFRR a 60°C (μm)            | < 460       | < 460             | < 460       | < 460       |

*Tabla 10: Propiedades del HVO, BTL (EN 590:2004), GTL y FAME.* <sup>[160]</sup>

En cuanto a la síntesis de HVO, esta se puede realizar utilizando aceites vegetales vírgenes, aceites vegetales usados o grasas animales como materia prima. En este caso estudiado por **Lorenzi et al.** <sup>[161]</sup> se emplearon materiales de desecho, en particular aceites vegetales de desecho, dado que es una materia prima que no implica ninguna competencia de cultivo con el mercado de alimentos. Donde, las principales fuentes de aceites vegetales de desecho son: las plantas de procesamiento de alimentos y los servicios de alimentos, es decir, restaurantes y comidas rápidas. <sup>[161]</sup>

El proceso de pretratamiento al que suelen someterse los aceites vegetales antes de la hidrogenación tiene como objetivo abatir los compuestos de fósforo, trazas de metales y jabones que pueden afectar negativamente la calidad del producto final y la vida útil del catalizador de hidrogenación.<sup>[162]</sup> Puesto que, la desactivación del catalizador puede ocurrir cuando los compuestos que contienen fósforo y azufre alcanzan los sitios activos del catalizador y se adsorben irreversiblemente en ellos. Por esta misma razón, el H<sub>2</sub>S o CO no deberían estar presentes en la corriente de hidrógeno.<sup>[163]</sup>

El pretratamiento de la materia prima suele constar de tres procesos: neutralización, desgomado y blanqueo.

En primer lugar, la neutralización es un proceso que implica el uso de soluciones alcalinas para detectar la presencia y cantidad de impurezas en el aceite usado, entendiéndose como impurezas, los propios ácidos grasos libres.<sup>[164]</sup>

En segundo lugar, el desgomado es el proceso que elimina todo tipo de fosfátidos, incluidos los no hidratables. Si el contenido de fosfátidos es pequeño (<20 ppm), como en los aceites de palma, estas impurezas se pueden tratar mediante un proceso de desgomado en seco, con ácido fosfórico concentrado. De lo contrario, se pueden aplicar diferentes procesos (por ejemplo, desgomado con ácido o EDTA).<sup>[161]</sup>

En tercer lugar, el blanqueo es el paso final y su objetivo es disminuir la cantidad de fosfátidos no convertidos, metales, trazas y otros contaminantes presentes en el aceite. En este sentido, se pueden utilizar tierras naturales y activadas en configuración de lechada, para favorecer una buena mezcla entre el aceite y los adsorbentes. A continuación, se muestra el diagrama de flujo del proceso HVO, *Fig.29*:

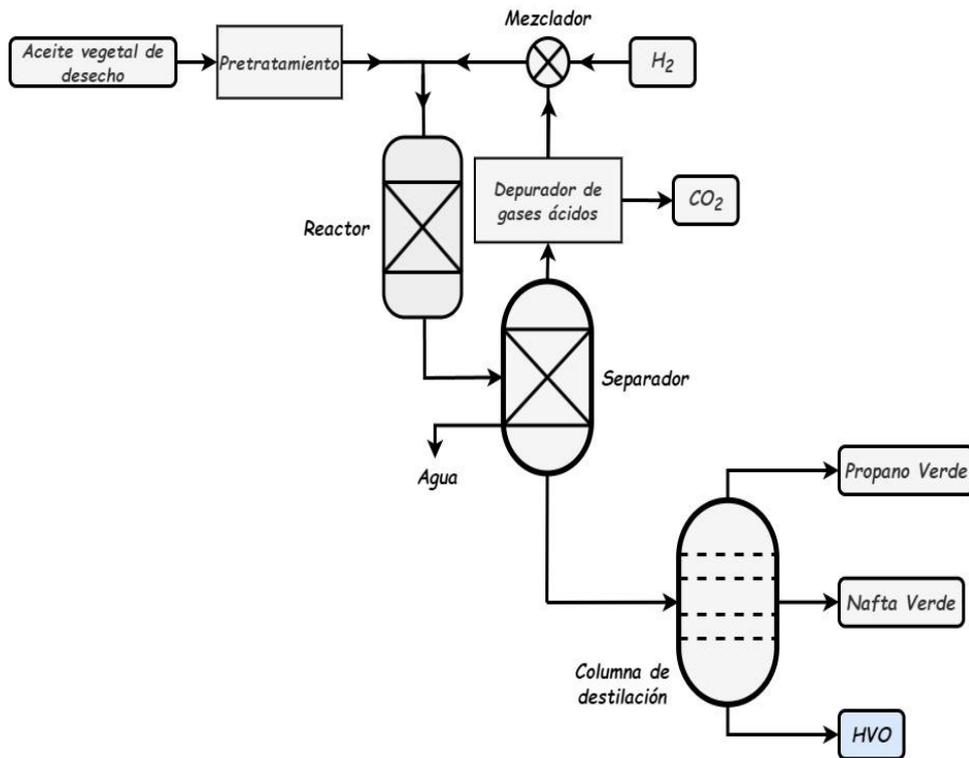


Fig. 29: Diagrama de flujo del proceso HVO.<sup>[161]</sup>

<sup>[165]</sup>Cabe destacar que el empleo de  $H_2$  para la producción de HVO resulta ser muy costoso, debido a la alta demanda que presenta el hidrógeno en la industria. Es por ello, por lo que se han tenido que tomar en cuenta otros procesos de obtención de HVO como sería el co-procesado de aceites/grasas en biocombustibles a altas temperaturas (300 – 400°C) y presión (5 – 7 MPa). Hecho que se refleja claramente en la empresa Neste con su tecnología NExBTL para producir HVO, Fig. 30<sup>[166]</sup>.

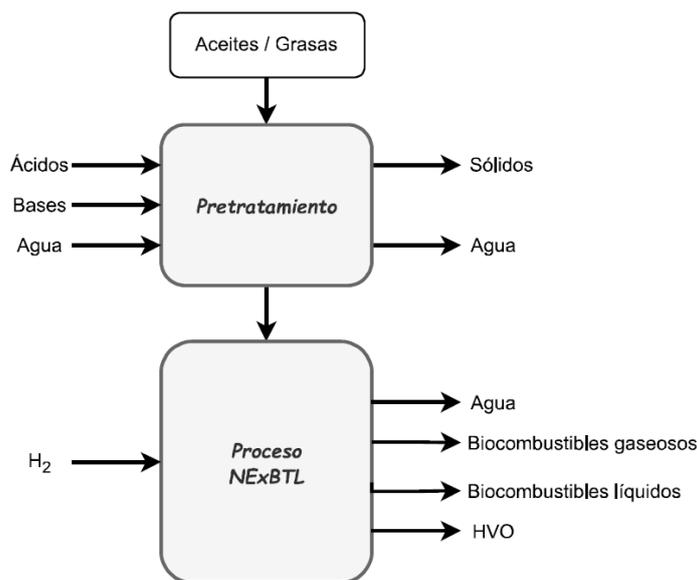


Fig. 30: Proceso NExBTL para la producción de biodiésel.<sup>[166]</sup>

Donde el enfoque de co-procesamiento permite utilizar la infraestructura ya disponible en las refinerías existentes <sup>[167]</sup>, es decir, las unidades de hidrotreatmento, comúnmente utilizadas para la eliminación de compuestos de azufre (entre otros) de las fracciones de diésel. <sup>[168]</sup>

Ya se han publicado varios estudios relacionados con el co-procesamiento de diferentes materias primas de petróleo crudo (gasóleo pesado, gasóleo de vacío y gasóleo atmosférico) con aceites vegetales (incluido el uso de aceite de cocina y grasas animales) <sup>[169–171]</sup>. Estos trabajos han demostrado la viabilidad del enfoque de co-procesamiento. Un porcentaje del 5 al 10% en peso parecía ser óptimo para no afectar la actividad regular de las unidades de hidrotreatmento en términos de consumo de hidrógeno y desactivación del catalizador.

<sup>[172]</sup>La demanda del transporte aéreo se ha incrementado año tras año durante las últimas décadas. Según el informe de la Asociación Internacional de Transporte Aéreo (IATA), se espera un crecimiento mundial de los viajes de pasajeros del 3,2 % para 2039, incluso a pesar de los efectos a corto plazo que ha tenido la pandemia de COVID-19 en el sector de la aviación. <sup>[173, 174]</sup>

Lo que sumado a la gran preocupación por el agotamiento de los recursos fósiles y demás temas medioambientales, han llevado a la Organización de Aviación Civil Internacional (OACI) a establecer acuerdos para descarbonizar el sector de la aviación a lo largo de los próximos años <sup>[174]</sup>. Uno de los acuerdos aprobados, denominado Esquema de compensación y reducción de carbono para la aviación internacional (CORSIA), tiene como objetivo estabilizar las emisiones de CO<sub>2</sub> en los niveles de 2019 a partir de 2021.

Para ello, CORSIA propone estrategias como la introducción urgente de combustibles de aviación sostenibles (SAF), que pueden ser renovables, sintéticos y/o derivados de biomasa <sup>[175]</sup>. Sin embargo, los biocombustibles sintéticos de aviación (también denominados BAF) deben cumplir con las especificaciones de la norma ASTM D1655, por lo que deben mezclarse con combustible de aviación convencional. <sup>[176, 177]</sup>

En este sentido, actualmente solo existen tres rutas certificadas por ASTM para obtener SAF compatibles con la tecnología e infraestructura existentes: <sup>[178–181]</sup>

1. Ésteres y Ácidos Grasos Hidrotratados a Queroseno Parafínico Sintético (HEFA-SPK).
2. Azúcares Fermentados Hidroprocesados a IsoParafinas Sintetizadas (HFS-SIP).
3. Síntesis de Fischer-Tropsch para queroseno parafínico sintético (FTS-SPK).

El proceso HEFA se ve cómo un proceso prometedor y competitivo para producir SAF en un corto plazo de tiempo, puesto que, está disponible comercialmente y presenta un nivel de preparación de combustible (FRL) de 9. Dicho proceso consiste en la producción de biocombustible mediante el hidrotratamiento de aceites de cocina usados, grasas animales, aceites vegetales, donde de forma general se realiza en dos etapas.

La primera etapa consiste en la hidrogenación catalítica de la materia prima en ácidos grasos libres y propano. A su vez, los ácidos grasos se convierten en alcanos parafínicos de cadena larga,  $\text{CO}_2$  y agua, mediante reacciones de hidroxigenación y descarboxilación. Además, estas reacciones por lo general son catalizadas por metales de transición soportados como níquel, molibdeno o cobalto.

La segunda etapa consiste en la mejora de los alcanos de cadena larga mediante reacciones de hidrocraqueo e isomerización en isoalcanos que, después de la separación y purificación, se pueden mezclar con jet convencional. En este caso, las reacciones son catalizadas a partir de metales preciosos soportados como platino o níquel. <sup>[182-184]</sup>

En cuanto a las materias primas, se han identificado diferentes aceites vegetales como el aceite de soja, colza o camelina como materias primas elegibles prometedoras para la producción de biocombustibles a través de la vía HEFA <sup>[185]</sup>. Es por ello, por lo que la camelina se empleará como materia prima para el proceso, puesto que, tiene varias ventajas, como su alta adaptabilidad a diferentes condiciones climáticas y menores requerimientos de agua, pesticidas y fertilizantes que otros cultivos competitivos. <sup>[186,187]</sup>

El aceite de camelina está compuesto principalmente por triglicéridos que se pueden convertir fácilmente en ácido  $\alpha$ -linoleico y otros ácidos grasos como el oleico o el gondoico <sup>[188]</sup>, lo que lo convierte en un candidato interesante para la producción de SAF.

Por otra parte, el hidrógeno es una de las materias primas más importantes del proceso HEFA. En las reacciones de hidrotratamiento, el hidrógeno se alimenta en exceso y también se coproduce durante las reacciones secundarias <sup>[189]</sup>. Donde las corrientes de gases ligeros producidos en el proceso de hidrotratamiento e hidro craqueo, compuestos principalmente por hidrocarburos ligeros, son revalorizados para producir hidrógeno por reformado con vapor o por reformado autotérmico <sup>[190,191]</sup>, siendo también aptos para ser valorizados en energía para cubrir los requerimientos de electricidad y potencialmente, para la producción de hidrógeno a través de la electrólisis del agua <sup>[192]</sup>.

Sin embargo, independientemente del proceso de valorización, la cantidad de hidrógeno producido a partir de gases ligeros (hidrocarburos ligeros, CO, etc.) además del exceso recuperado del resto del proceso, puede no ser suficiente para satisfacer los requerimientos de hidrógeno del hidrotratador e hidro craqueador. Por lo tanto, es obligatorio suministrar hidrógeno fresco a la alimentación del proceso que, dependiendo de su fuente y proceso de producción puede influir en el desempeño económico y ambiental del proceso de producción de SAF. <sup>[193]</sup>

Como se describió anteriormente, el proceso de producción de SAF se basa en reacciones de hidrogenación (hidrotratamiento e hidro craqueo) del aceite de camelina. El proceso en cuestión, se muestra en la **Fig. 31**.

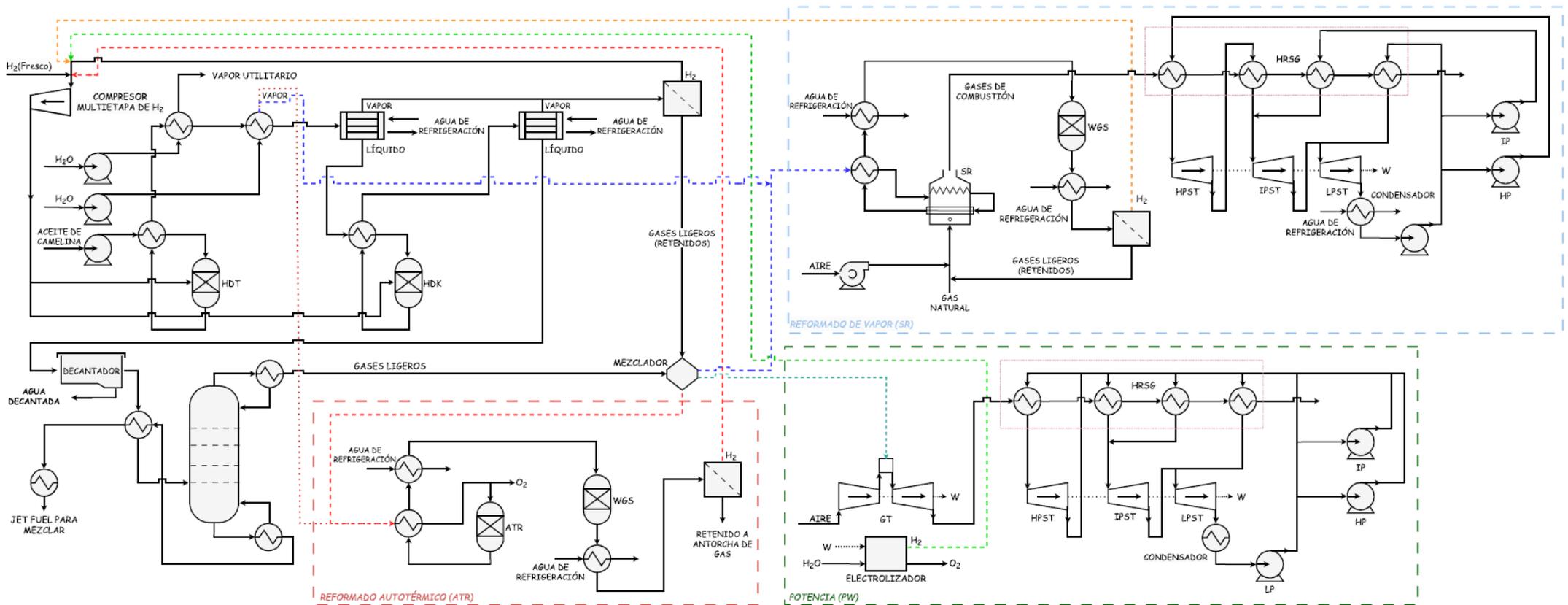


Fig. 31: Diagrama del proceso de hidrotreatmento de aceite de camelina. [172]

El proceso es alimentado con 10,5 t/h de aceite de camelina y a su vez, se bombea hasta 9,3 MPa y se conduce a un economizador. El hidrógeno requerido para el hidrotratamiento (HDT) también se alimenta al reactor a 9,2 MPa (en un exceso molar de aproximadamente el 50 %), donde se produce el craqueo de los triglicéridos en ácidos grasos, junto con las reacciones de hidrogenación, descarboxilación y descarboxilación, produciendo parafinas y gases ligeros (que contienen hidrógeno sin reaccionar, CO, CO<sub>2</sub>, agua, propano). <sup>[189]</sup>

Por otro lado, dado la exotermia de estas reacciones y el consiguiente aumento de temperatura, la corriente de salida de este reactor se utiliza para precalentar la entrada del economizador anteriormente citado. Además, la energía térmica restante contenida en la corriente, permite producir vapor para calefacción y para el proceso en las respectivas calderas antes de ser enfriado y despresurizado a 130 °C y 7,1 MPa en un condensador, que desdobra la corriente en vapor (gases ligeros) y fracciones líquidas (C<sub>15</sub> - C<sub>22</sub>). La fracción de vapor es conducida a un mezclador con otras corrientes de vapor producidas en el proceso, mientras que el líquido es llevado al reactor de hidrocrqueo (HCK), siendo previamente precalentado en un economizador con salida del propio reactor.

Las reacciones de hidrocrqueo e isomerización convierten la fracción líquida (C<sub>15</sub> - C<sub>22</sub>) en hidrocarburos más ligeros y saturados con la inyección de hidrógeno a 7 MPa (60 % de exceso molar) <sup>[194]</sup>. De nuevo, las reacciones exotérmicas calientan la corriente de producto, que se utiliza para precalentar la entrada, y luego la conducen a un condensador a 50 °C y 2 MPa, que separan los gases ligeros de la fracción líquida de hidrocarburos. Los vapores se mezclan con la corriente de vapor comentada anteriormente y se llevan a un separador de membrana para recuperar una corriente rica en hidrógeno (95 % de recuperación, 99 % de pureza <sup>[195]</sup>), que se recircula para ser mezclada con hidrógeno fresco y alimentada a secciones HDT y HCK.

Por otro parte, la fracción líquida se decanta primero para separar el agua de la fracción orgánica, y luego se lleva a una columna de destilación, siendo previamente precalentada con la corriente de fondo de la columna.

La columna de destilación está compuesta por 4 etapas teóricas, rehervidor parcial y condensador, y desdobra la corriente de hidrocarburos en hidrocarburos tipo queroseno en el fondo, que precalienta la entrada y luego se enfría a 30 °C, y una corriente de hidrocarburos ligeros y vapores a la parte superior. La corriente de vapor se mezcla con la corriente de retenido del separador de membrana, y forma una corriente de hidrocarburos compuesta principalmente por metano, propano, H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> y agua, que es apta para ser valorizada siguiendo diferentes vías. Para el uso y valorización de esta corriente se proponen y estudian tres casos de estudio diferentes para encontrar la opción más factible desde el punto de vista económico:

**Reformado con vapor (SR):** la mezcla de hidrocarburos livianos se lleva a un sistema SR para obtener hidrógeno para recircular a las secciones HDT y HCK, reduciendo así el consumo de hidrógeno fresco. La corriente se mezcla con vapor (previamente producido en una caldera con el calor de la corriente de salida del hidrotreamiento) consiguiendo una relación vapor/carbono de 3. La corriente mezclada se precalienta primero con la salida del reactor SR y posteriormente con los gases de combustión que salen del calentador del reactor en intercambiadores de calor respectivos. Luego, se conduce a un reformador a vapor multitubo que trabaja a 760 °C, 0,9 MPa y con lecho fijo de catalizador Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>[196]</sup>. El gas de síntesis producido precalienta la mezcla de entrada, luego se enfría a 170 °C y se introduce en un reactor de cambio de agua-gas (WGS), para aumentar el rendimiento de hidrógeno al convertir el CO sin reaccionar en el SR con el agua restante.

La corriente de salida de WGS se enfría a 50 °C, condensando y separando el agua, y se lleva a un segundo separador de membrana, que produce una corriente rica en hidrógeno que se recircula a HDT y HCK. La corriente de retenido se mezcla con natural gas y se quemó con aire en el calentador del reactor SR para suministrar la temperatura requerida para las reacciones SR. Los gases de combustión producidos, a alta temperatura, se utilizan para precalentar la entrada del reactor SR, y su energía térmica restante se valoriza en un ciclo de potencia para producir electricidad.

**Reformado autotérmico (ATR):** en este caso, la mezcla de hidrocarburos ligeros se conduce a un sistema ATR para producir hidrógeno para ser utilizado en las secciones HDT y HCK y evitar parte del consumo de hidrógeno fresco. La corriente se precalienta y se alimenta a un reactor catalítico de lecho fijo (Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) que trabaja a 1050 °C y 1 MPa.

Se introduce una corriente de oxígeno puro en el reactor para quemar parcialmente los hidrocarburos y proporcionar el calor necesario para que el reactor sea autónomo. Además, no se requiere la alimentación de vapor ya que el contenido de agua en la mezcla de entrada es más alto que el requerido en el sistema ATR (relación vapor/carbono de 1,5).

El gas de síntesis que sale del reactor precalienta la corriente de entrada y, después, se enfría a 170 °C para ser introducido en un reactor WGS para aumentar la producción de hidrógeno. Al igual que en el caso de SR, la corriente de salida de WGS se enfría a 50 °C y se lleva a un segundo separador de membrana para obtener una rica en hidrógeno para ser recirculada a HDT y HCK. En este escenario, la corriente de retenido tiene un alto contenido de CO<sub>2</sub> y un poder calorífico muy bajo, por lo que se envía directamente a la antorcha de gas de las instalaciones auxiliares fuera del sitio.

**Escenario de potencia (PW):** en este escenario, se supone que la mezcla de hidrocarburos livianos se valoriza al producir electricidad en un ciclo de potencia. El ciclo de potencia sigue un esquema de ciclo combinado, consistente en una turbina de gas (GT) alimentada con la mezcla de hidrocarburos, un condensador y bombas de circulación. Se supone que la electricidad producida suple las necesidades de energía de la planta, y se considera energía excedente para alimentar un electrolizador de agua alcalina para producir hidrógeno puro para ser utilizado en las secciones HDT y HCK.

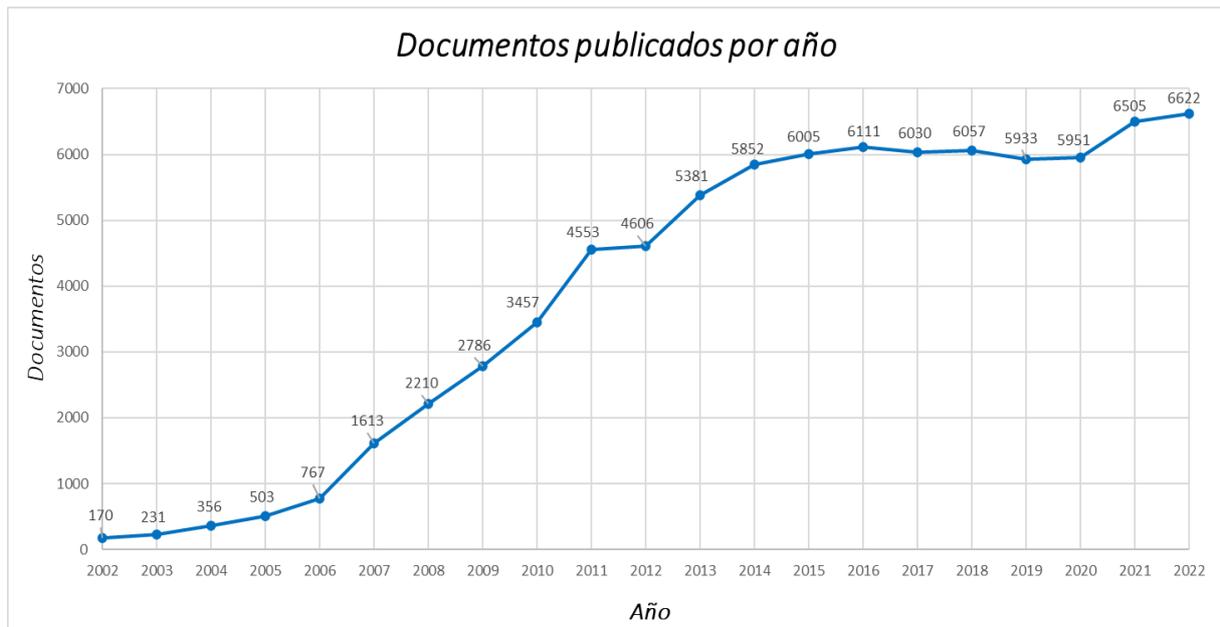


## 7. Análisis Bibliométrico

En el presente trabajo se realizó un análisis bibliométrico empleando las palabras claves “Biofuels” OR “Advanced Biofuels” OR “Biofuel Generation”, arrojando un total de 81.699 documentos publicados en los últimos 20 años (2002 a 2022) en la página web “Scopus”.

Este análisis tiene como objeto realizar un informe detallado de las tendencias de investigación y estudio de biocombustibles con base en los artículos publicados en el rango de tiempo anteriormente descrito. Además, con esta herramienta se analizó por años los documentos publicados, para así tener una mejor percepción de la importancia que han tomado los biocombustibles hoy en día. Luego, se analizó el aporte de los autores más destacados en este campo de conocimiento, clasificándolos por número de publicaciones a lo largo de estos 20 años. De la misma forma, se analizó la influencia de los países en el estudio de publicaciones sobre biocombustibles y también los documentos publicados por tipo.

A continuación, se muestra dicha evolución a lo largo de los últimos 20 años de estudios, *Fig. 32*:



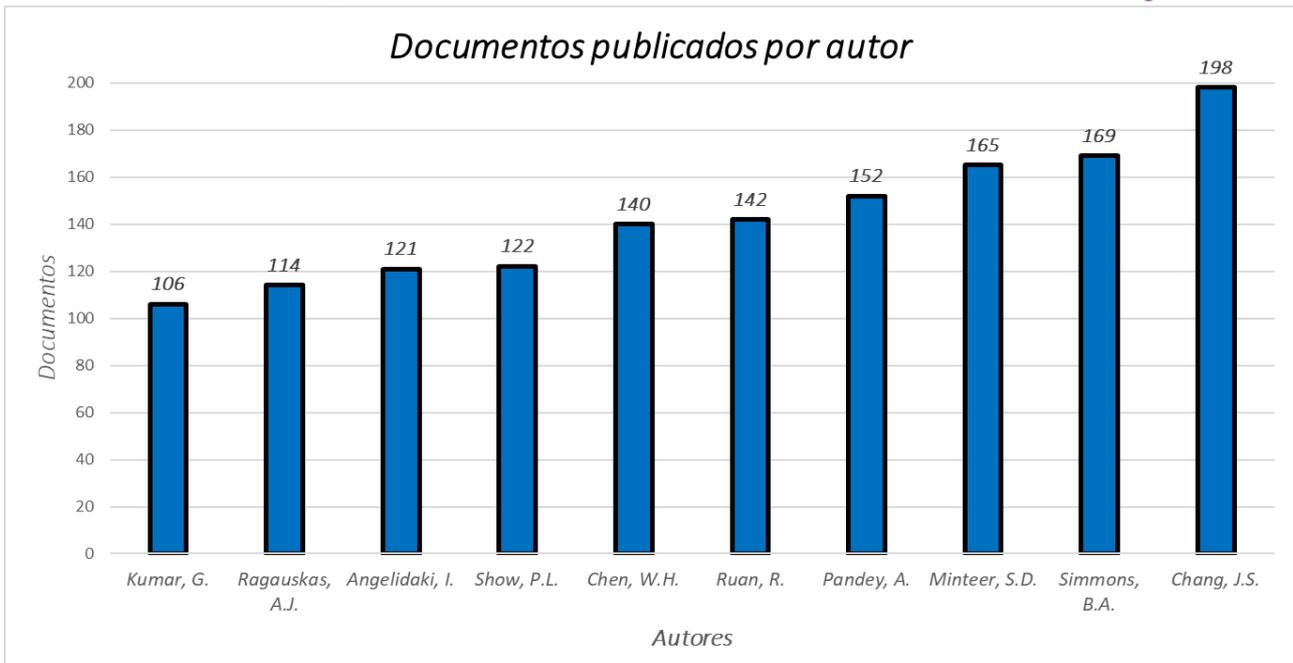
*Fig. 32: Documentos publicados por año.* <sup>[197]</sup>

| Documentos publicados por año |            |
|-------------------------------|------------|
| Año                           | Documentos |
| 2002                          | 170        |
| 2003                          | 231        |
| 2004                          | 356        |
| 2005                          | 503        |
| 2006                          | 767        |
| 2007                          | 1613       |
| 2008                          | 2210       |
| 2009                          | 2786       |
| 2010                          | 3457       |
| 2011                          | 4553       |
| 2012                          | 4606       |
| 2013                          | 5381       |
| 2014                          | 5852       |
| 2015                          | 6005       |
| 2016                          | 6111       |
| 2017                          | 6030       |
| 2018                          | 6057       |
| 2019                          | 5933       |
| 2020                          | 5951       |
| 2021                          | 6505       |
| 2022                          | 6622       |

**Tabla 11: Documentos publicados por año.** <sup>[197]</sup>

Como se observa en la **Fig.32**, la importancia en el estudio de los biocombustibles a lo largo de los años ha ido en aumento, siendo esto representado por una curva exponencial casi perfecta, salvo excepciones, en los periodos de 2011 – 2012 y en el año pandémico 2020.

A continuación, se muestra el número de documentos publicados por autores entre los años 2002 a 2022, **Fig. 33**:

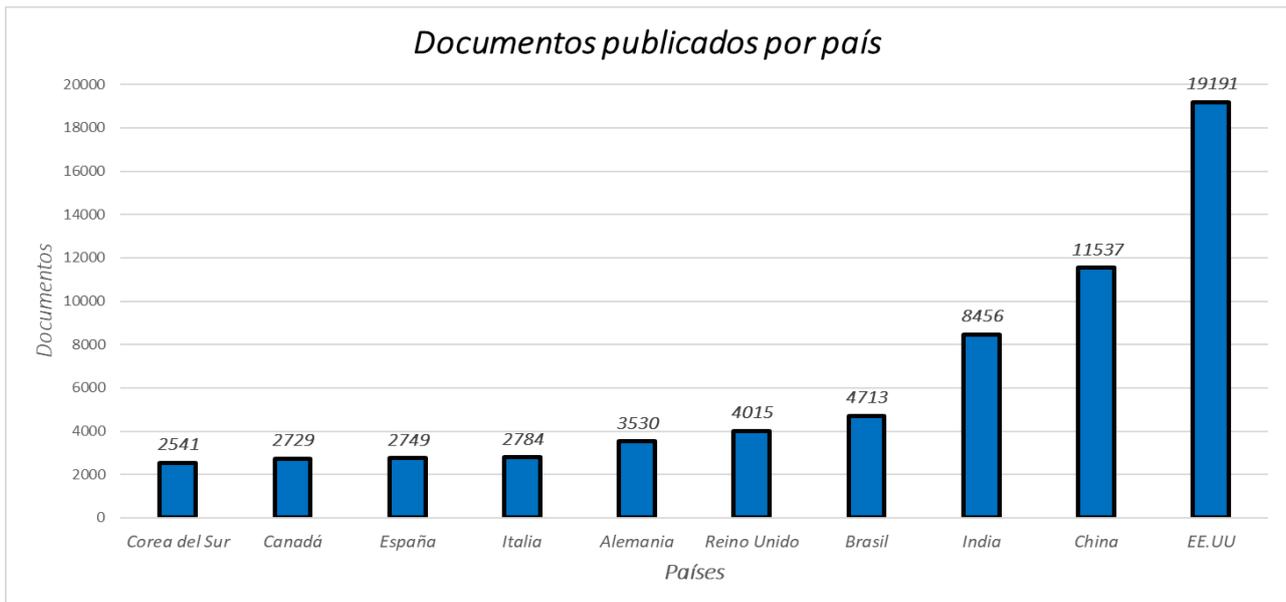


**Fig. 33: Documentos publicados por autor.** <sup>[197]</sup>

| Documentos publicados por autor |            |
|---------------------------------|------------|
| Autor                           | Documentos |
| Kumar, G.                       | 106        |
| Ragauskas, A.J.                 | 114        |
| Angelidaki, I.                  | 121        |
| Show, P.L.                      | 122        |
| Chen, W.H.                      | 140        |
| Ruan, R.                        | 142        |
| Pandey, A.                      | 152        |
| Minteer, S.D.                   | 165        |
| Simmons, B.A.                   | 169        |
| Chang, J.S.                     | 198        |

**Tabla 12: Documentos publicados por autor.** <sup>[197]</sup>

Seguidamente, se muestra el número de documentos publicados por países, **Fig.34:**

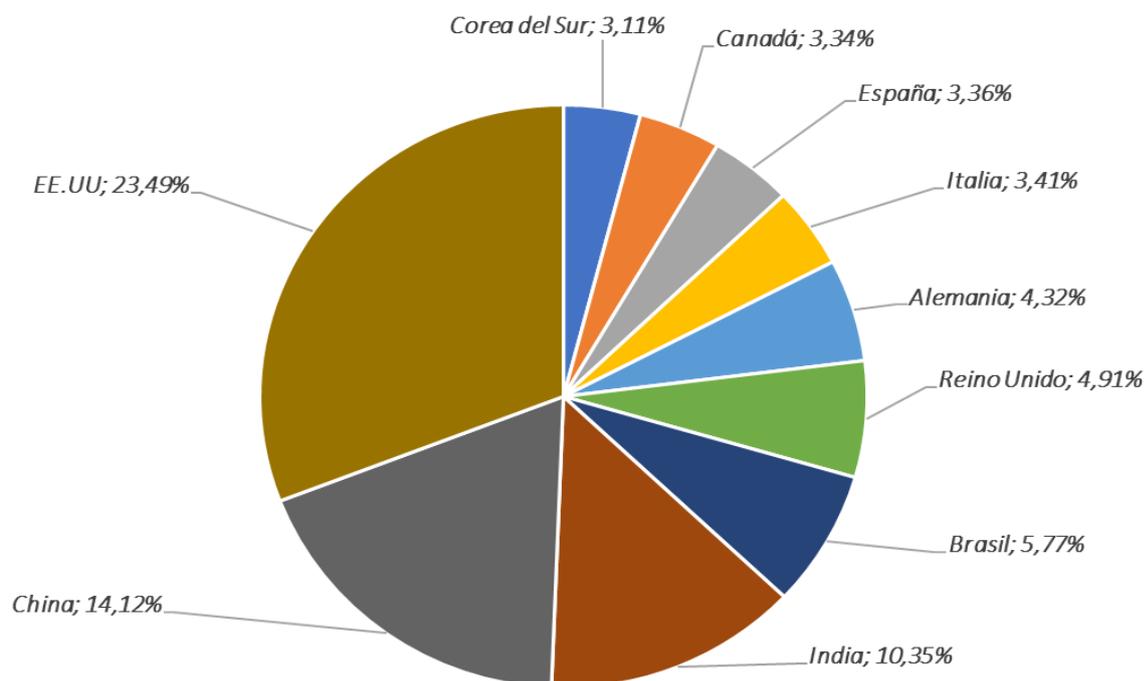


**Fig. 34: Documentos publicados por país.** <sup>[197]</sup>

<sup>[198]</sup>Con el paso de los años, muchos países en su desarrollo, han generado una alta dependencia a los combustibles fósiles, pero conociendo el daño de estos, se ha llevado a cabo una transición hacia otras vías generando normativas que mitiguen sus usos mientras se adelantan los estudios y avances en esta materia.

La contribución de los países en el apartado de los biocombustibles en estos últimos 20 años arroja que EE. UU. presenta unos datos abrumadores con respecto al restos países, como se observa en la **Fig.35**, siendo uno de los mayores contribuyentes (23,49%). Gran parte de esto se debe a que es el país que más importa petróleo para materia de industria y transporte, lo que conlleva que se busque el mayor avance en el desarrollo de nuevas investigaciones en los combustibles biológicos. Por detrás de EE. UU. nos encontraríamos con países como China (14,12%), India (10,35%), Brasil (5,77%) y en el octavo lugar a España (3,36%).

Documentos publicados por país

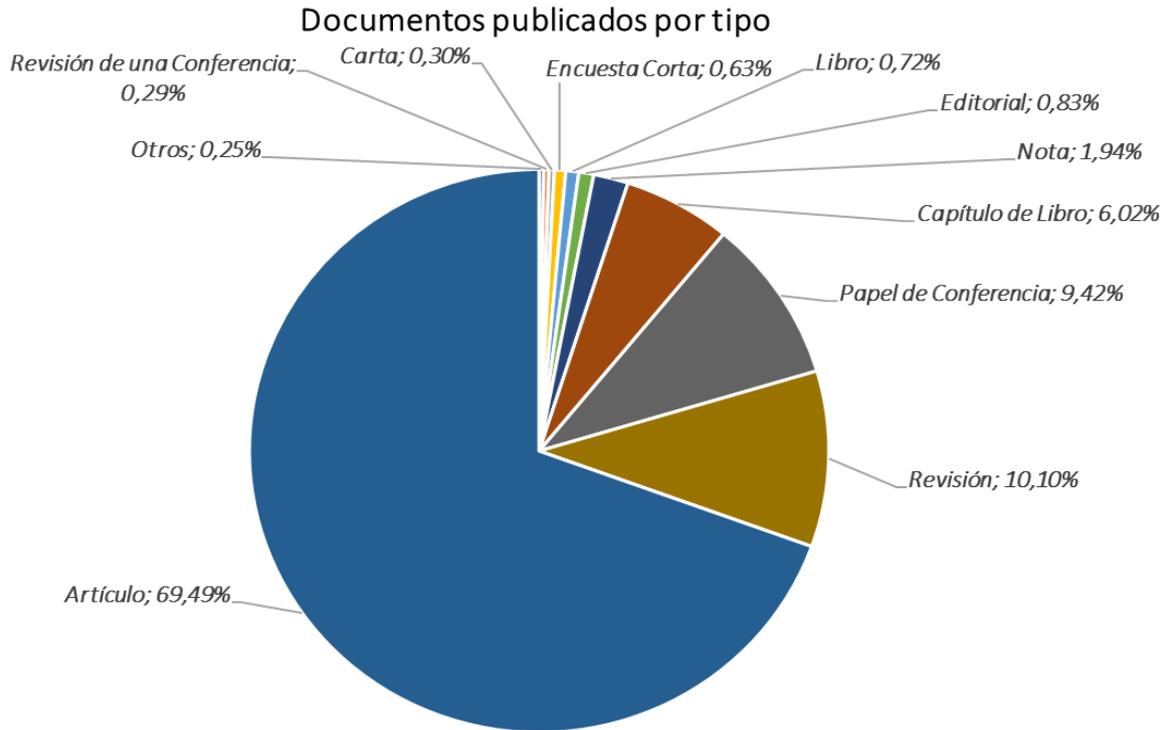


**Fig. 35: Documentos publicados por país, diagrama sectorial.** <sup>[197]</sup>

Para concluir este análisis bibliométrico se mostrará a continuación los documentos publicados según el tipo de documento que sea, **Fig. 36**, teniendo una gran repercusión el uso del artículo (81,69%) y ya muy por detrás la revisión (10,10%) y el papel de conferencia (9,92%).

| Documentos publicados por país |            |            |
|--------------------------------|------------|------------|
| País                           | Documentos | Porcentaje |
| Corea del Sur                  | 2541       | 3,11%      |
| Canadá                         | 2729       | 3,34%      |
| España                         | 2749       | 3,36%      |
| Italia                         | 2784       | 3,41%      |
| Alemania                       | 3530       | 4,32%      |
| Reino Unido                    | 4015       | 4,91%      |
| Brasil                         | 4713       | 5,77%      |
| India                          | 8456       | 10,35%     |
| China                          | 11537      | 14,12%     |
| EE.UU                          | 19191      | 23,49%     |

**Tabla 13: Documentos publicados por país.** <sup>[197]</sup>



**Fig. 36: Documentos publicados por tipo.** <sup>[197]</sup>

| Documentos publicados por tipo |            |            |
|--------------------------------|------------|------------|
| Tipo                           | Documentos | Porcentaje |
| Otros                          | 205        | 0,25%      |
| Revisión de una Conferencia    | 238        | 0,29%      |
| Carta                          | 243        | 0,30%      |
| Encuesta Corta                 | 515        | 0,63%      |
| Libro                          | 591        | 0,72%      |
| Editorial                      | 679        | 0,83%      |
| Nota                           | 1584       | 1,94%      |
| Capítulo de Libro              | 4922       | 6,02%      |
| Papel de Conferencia           | 7696       | 9,42%      |
| Revisión                       | 8253       | 10,10%     |
| Artículo                       | 56773      | 69,49%     |

**Tabla 14: Documentos publicados por tipo.** <sup>[197]</sup>

## 8. Conclusiones

Los biocombustibles representan una importante fuente de energía limpia y amigable con el medioambiente que contribuye a mitigar los factores adversos causados por la mano del hombre, entendiendo esto cómo, la contaminación del aire y suelo, deforestación, cambio climático, aumento del efecto invernadero, entre otros.

En el presente trabajo se realizó un estudio bibliográfico detallado de los biocombustibles, sus generaciones y su producción avanzada. A partir de la bibliografía encontrada y apoyado por el estudio bibliométrico realizado, se han elaborado las siguientes conclusiones:

1. Las normativas aplicadas y promovidas por la Unión Europea (RED y FQD) han desarrollado de forma significativa la producción y el estudio de biocombustibles.
2. La viabilidad de la producción de biocombustibles a escala industrial queda demostrada con los numerosos casos reales detallados en el presente trabajo, especialmente la producción de biobutanol (2G), la cual se lleva a cabo en una planta que usa fermentación por lotes, basada en gran medida en las descripciones de las instalaciones comerciales de fermentación de butanol, con la cual, además de obtener principalmente biobutanol, también se produce etanol y acetona.
3. Los biocombustibles avanzados, especialmente aquellos derivados de la síntesis de Fischer - Tropsch y el hidrot ratamiento de aceite vegetales, permiten afrontar la inminente descarbonización de los combustibles de acuerdo con los límites, cada vez más estrictos, impuestos por la normativa europea.
4. La mayor parte de las investigaciones actuales se centran en torno a las mayores potencias mundiales (EE.UU y China), hechos que se pueden explicar debido a que EE.UU es el país que más importa petróleo para materia de industria y transporte, lo que conlleva que se busque el mayor avance en el desarrollo de nuevas investigaciones en biocombustibles. Aunque, también otros países no tan desarrollados (India) siguen sus pasos de cerca.

## 9. Conclusions

Biofuels represent an important source of clean and environmentally friendly energy that contributes to mitigate the adverse factors caused by the hand of man, understanding this as air and soil pollution, deforestation, climate change, increase in the greenhouse effect, among others.

In the present work, a detailed bibliographic study of biofuels, their generations and their advanced production was carried out. Based on the bibliography found and supported by the bibliometric study carried out, the following conclusions have been drawn:

1. The regulations applied and promoted by the European Union (RED and FQD) have significantly developed the production and study of biofuels.
2. The viability of the production of biofuels on an industrial scale is demonstrated by the numerous real cases detailed in this work, especially the production of biobutanol (2G), which is carried out in a plant using batch fermentation, largely based on the descriptions of commercial butanol fermentation facilities, with which, in addition to obtaining mainly biobutanol, ethanol and acetone are also produced.
3. Advanced biofuels, especially those derived from the Fischer-Tropsch synthesis and the hydrotreatment of vegetable oils, make it possible to address the imminent decarbonization of fuels in accordance with the increasingly strict limits imposed by European regulations.
4. Most of the current research is focused on the major world powers (USA and China), which can be explained by the fact that the USA is the country that imports the most oil for industrial and transportation purposes, which leads to the search for the greatest progress in the development of new biofuels research. However, other less developed countries (India) are also closely following in its footsteps.



## 10. Bibliografía

- 1) Chiamonti, David, Giacomo Talluri, Nicolae Scarlat, and Matteo Prussi. "The Challenge of Forecasting the Role of Biofuel in EU Transport Decarbonisation at 2050: A Meta-analysis Review of Published Scenarios." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 139 (2021): 110715.
- 2) "¿Qué Son Los Biocombustibles?" *National Geographic*, May 19, 2022. Consultado el 9 de Febrero 2023. <https://www.nationalgeographic.es/medio-ambiente/que-son-los-biocombustibles>.
- 3) Carlos Alejos. "Biocombustibles De Primera Generación." *LinkedIn*, March 3, 2022. Consultado el 9 de Febrero 2023. <https://www.linkedin.com/pulse/biocombustibles-de-primera-generaci%C3%B3n-carlos-alejos/?originalSubdomain=es>.
- 4) Bergthorson, Jeffrey M., and Murray J. Thomson. "A Review of the Combustion and Emissions Properties of Advanced Transportation Biofuels and Their Impact on Existing and Future Engines." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 42 (2015): 1393-417.
- 5) Noussan, Michel, Manfred Hafner, and Simone Tagliapietra. "The Future of Transport Between Digitalization and Decarbonization." *SpringerBriefs in Energy. Cham: Springer International Publishing AG*, 2020.
- 6) Bazco Marco, Darío. "Hidrólisis Enzimática Para La Producción De Biocombustibles." *Hidrólisis enzimática para la producción de biocombustibles: revisión bibliográfica de procesos - Repositorio Institucional de Documentos. Universidad de Zaragoza*, February 10, 2022.
- 7) Valentine, John, John Clifton-Brown, Astley Hastings, Paul Robson, Gordon Allison, and Pete Smith. "Food vs. Fuel: The Use of Land for Lignocellulosic 'next Generation' Energy Crops That Minimize Competition with Primary Food Production." *Global Change Biology. Bioenergy* 4, no. 1 (2012): 1-19.
- 8) Aro, Eva-Mari. "From First Generation Biofuels to Advanced Solar Biofuels." *Ambio* 45, no. Suppl 1 (2016): S24-31.

- 9) Dias, Marina O.S., Tassia L. Junqueira, Carlos Eduardo V. Rossell, Rubens Maciel Filho, and Antonio Bonomi. "Evaluation of Process Configurations for Second Generation Integrated with First Generation Bioethanol Production from Sugarcane." *Fuel Processing Technology* 109 (2013): 84-89.
- 10) Seabra, Joaquim E.A., Ling Tao, Helena L. Chum, and Isaias C. Macedo. "A Techno-economic Evaluation of the Effects of Centralized Cellulosic Ethanol and Co-products Refinery Options with Sugarcane Mill Clustering." *Biomass & Bioenergy* 34, no. 8 (2010): 1065-078.
- 11) G.J.M. Rocha, A.R. Gonçalves, B.R. Oliveira, E.O. Gómez, C.E.V. Rossell, "Compositional variability of raw, steam-exploded and delignificated sugarcane bagasse (in Portuguese)". *Congresso Internacional sobre Geração Distribuída e Energia no Meio Rural (AGRENER GD 2010)*, 2010.
- 12) C. Somers, A. Mortazavi, Y. Hwang, R. Radermacher, P. Rodgers, S. Al-Hashimi, "Modeling water/lithium bromide absorption chillers in ASPEN Plus". *Applied Energy* 88 (2011) 4197–4205.
- 13) Silva, J.F.L., M.A. Selicani, T.L. Junqueira, B.C. Klein, S. Vaz, and A. Bonomi. "Integrated Furfural and First-Generation Bioethanol Production: Process Simulation and Technoeconomic Analysis." *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 34, no. 3 (2017): 623-34.
- 14) Dias, M.O.S., Cunha, M.P., Jesus, C.D.F., Rocha, G.J.M., Pradella, J.G.C., Rossell, C.E.V., Maciel Filho, R. and Bonomi, A., "Second generation ethanol in Brazil: can it compete with electricity production?" *Bioresour. Technol.* 102, 8964-8971 (2011).
- 15) CTBE, Brazilian Bioethanol Science and Technology Laboratory, "The Virtual Sugarcane Biorefinery (VSB)", Technical Report (2012).
- 16) Mariano, A. P., Dias, M. O. S., Junqueira, T. L., Cunha, M. P., Bonomi, A. and MacielFilho, R., "Utilization of pentoses from sugarcane biomass: techno-economics of biogas vs. butanol production", *Bioresour. Technol.*, 142, 390-399 (2013).

- 17) Zeitsch, K.J., "The chemistry and technology of furfural and its many by-products", Elsevier, February 9, 2000.
- 18) Sonthalia, Ankit, and Naveen Kumar. "Comparison of Fuel Characteristics of Hydrotreated Waste Cooking Oil with Its Biodiesel and Fossil Diesel." *Environmental Science and Pollution Research International* 28, no. 10 (2021): 11824-1834.
- 19) Mofijur, M., Sk. Yasir Arafat Siddiki, Md. Bengir Ahmed Shuvho, F. Djavanroodi, I.M. Rizwanul Fattah, Hwai Chyuan Ong, M.A. Chowdhury, and T.M.I. Mahlia. "Effect of Nanocatalysts on the Transesterification Reaction of First, Second and Third Generation Biodiesel Sources- A Mini-review." *Chemosphere* (Oxford) 270 (2021): 128642.
- 20) Abo El-Enin, S.A., N.K. Attia, N.N. El-Ibiari, G.I. El-Diwani, and K.M. El-Khatib. "In-situ Transesterification of Rapeseed and Cost Indicators for Biodiesel Production." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 18 (2013): 471-77.
- 21) Harrington KJ, Arcy-Evans CD. "Transesterification in situ of sunflower seed oil." *Industrial Engineering and Chemical Research* 1985; 24:314-8.
- 22) Ozgul S, Turkay S. "In situ esterification of rice bran oil with methanol and ethanol." *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1993; 70:145-7.
- 23) Kildiran, G, Yucel OS, Turkay S. "In situ alcoholysis of soybean oil." *Journal of the American Oil Chemists Society*. 1996; 73:223-5.
- 24) Haas MJ, Scott KM, Marmer WN, Foglia TA. "In situ alkaline transesterification: an effective method for the production of fatty acid esters from vegetable oils." *Journal of the American Oil Chemist's Society* 2004; 81:83-9.
- 25) Harrington KJ, D'Arcy-Evans C. "A comparison of conventional and in situ methods of transesterification of seed oil from a series of sunflower, cultivars." *Journal of the American Oil Chemist's Society* 1985; 62:1009-13.
- 26) Hincapié G, Mondragón F, López D. "Conventional and in situ transesterification of castor seed oil for biodiesel production." *Fuel* 2011; 90:1618-23.

- 27) Ozgul S, Turkyay S. "Variables affecting the yields of methyl esters derived from in situ esterification of rice bran oil." *Journal of the American Oil Chemist's Society* 2002; 79:611–4.
- 28) Zakaria R, Harvey AP. "Direct production of biodiesel from rapeseed by reactive extraction/in situ transesterification." *Fuel Processing Technology* 2012; 102:53–60.
- 29) Haagensohn DM, Brudvik RL, Lin H, Wiesenborn DP. "Implementing an in Situ alkaline transesterification method for canola biodiesel quality screening." *Journal of the American Oil Chemist's Society* 2010; 87:1351–8.
- 30) Georgogianni KG, Kontominas MG, Pomonis PJ, Avlonitis D, Gergis V. "Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel." *Fuel Processing Technology* 2008; 89:503–9.
- 31) Georgogianni KG, Kontominas MG, Pomonis PJ, Avlonitis D, Gergis V. "Alkaline conventional and in situ transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel." *Energy & Fuels: An American Chemical Society Journal* 2008; 22:2110–5.
- 32) Qian J, Wang F, Liu S, Yun Z. "In situ alkaline Transesterification of cottonseed oil for production of bio diesel and nontoxic cottonseed meal." *Bioresource Technology* 2008; 99:9009–12.
- 33) Damartzis, T., and A. Zabaniotou. "Thermochemical Conversion of Biomass to Second Generation Biofuels through Integrated Process Design—A Review." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 15, no. 1 (2011): 366-78.
- 34) Sims, Ralph E.H., Warren Mabee, Jack N. Saddler, and Michael Taylor. "An Overview of Second-Generation Biofuel Technologies." *Bioresource Technology* 101, no. 6 (2010): 1570-580.
- 35) Huber, George W, Sara Iborra, and Avelino Corma. "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering." *Chemical Reviews* 106, no. 9 (2006): 4044-098.

- 36) Aditiya, H.B., T.M.I. Mahlia, W.T. Chong, Hadi Nur, and A.H. Sebayang. **"Second Generation Bioethanol Production: A Critical Review."** *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 66 (2016): 631-53.
- 37) Chiaramonti, David, Matteo Prussi, Simone Ferrero, Luis Oriani, Piero Ottonello, Paolo Torre, and Francesco Cherchi. **"Review of Pretreatment Processes for Lignocellulosic Ethanol Production, and Development of an Innovative Method: Lignocellulosic Ethanol."** *Biomass & Bioenergy* 46 (2012): 25-35.
- 38) González Contreras, Moisés Alberto. **"Intensificación Del Proceso De Producción De Etanol Lignocelulósico"** January 14, 2021.
- 39) Hsu, T.A. (1996) Pretreatment of Biomass. In: Wyman, C.E., Ed., *Handbook on "Bioethanol, Production and Utilization: Pretreatment of Biomass"*, Taylor and Francis, Washington DC, 179-212.
- 40) Mahmudul, H.M., F.Y. Hagos, R. Mamat, A. Abdul Adam, W.F.W. Ishak, and R. Alenezi. **"Production, Characterization and Performance of Biodiesel as an Alternative Fuel in Diesel Engines – A Review."** *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 72 (2017): 497-509.
- 41) Riaz, Sana, Sania Mazhar, Syed Hussain Abidi, Quratulain Syed, Naaz Abbas, Yasar Saleem, Abad Ali Nadeem, Maria Maryam, Ramsha Essa, and Saira Ashfaq. **"Biobutanol Production from Sustainable Biomass Process of Anaerobic ABE Fermentation for Industrial Applications."** *Archives of Microbiology* 204, no. 11 (2022): 672.
- 42) G, Ginni, Kavitha S, Yukesh Kannah R, Shashi Kant Bhatia, Adish Kumar S, Rajkumar M, Gopalakrishnan Kumar, Arivalagan Pugazhendhi, Nguyen Thuy Lan Chi, and Rajesh Banu J. **"Valorization of Agricultural Residues: Different Biorefinery Routes."** *Journal of Environmental Chemical Engineering* 9, no. 4 (2021): 105435.
- 43) Roffler, S.R., H.W. Blanch, and C.R. Wilke. **"Extractive fermentation of acetone and butanol: process design and economic evaluation."** *Biotechnol Prog* 1987; 3:131–40.
- 44) Spivey, M.J., 1978. **"Acetone/ butanol/ ethanol fermentation"**. United Kingdom.

- 45) Hagos, Kiros, Jianpeng Zong, Dongxue Li, Chang Liu, and Xiaohua Lu. "Anaerobic Co-digestion Process for Biogas Production: Progress, Challenges and Perspectives." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 76 (2017): 1485-496.
- 46) Li, Rongping, Shulin Chen, and Xiujiu Li. "Biogas Production from Anaerobic Co-digestion of Food Waste with Dairy Manure in a Two-Phase Digestion System." *Applied Biochemistry and Biotechnology* 160, no. 2 (2010): 643-54.
- 47) Hidalgo, D., M. Gómez, J. M. Martín-Marroquín, A. Aguado, and E. Sastre. "Two-phase Anaerobic Co-digestion of Used Vegetable Oils' Wastes and Pig Manure." *International Journal of Environmental Science and Technology* (Tehran) 12, no. 5 (2015): 1727-736.
- 48) Travieso, L., A.R Domínguez, B. Rincón, E. Sánchez, F. Benítez, R. Borja, F. Raposo, and M.F Colmenarejo. "Batch Culture Growth of *Chlorella Zofingiensis* on Effluent Derived from Two-stage Anaerobic Digestion of Two-phase Olive Mill Solid Waste." *Electronic Journal of Biotechnology* 11, no. 2 (2008): Electronic Journal of Biotechnology, 2008, Vol.11 (2).
- 49) Yang, Yu-Qiang, Dong-Sheng Shen, Na Li, Dong Xu, Yuyang Long, and Xuan-Yu Lu. "Co-digestion of Kitchen Waste and Fruit-vegetable Waste by Two-phase Anaerobic Digestion." *Environmental Science and Pollution Research International* 20, no. 4 (2013): 2162-171.
- 50) Chowdhury, Harun, and Bavin Loganathan. "Third-generation Biofuels from Microalgae: A Review." *Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry* 20 (2019): 39-44.
- 51) De Farias Silva, Carlos Eduardo, and Alberto Bertucco. "Bioethanol from Microalgae and Cyanobacteria: A Review and Technological Outlook." *Process Biochemistry* (1991) 51, no. 11 (2016): 1833-842.
- 52) G. Markou, I. Angelidaki, E. Nerantzis, D. Georgakakis, "Bioethanol production by carbohydrate-enriched biomass of *Antrospira (Spirulina) platensis*", *Energies* 6 (2013) 3937–3950.

- 53) K.B. Mollers, D. Cannella, H. Jorgensen, N. Frigaard, “**Cyanobacterial biomass as carbohydrate and nutriente feedstock for bioethanol production by yeast fermentation**”, *Biotechnology for Biofuels* 7 (2014) 1–11.
- 54) Q. Hu, “**Enviromental effects on cell composition**”, *Blackwell Science Ltd., Oxford*, (2004), pp. 83–93.
- 55) A.S. Cardoso, G.E.G. Vieira, A.K. Marques, “**O uso de microalgas para a obtenção de biocombustíveis**”, *Revista Brasileira Biociencias* 9 (4) (2011) 542–549.
- 56) S. Ho, S. Huang, C. Chen, T. Hasunuma, A. Kondo, J. Chang, “**Bioethanol production using carbohydrate-rich microalgae biomass as feedstock**”, *Bioresource Technology* 135 (2013) 191–198.
- 57) J.A. Gimpel, E.A. Specht, D.R. Georgianna, S.P. Mayfield, “**Advances in microalgae engineering and synthetic biology applications for biofuel production**”, *Curr. Opin. Chem. Biol.* 17 (2013) 489–495.
- 58) L.L. Beer, E.S. Boyd, J.W. Peters, M.C. Posewitz, “**Engineering algae for biohydrogen and biofuel production**”, *Curr. Opin. Biotechnol.* 20 (2009)264–271.
- 59) S.A. Angermayr, K.J. Hellingwerf, P. Lindblad, M.J.T. Mattos, “**Energy biotechnology with cianobactéria**”, *Curr. Opin. Biotechnol.* 20 (2009) 257–263.
- 60) A.C. Ducat, J.C. Way, P.A. Silver, “**Engineering cyanobacteria to generate high-value products**”, *Applied Microbiology* 29 (2) (2011) 95–103.
- 61) Y. Ueno, N. Kurano, S. Miyachi, “**Ethanol production by dark fermentation in the marina green alga: Chlorococcum littorale**”, *Journal of Fermentation and Bioengineering* 86 (1) (1998) 38–43.
- 62) M. Deng, J.R. Coleman, “**Ethanol Synthesis by Genetic Engineering in Cyanobacteria**”, *Applied and Environmental Microbiology* 65 (2) (1999)523–528.
- 63) M. Abo-hashesh, R. Wang, P.C. Hallenbeck, “**Metabolic engineering in dark fermentative hydrogen production: theory and practice**”, *Bioresource Technology* 102 (2011) 8414–8422.

- 64) K. Hellingwerf, M.J.T. Mattos, "Alternative routes to biofuels: light driven biofuel formation from CO<sub>2</sub> and water based on the "Photanol" approach", *J. Biotechnol.* 142 (2009) 87–90.
- 65) Faried, M., M. Samer, E. Abdelsalam, R.S. Yousef, Y.A. Attia, and A.S. Ali. "Biodiesel Production from Microalgae: Processes, Technologies and Recent Advancements." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 79 (2017): 893-913.
- 66) Kiran B, Kumar R, Deshmukh D. "Perspectives of microalgal biofuels as a renewable source of energy". *Energy Convers Manag* 2014; 88:1228–44.
- 67) Pulz O. "Photobioreactors: production systems for phototrophic microorganisms." *Appl Microbiol Biotechnol* 2001; 57:287–93.
- 68) Richmond A, Boussiba S, Vonshak A, Kopel R. "A new tubular reactor for mass production of microalgae outdoors." *J Appl Phycol* 1993; 5:327–32.
- 69) Bitog JP, Lee IB, Lee CG, Kim KS, Hwang HS, Hong SW. "Application of computational fluid dynamics for modeling and designing photobioreactors for microalgae production: a review." *Comput Electron Agric* 2011;76(2):131–47.
- 70) Ugwu CU, Aoyagi H, Uchiyama H. "Photobioreactors for mass cultivation of algae." *Bioresour Technol* 2008;99(10):4021–8.
- 71) Rodionova, M.V., R.S. Poudyal, I. Tiwari, R.A. Voloshin, S.K. Zharmukhamedov, H.G. Nam, B.K. Zayadan, B.D. Bruce, H.J.M. Hou, and S.I. Allakhverdiev. "Biofuel Production: Challenges and Opportunities." *International Journal of Hydrogen Energy* 42, no. 12 (2017): 8450-461.
- 72) Kruse O, Rupprecht J, Mussgnug JH, Dismukes GC, Hankamer B. "Photosynthesis: a blueprint for solar energy capture and biohydrogen production technologies." *Photochem Photobiol Sci* 2005; 04:957e70.
- 73) Prince RC, Kheshgi HS. "The photobiological production of hydrogen: potential efficiency and effectiveness as a renewable fuel." *Crit Rev Microbiol* 2005; 31:19e31.

- 74) Ghirardi ML, Dubini A, Yu J, Maness P-C. **“Photobiological hydrogen-producing systems.”** *Chem Soc Rev* 2009; 38:52e61.
- 75) Seibert M. Applied **“Photosynthesis for biofuels production”**. *Photobiological Sciences Online*. Am Soc Photobiol; 2009.
- 76) Oey M, Sawyer AL, Ross IL, Hankamer B. **“Challenges and opportunities for hydrogen production from microalgae.”** *Plant Biotechnol J* 2015.
- 77) Benemann JR. **“Hydrogen production by microalgae.”** *J Appl Phycol* 2000; 12:291e300.
- 78) Benemann JR. **“Hydrogen biotechnology: progress and prospects.”** *Nat Biotech* 1996; 14:1101e3.
- 79) Gaffron H, Rubin J. **“Fermentative and photochemical production of hydrogen in algae.”** *J Gen Physiol* 1942; 26:219e40.
- 80) Appel J, Schulz R. **“Hydrogen metabolism in organisms with oxygenic photosynthesis: hydrogenases as important regulatory devices for a proper redox poisoning?”** *J Photochem Photobiol* 1998; 47:1e11.
- 81) Poudyal RS, Tiwari I, Najafpour MM, Los DA, Carpentier R, Shen J-R, et al. **“Current insights to enhance hydrogen production by photosynthetic organisms.”** *Hydrogen science and engineering*; 2015. p. 461e87.
- 82) Ghirardi ML, Posewitz MC, Maness PC, Dubini A, Yu J, Seibert M. **“Hydrogenases and hydrogen photoproduction in oxygenic photosynthetic organisms.”** *Annu Rev Plant Biol* 2007; 58:71e91.
- 83) Tsygankov AA. **“Nitrogen-fixing cyanobacteria. A review.”** *Appl Biochem Microbiol* 2007; 43:250e9.
- 84) Bothe H, Schmitz O, Yates MG, Newton WE. **“Nitrogen fixation and hydrogen metabolism in cyanobacteria.”** *Microbiol Mol Biol Rev* 2010; 74:529e51.

- 85) Miura Y, Akano T, Fukatsu K, Miyasaka H, Mizoguchi T, Yagi K, et al. "Hydrogen production by photosynthetic microorganisms." *Energy Convers Manag* 1995; 36:903e6.
- 86) Antal TK, Lindblad P. "Production of H<sub>2</sub> by sulphur-deprived cells of the unicellular cyanobacteria *Gloeocapsa alpicola* and *Synechocystis* sp. PCC 6803 during dark incubation with methane or at various extracellular pH." *J Appl Microbiol* 2005; 98:114e20.
- 87) Dauvill\_ee D, Chochois V, Steup M, Haebel S, Eckermann N, Ritte G, et al. "Plastidial phosphorylase is required for normal starch synthesis in *Chlamydomonas reinhardtii*." *Plant J* 2006; 48:274e85.
- 88) Melis A, Melnicki MR. "Integrated biological hydrogen production." *Int J Hydrogen Energy* 2006; 31:1563e73.
- 89) Lee JZ, Klaus DM, Maness P-C, Spear JR. "The effect of butyrate concentration on hydrogen production via photofermentation for use in a Martian habitat resource recovery process." *Int J Hydrogen Energy* 2007; 32:3301e7.
- 90) Skja°nes K, Rebours C, Lindblad P. "Potential for green microalgae to produce hydrogen, pharmaceuticals and other high value products in a combined process." *Crit Rev Biotechnol* 2013; 33:172e215.
- 91) Pinto FAL, Troshima O, Lindbald P. "A brief look at three decades of research on cyanobacterial hydrogen evolution." *Int J Hydrogen Energy* 2002; 27:1209e15.
- 92) Oey M, Sawyer AL, Ross IL, Hankamer B. "Challenges and opportunities for hydrogen production from microalgae." *Plant Biotechnol J* 2015.
- 93) Chong ML, Sabaratnam V, Shirai Y, Hassan MA. "Biohydrogen production from biomass and industrial wastes by dark fermentation." *Int J Hydrogen Energy* 2009; 34:3277e87.
- 94) Bwapwa, Joseph K., Akash Anandraj, and Cristina Trois. "Possibilities for Conversion of Microalgae Oil into Aviation Fuel: A Review." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 80 (2017): 1345-354.

- 95) Hannon M, Gimpel J, Tran M, Rasala B, Mayfield S. **“Biofuels from algae: challenges and potential.”** *Biofuels* 2010;1(5):763–84.
- 96) Lehr F, Posten C. **“Closed photo-bioreactors as tools for biofuel production.”** *Curr Opin Biotechnol* 2009;20(3):280–5.
- 97) Ruiz-Marin A, Mendoza-Espinosa LG, Stephenson T. **“Growth and nutrient removal in free and immobilized green algae in batch and semi-continuous cultures treating real wastewater.”** *Bioresour Technol* 2009;101(1):58–64.
- 98) Eloka-Eboka AC, Inambao FL. **“Effects of CO<sub>2</sub> Sequestration on Lipid and Biomass Productivity in Microalgal Biomass Production.”** *Appl Energy* 2017; 195:1100–1111.
- 99) Gerbens-Leenes W, Hoekstra AY, Van Der, Meer TH. **“The water footprint of bioenergy.”** *Proc Natl Acad Sci USA* 2009;106(25):10219–23.
- 100) Güell BM, Bugge M, Kempegowda RS, George A, Paap SM, **“Benchmark of conversion and production technologies for synthetic biofuels for aviation”,** *SINTEF Energy Research*, 2012.
- 101) Arup URS Consortium, **“Advanced Biofuel Feedstocks; An Assessment of Sustainability,”** *Report submitted by Arup URS consortium*, 2014.
- 102) Hileman JI, Stratton RW, Donohoo PE. **“Energy content and alternative jet fuel viability.”** *J Propuls Power* 2010; 26:1184–95.
- 103) Radlein D, Quignard A. **“A short historical review of fast pyrolysis of biomass, Oil and Gas Science and Technology,”** *Revue d'IFP Energies Nouvelles*, 2013;68(4):765–83.
- 104) International Energy Agency (IEA), **“Bioenergy Annual report”**, 2012.
- 105) De Vita, A., N. Tasios, S. Evangelopoulou, N. Forsell, K. Fragiadakis, P. Fragkos, S. Frank, A. Gómez-Sanabria, M. Gusti, P. Capros, P. Havlík, et. al. **“EU Reference Scenario 2016”.** *Luxembourg: Publications Office*, 2016.
- 106) Huntley ME, Redalje DG. **“CO<sub>2</sub> mitigation and renewable oil from photosynthetic microbes: a new appraisal.”** *Mitig Adapt Strateg Glob Change* 2006; 12:573–608.

- 107) Shokravi, Hoofar, Mahshid Heidarrezaei, Zahra Shokravi, Hwai Chyuan Ong, Woei Jye Lau, Mohd Fadhil Md Din, and Ahmad Fauzi Ismail. "Fourth Generation Biofuel from Genetically Modified Algal Biomass for Bioeconomic Development." *Journal of Biotechnology* 360 (2022): 23-36.
- 108) Abdullah, Bawadi, Syed Anuar Faua'ad Syed Muhammad, Zahra Shokravi, Shahrul Ismail, Khairul Anuar Kassim, Azmi Nik Mahmood, and Md Maniruzzaman A. Aziz. "Fourth Generation Biofuel: A Review on Risks and Mitigation Strategies." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 107 (2019): 37-50.
- 109) Buitron G, Carrillo-Reyes J, Morales M, Faraloni C, Torzillo G. "Biohydrogen production from microalgae." *Microalgae-based biofuels bioproducts. Elsevier*; 2018. p. 209–34.
- 110) Nakajima Y, Tsuzuki M, Ueda R. "Improved productivity by reduction of the content of light-harvesting pigment in *Chlamydomonas perigranulata*." *J Appl Phycol* 2001; 13:95–101.
- 111) Nakajima Y, Ueda R. "Improvement of photosynthesis in dense microalgal suspension by reduction of light harvesting pigments." *J Appl Phycol* 1997; 9:503–10.
- 112) Matos, Cristina T., Luisa Gouveia, Ana Rita C. Morais, Alberto Reis, and Rafał Bogel-Łukasik. "Green Metrics Evaluation of Isoprene Production by Microalgae and Bacteria." *Green Chemistry: An International Journal and Green Chemistry Resource: GC* 15, no. 10 (2013): 2854-864.
- 113) Lee, Hyeok-Won et al. "Engineered *Escherichia coli* strains as platforms for biological production of isoprene." *FEBS open bio* vol. 10,5 (2020).
- 114) Lindberg, Pia et al. "Engineering a platform for photosynthetic isoprene production in cyanobacteria, using *Synechocystis* as the model organism." *Metabolic engineering* vol. 12,1 (2010).

- 115) Bentley, Fiona K, and Anastasios Melis. "Diffusion-based process for carbon dioxide uptake and isoprene emission in gaseous/aqueous two-phase photobioreactors by photosynthetic microorganisms." *Biotechnology and bioengineering* vol. 109,1 (2012).
- 116) Li, Meijie et al. "Metabolic engineering for the production of isoprene and isopentenol by *Escherichia coli*." *Applied microbiology and biotechnology* vol. 102,18 (2018).
- 117) Sharkey, Thomas D. "Isoprene Synthesis by Plants and Animals." *Endeavour* 20, no. 2 (1996): 74-78.
- 118) Kuzma, J et al. "Bacteria produce the volatile hydrocarbon isoprene." *Current microbiology* vol. 30,2 (1995).
- 119) Bouvier, Florence et al. "Biogenesis, molecular regulation and function of plant isoprenoids." *Progress in lipid research* vol. 44,6 (2005).
- 120) Yang J, Xian M, Su S, Zhao G, Nie Q, Jiang X, et al. "Enhancing Production of Bio-Isoprene Using Hybrid MVA Pathway and Isoprene Synthase in *E. coli*." *PLoS ONE* (2012).
- 121) Wilding EI, Brown JR, Bryant AP, et al. "Identification, evolution, and essentiality of the mevalonate pathway for isopentenyl diphosphate biosynthesis in gram-positive cocci." *Journal of Bacteriology* (2000).
- 122) Monson, R K et al. "Relationships among Isoprene Emission Rate, Photosynthesis, and Isoprene Synthase Activity as Influenced by Temperature." *Plant physiology* vol. 98,3 (1992).
- 123) Sivy TL, Shirk MC, Fall R. "Isoprene synthase activity parallels fluctuations of isoprene release during growth of *Bacillus subtilis*." *Biochem Biophys* (2002).
- 124) Kuzma; Jennifer, Nemecek-Marshall; Michele, and Fall; R. Ray. 1998.

- 125) M. A. Cervin, G. M. Whited, G. K. Chotani, F. Valle, C. Flores, K. J. Sanford, J. C. Mcauliffe, F. J. Feher, A. S. Puhala, A. Miasnikov and I. S. Aldor, US20080335071 20081215, 2009.
- 126) Atsumi, Shota, Anthony F. Cann, Michael R. Connor, Claire R. Shen, Kevin M. Smith, Mark P. Brynildsen, Katherine J.Y. Chou, Taizo Hanai, and James C. Liao. "Metabolic Engineering of Escherichia Coli for 1-butanol Production." *Metabolic Engineering* 10, no. 6 (2008): 305-11.
- 127) Jones, D.T., Woods, D.R. "Acetone–butanol fermentation revisited." *Microbiol. Rev.* 1986, 50,484–524.
- 128) Lin, Y., Blaschek, H.P. "Butanol production by a butanol-tolerant strain of Clostridium acetobutylicum in extruded corn broth." *Appl. Environ. Microbiol.* 1983, 45,966–973.
- 129) Farmer, W.R., Liao, J.C. "Improving lycopene production in E. coli by engineering metabolic control." *Nat. Biotechnol.* 2000, 18, 533–537.
- 130) Martin, V., Pitera, D.J., Withers, S.T., Newman, J.D., Keasling, J.D. "Engineering a mevalonate pathway in E. coli for production of terpenoids." *Nat. Biotechnol.* 2003, 21, 796–802.
- 131) Causey, T.B., Shanmugam, K.T., Yomano, L.P., Ingram, L.O. "Engineering of E. coli for efficient conversion of glucose to pyruvate." *Proc. Natl. Acad. Sci.* 2004 USA 101, 2235–2240.
- 132) Kim, Y., Ingram, L.O., Shanmugam, K.T. "Construction of an E. coli K-12 mutant for homoethanogenic fermentation of glucose or xylose without foreign genes." *Appl. Environ. Microbiol.* 2007, 73, 1766–1771.
- 133) Inayat, Abrar, Lisandra Rocha-Meneses, Chaouki Ghenai, Mohamed Abdallah, Abdallah Shanableh, Khadija Al-Ali, Amna Alghfeli, and Reem Alsuwaidi. "Co-pyrolysis for Bio-oil Production via Fixed Bed Reactor Using Date Seeds and Plastic Waste as Biomass." *Case Studies in Thermal Engineering* 31 (2022): 101841.

- 134) Yu, Qing, Yacheng Wang, Quyet Van Le, Han Yang, Homa Hosseinzadeh-Bandbafha, Yafeng Yang, Christian Sonne, Meisam Tabatabaei, Su Shiung Lam, and Wanxi Peng. "An Overview on the Conversion of Forest Biomass into Bioenergy." *Frontiers in Energy Research*, 2021, Vol.9.
- 135) Rocha-Meneses, Lisandra, Merlin Raud, Kaja Orupõld, and Timo Kikas. "Second-generation Bioethanol Production: A Review of Strategies for Waste Valorisation." *Agronomy Research* 15, no. 3 (2017): 830.
- 136) Ghenai, Chaouki, Meera A. Rasheed, Maitha J. Alshamsi, Maryam A. Alkamali, Fahad F. Ahmad, and Abrar Inayat. "Design of Hybrid Solar Photovoltaics/Shrouded Wind Turbine Power System for Thermal Pyrolysis of Plastic Waste." *Case Studies in Thermal Engineering* 22 (2020): 100773.
- 137) Uddin, M.N., Sk. Yasir Arafat Siddiki, M. Mofijur, F. Djamanroodi, M.A. Hazrat, Pau Loke Show, S.F. Ahmed, and Yu-Ming Chu. "Prospects of Bioenergy Production from Organic Waste Using Anaerobic Digestion Technology: A Mini Review." *Frontiers in Energy Research*, 2021, Vol.9.
- 138) Ghenai, Chaouki, Abrar Inayat, Abdallah Shanableh, Eman Al-Sarairah, and Isam Janajreh. "Combustion and Emissions Analysis of Spent Pot Lining (SPL) as Alternative Fuel in Cement Industry." *The Science of the Total Environment* 684 (2019): 519-26.
- 139) Osman, Ahmed I., Neha Mehta, Ahmed M. Elgarahy, Amer Al-Hinai, Ala'a H. Al-Muhtaseb, and David W. Rooney. "Conversion of Biomass to Biofuels and Life Cycle Assessment: A Review." *Environmental Chemistry Letters* 19, no. 6 (2021): 4075-118.
- 140) Turkyilmazoglu, Mustafa. "Combustion of a Solid Fuel Material at Motion." *Energy (Oxford)* 203 (2020): 117837.
- 141) Ogunkanmi, J.O., D.M. Kulla, N.O. Omisanya, M. Sumaila, D.O. Obada, and D. Dodoo-Arhin. "Extraction of Bio-oil during Pyrolysis of Locally Sourced Palm Kernel Shells: Effect of Process Parameters." *Case Studies in Thermal Engineering* 12 (2018): 711-16.

- 142) Toscano Miranda, Nahieh, Ingrid Lopes Motta, Rubens Maciel Filho, and Maria Regina Wolf Maciel. "Sugarcane Bagasse Pyrolysis: A Review of Operating Conditions and Products Properties." *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 149 (2021): 111394.
- 143) Raza, Mohsin, Abrar Inayat, Ashfaq Ahmed, Farrukh Jamil, Chaouki Ghenai, Salman R. Naqvi, Abdallah Shanableh, Muhammad Ayoub, Ammara Waris, and Young-Kwon Park. "Progress of the Pyrolyzer Reactors and Advanced Technologies for Biomass Pyrolysis Processing." *Sustainability (Basel, Switzerland)* 13, no. 19 (2021): 11061.
- 144) Abu Bakar, Muhammad S., Ashfaq Ahmed, Deane M. Jeffery, Syarif Hidayat, Rahayu S. Sukri, Teuku Meurah Indra Mahlia, Farrukh Jamil, Muhammad Shahzad Khurram, Abrar Inayat, Surendar Moogi, and Young-Kwon Park. "Pyrolysis of Solid Waste Residues from Lemon Myrtle Essential Oils Extraction for Bio-oil Production." *Bioresource Technology* 318 (2020): 123913.
- 145) Ghenai, Chaouki, Kadhim Alamara, and Abrar Inayat. "Solar Assisted Pyrolysis of Plastic Waste: Pyrolysis Oil Characterization and Grid-Tied Solar PV Power System Design." *Energy Procedia* 159 (2019): 123-29.
- 146) Hai, Abdul, G. Bharath, K. Rambabu, Pravin Kannan, Fawzi Banat, Hanifa Taher, Raja Jayaraman, and Pau Loke Show. "Pyrolysis of Different Date Palm Industrial Wastes into High-quality Bio-oils: A Comparative Study." *Clean Technologies and Environmental Policy* 23, no. 1 (2021): 55-64.
- 147) M. Raza, A. Inayat, B.A. Jaber, Z. Said, C. Ghenai, "Simulation of the pyrolysis process using blend of date seeds and coffee waste as biomass". *Advances in Science and Engineering Technology International Conferences (ASET)*, 2020.
- 148) A. Faisal, A. Wan Mohd, "A review on co-pyrolysis of biomass: an optional technique to obtain a high-grade pyrolysis oil". *Energy Convers* 87 (2014) 71-85.

- 149) Joardder, Mohammad U. H., P. K. Halder, A. Rahim, and N. Paul. "Solar Assisted Fast Pyrolysis: A Novel Approach of Renewable Energy Production." *Journal of Engineering*, 2014.
- 150) Wu, Fengze, Haoxi Ben, Yunyi Yang, Hang Jia, Rui Wang, and Guangting Han. "Effects of Different Conditions on Co-pyrolysis Behavior of Corn Stover and Polypropylene." *Polymers* 12, no. 4 (2020): 973.
- 151) Shrivastava, Pranshu, Anil Kumar, Perapong Tekasakul, Su Shiung Lam, and Arkom Palamanit. "Comparative Investigation of Yield and Quality of Bio-Oil and Biochar from Pyrolysis of Woody and Non-Woody Biomasses" *Energies* 14, 2021, no. 4: 1092.
- 152) Borugadda, Venu Babu, Girish Kamath, and Ajay K. Dalai. "Techno-economic and Life-cycle Assessment of Integrated Fischer-Tropsch Process in Ethanol Industry for Biodiesel and Bio-gasoline Production." *Energy (Oxford)* 195 (2020): 116985.
- 153) Jiang, Y., and D. Bhattacharyya. "Sustainable Engineering Economic and Profitability Analysis." *In Sustainability in the Design, Synthesis and Analysis of Chemical Engineering Processes*, 141-67. 2016.
- 154) Tavasoli, Ahmad, Masoumeh G. Ahangari, Chirayu Soni, and Ajay K. Dalai. "Production of Hydrogen and Syngas via Gasification of the Corn and Wheat Dry Distiller Grains (DDGS) in a Fixed-bed Micro Reactor." *Fuel Processing Technology* 90, no. 4 (2009): 472-82.
- 155) Dry ME, Steynberg AP. "Commercial FT process applications". *In: Studies in surface science and catalysis. Elsevier*; 2004.
- 156) Hao, X., M.E. Djatmiko, Y.Y. Xu, Y.I. Wang, J. Chang, and Y.W. Li. "Simulation Analysis of a GTL Process Using Aspen Plus." *Chemical Engineering & Technology* 31, no. 2 (2008): 188-96.
- 157) Leibbrandt, Nadia H., Akinwale O. Aboyade, Johannes H. Knoetze, and Johann F. Görgens. "Process Efficiency of Biofuel Production via Gasification and Fischer–Tropsch Synthesis." *Fuel (Guildford)* 109 (2013): 484-92.

- 158) Tijmensen, Michiel J.A., André P.C. Faaij, Carlo N. Hamelinck, and Martijn R.M. Van Hardeveld. "Exploration of the Possibilities for Production of Fischer Tropsch Liquids and Power via Biomass Gasification." *Biomass & Bioenergy* 23, no. 2 (2002): 129-52.
- 159) Badoga, Sandeep, Vahid Vosoughi, and Ajay K Dalai. "Performance of Promoted Iron/CNT Catalyst for Fischer–Tropsch Synthesis: Influence of Pellet Shapes and Binder Loading." *Energy & Fuels* 31, no. 11 (2017): 12633-2644.
- 160) Aatola, H., Larmi, M., Sarjoavaara, T., and Mikkonen, S., "Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NOx, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy-Duty Engine," *SAE Int. J. Engines* 1(1):1251-1262, 2009.
- 161) Lorenzi, G., L. Mignini, B. Venezia, C. Silva, and M. Santarelli. "Integration of High-temperature Electrolysis in an HVO Production Process Using Waste Vegetable Oil." *Energy Procedia* 158 (2019): 2005-011.
- 162) Hilbers, Tim J., Lisette M. J. Sprakel, Leon B. J. Van Den Enk, Bart Zaalberg, Henk Van Den Berg, and Louis G. J. Van Der Ham. "Green Diesel from Hydrotreated Vegetable Oil Process Design Study." *Chemical Engineering & Technology* 38, no. 4 (2015): 651-57.
- 163) A. Thomas, B. Matthäus, and H.-J. Fiebig, "Fats and Fatty Oils," *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 2012, pp. 1–84.
- 164) D. R. Erickson, "Chapter 11 - Neutralization," *Practical Handbook of Soybean Processing and Utilization*, 1995, pp. 184–202.
- 165) Hájek, Martin, Aleš Vávra, Héctor De Paz Carmona, and Jaroslav Kocík. "The Catalysed Transformation of Vegetable Oils or Animal Fats to Biofuels and Bio-lubricants: A Review." *Catalysts* 11, no. 9 (2021): 1118.
- 166) Bezergianni, S. "Catalytic Hydroprocessing of Liquid Biomass for Biofuels Production"; *INTECH Open*: London, UK, 2013.
- 167) Bezergianni, S.; Dimitriadis, A.; Kikhtyanin, O.; Kubicka, D. "Refinery co-processing of renewable feeds." *Prog. Energy Combust. Sci.* 2018, 68, 29–64.

- 168) Cardenas, J.; Orjuela, A.; Sanchez, D.L.; Narvaez, P.C.; Katryniok, B.; Clark, J. "Pre-treatment of used cooking oils for the production of green chemicals: A review." *J. Clean. Prod.* **2021**, 289, 125129.
- 169) Bezergianni, S.; Dimitriadis, A.; Meletidis, G. "Effectiveness of CoMo and NiMo catalysts on co-hydroprocessing of heavy atmospheric gas oil-waste cooking oil mixtures." *Fuel* 2014, 125, 129–136.
- 170) Vonortas, A.; Kubicka, D.; Papayannakos, "N. Catalytic co-hydroprocessing of gasoil-palm oil/AVO mixtures over a NiMo/gamma- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst." *Fuel* 2014, 116, 49–55.
- 171) El-Sawy, M.S.; Hanafi, S.A.; Ashour, F.; Aboul-Fotouh, T.M. "Co-hydroprocessing and hydrocracking of alternative feed mixture (vacuum gas oil/waste lubricating oil/waste cooking oil) with the aim of producing high quality fuels." *Fuel* 2020, 269, 117437.
- 172) Monte, Daniel Martínez Del, Pedro L. Cruz, and Javier Dufour. "SAF Production from Cameline Oil Hydrotreatment: A Technoeconomic Assessment of Alternative Process Configurations." *Fuel (Guildford)* 324 (2022): 124602.
- 173) Pearce B. "An almost full recovery of air travel in prospect". *COVID-19*. 2021.
- 174) ICAO. "ICAO Environmental Report aviation and climate change". *Environ Rep.* 2016:205–7.
- 175) IATA. "Tourism economics air passenger forecasts". 2021.
- 176) Sabino L, Luis V. "Zeolites as Potential Structures in Obtaining Jet Fuel Through the Fischer - Tropsch Synthesis". *Zeolites - Useful Miner* 2016:167–86.
- 177) Zschocke A, Scheuermann S. "High Biofuel Blends in Aviation (HBBA)". 2012.
- 178) Deane, Paul, Brian Ó. Gallachóir, and Richard O. Shea. "Chapter 12 - Biofuels for Aviation: Policy Goals and Costs." *In Europe's Energy Transition*, 79-88. Elsevier, 2017.
- 179) Prussi, M., A. O'Connell, and L. Lonza. "Analysis of Current Aviation Biofuel Technical Production Potential in EU28." *Biomass & Bioenergy* 130 (2019): 105371.

- 180) Martínez Del Monte, D., A.J. Vizcaíno, J. Dufour, and C. Martos. "Effect of K, Co and Mo Addition in Fe-based Catalysts for Aviation Biofuels Production by Fischer-Tropsch Synthesis." *Fuel Processing Technology* 194 (2019): 106102.
- 181) Martínez Del Monte, Daniel, Arturo J. Vizcaíno, Javier Dufour, and Carmen Martos. "Potential Pathways for Syngas Transformation towards Kerosene Range Hydrocarbons in a Dual Fischer-Tropsch-zeolite Bed." *International Journal of Energy Research* 46, no. 4 (2022): 5280-287.
- 182) García-Sánchez, Miriam, Mauricio Sales-Cruz, Teresa López-Arenas, Tomás Viveros-García, and Eduardo S. Pérez-Cisneros. "An Intensified Reactive Separation Process for Bio-jet Diesel Production." *Processes* 7, no. 10 (2019): 655.
- 183) Araújo, Pedro H. M, Ary S Maia, Angela M. T. M Cordeiro, Amanda D Gondim, and Nataly A Santos. "Catalytic Deoxygenation of the Oil and Biodiesel of Licuri (*Syagrus Coronata*) To Obtain N-Alkanes with Chains in the Range of Biojet Fuels." *ACS Omega* 4, no. 14 (2019): 15849-5855.
- 184) Sotelo-Boyás, Rogelio. "Hydroconversion of Triglycerides into Green Liquid Fuels." *IntechOpen*, 2012.
- 185) Corsia. "Corsia Eligible Fuels-Life Cycle Assessment Methodology". *Corsia supporting document*, 2019.
- 186) Bacenetti, Jacopo, Andrea Restuccia, Gianpaolo Schillaci, and Sabina Failla. "Biodiesel Production from Unconventional Oilseed Crops (*Linum Usitatissimum* L. and *Camelina Sativa* L.) in Mediterranean Conditions: Environmental Sustainability Assessment." *Renewable Energy* 112 (2017): 444-56.
- 187) Ghilvacs, Madalina, Razvan Carlanescu, Maria Paraschiv, and Malina Prisecaru. "Analysis of Energy Potential of Biofuels Obtained from *Camelina Sativa*." *E3S Web of Conferences* 180 (2020): 2005.
- 188) Günç Ergönül P, Aksoylu Özbek Z. "Cold pressed camelina (*Camelina sativa* L.) seed oil". *Cold Press Oils, Elsevier* 2020:255–66.

- 189) Chu PL, Vanderghem C, MacLean HL, Saville BA. "Process modeling of hydrodeoxygenation to produce renewable jet fuel and other hydrocarbon fuels". *Fuel* 2017; 196:298–305.
- 190) NREL. "Production of Gasoline and Diesel from Biomass via Fast Pyrolysis, Hydrotreating and Hydrocracking: A Design Case", 2009.
- 191) Shilov VA, Rogozhnikov VN, Ruban NV, Potemkin DI, Simonov PA, Shashkov MV, et al. "Biodiesel and hydrodeoxygenated biodiesel autothermal reforming over Rh-containing structured catalyst". *Catal Today* 2021; 379:42–9.
- 192) Shiva Kumar S, Himabindu V. "Hydrogen production by PEM water electrolysis – A review". *Mater Sci Energy Technol* 2019; 2:442–54.
- 193) Yu M, Wang K, Vredenburg H. "Insights into low-carbon hydrogen production methods: Green, blue and aqua hydrogen". *Int J Hydrogen Energy* 2021;46: 21261–73.
- 194) Khan MU, Ahring B, Garcia-Perez T, Garcia-Perez M. "Valorization of municipal solid waste in biorefineries for the creation of a circular economy". *Curr Dev Biotechnol Bioeng*, Elsevier 2020:323–47.
- 195) He, Xuezhong. "Techno-economic Feasibility Analysis on Carbon Membranes for Hydrogen Purification." *Separation and Purification Technology* 186 (2017): 117-24.
- 196) Zhang B, Wang L, Li R. "Bioconversion and Chemical Conversion of Biogas for Fuel Production". *Adv Bioprocess Altern Fuels, Biobased Chem Bioprod*, Elsevier 2019.
- 197) "Universidad de La Laguna - CAS – Central Authentication Service". Universidad de La Laguna - CAS – Central Authentication Service. Consultado el 17 de enero de 2023. [https://www-scopus-com.accedys2.bbtk.ull.es/term/analyzer.uri?sort=plf-f&src=s&sid=0fbe497fd9bf2c70ec237dd0d3373847&sot=a&sdt=a&sl=110&s=TITLE-ABS-KEY\("biofuels"+OR+"advanced+biofuels"+OR+"biofuel+generation"\)+AND+PUBYEAR+%3E+2001+AND+PUBYEAR+%3C+2023&origin=resultslist&count=10&analyzeResults=Analyze+results](https://www-scopus-com.accedys2.bbtk.ull.es/term/analyzer.uri?sort=plf-f&src=s&sid=0fbe497fd9bf2c70ec237dd0d3373847&sot=a&sdt=a&sl=110&s=TITLE-ABS-KEY().

198) Valencia Ochoa, Guillermo Eliecer, Jesús David Acosta Rodríguez y José Adolfo Cabrera César. "Análisis Bibliométrico de las tendencias de investigación y estudio sobre combustibles alternativos de 2007 a 2017". *Revista Espacios | HOME*, 15 de febrero de 2018.

