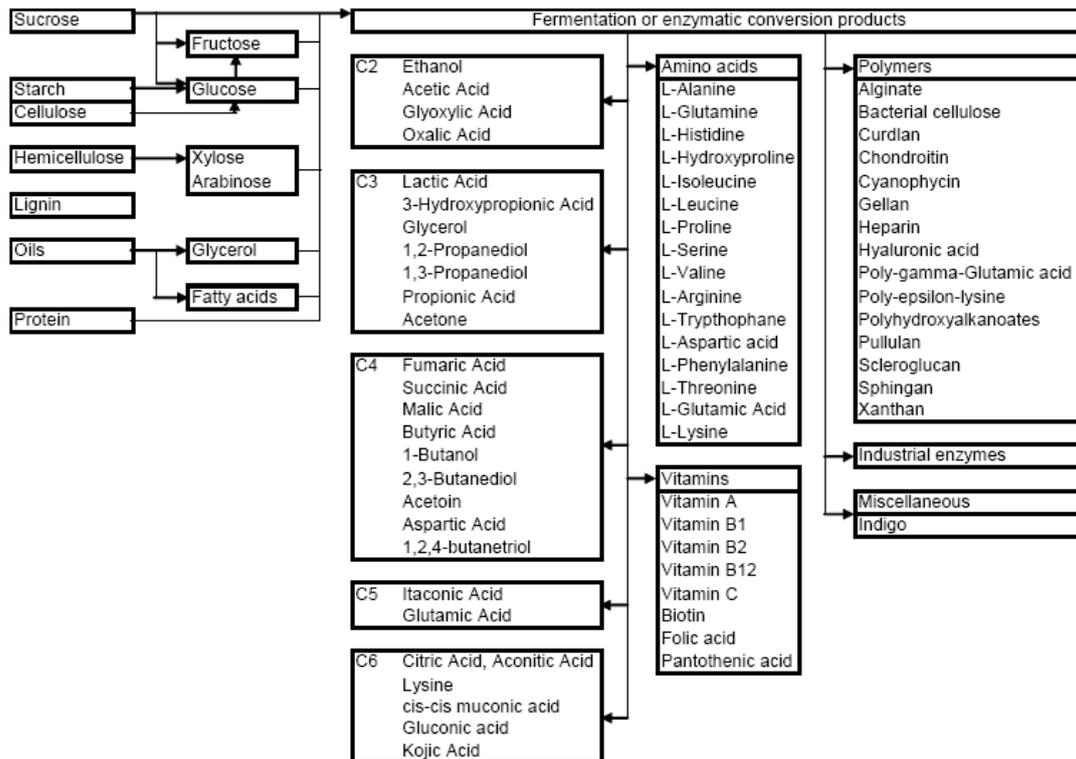


---

## **2. PRODUCTOS DERIVADOS DE LA BIOMASA**

---

Tal y como se ha descrito, para que una biorrefinería sea considerada una industria competente y autosuficiente es necesario aumentar su rentabilidad, y este propósito se puede conseguir con la creación de líneas de producción que den lugar a derivados de biomasa de alto valor añadido. En este capítulo se van a describir los principales bioproductos que se pueden obtener en una biorrefinería a partir de biomasa lignocelulósica (Fig. 2.1)



**Figura 2.1.** Listado de productos químicos que pueden ser obtenidos de biomasa lignocelulósica mediante procesos biotecnológicos.

Los productos citados en la figura 2.1 han sido elegidos tras la aplicación de criterios de selección como grupos funcionales, existencia de un mercado competitivo y la complejidad de la ruta a seguir para su síntesis. Bajo este estudio se van a identificar los derivados que presenten mejor viabilidad para diseñar su proceso de producción.

Por una parte se clasifican los derivados de hemicelulosa y celulosa según el número de átomos de carbono; y por otra los derivados de lignina. Se han excluido de este análisis aminoácidos, vitaminas, enzimas y polímeros.

## 2.1 Derivados C2 de celulosa y hemicelulosa [12]

### 2.1.1 Etanol

Hoy día el etanol es una de las plataformas químicas más importantes debido a su elevada producción mediante fermentación a partir de biomasa. En 2003, la producción mundial de etanol fue aproximadamente 31,5 millones de toneladas. En la actualidad menos del 10% es obtenido por síntesis química a partir de recursos fósiles, mientras que más del 90% deriva de la fermentación, utilizando biomasa como materia prima.

El productor mundial con más relevancia, Archer Daniel Midlands (EE.UU.) tiene una capacidad de producción de 3,4 millones l (2001), que corresponde aproximadamente al 10% del etanol mundial. Los principales productores de etanol sintético son muy pocos, en su mayoría empresas multinacionales, como Sasol (Sudáfrica, Alemania), SADAF (Arabia Saudí), BP (Reino Unido) y Equistar (EE.UU.).

El estado del arte del etanol obtenido por biotecnología se basa en la fermentación de azúcares con levadura y la purificación del sustrato resultante por destilación.

En 2003, el 61% de la producción fue a partir de cultivos de azúcar (cultivos de remolacha azucarera, caña de azúcar) o almidón (granos, especialmente el maíz o el maíz es la materia prima dominante). Las materias primas representan alrededor del 70 a 80% de los costes globales y por tanto determinan crucialmente la rentabilidad de la producción de etanol. Esta línea de obtención de etanol se ha mejorado gradualmente en las últimas décadas gracias a la optimización de todo el proceso y hoy día puede ser considerada como una tecnología madura. El progreso en los últimos años se ha traducido en un alto rendimiento de etanol (99%) (para obtener una producción comercialmente viable deben alcanzarse rendimientos del 90-95% durante la fermentación)

Aunque la producción de etanol vía fermentación es tecnológicamente madura, existen todavía posibilidades de reducir aún más los costes de producción. El potencial de reducción de estos costes viene dado por :

- ✓ Aplicación de una tecnología de proceso moderna, automatización y regulación de producción,
- ✓ Mejorar el balance de energía mediante la optimización de la eficiencia energética en todas las etapas, especialmente en la elaboración secundaria,
- ✓ Mayor utilización de los subproductos, conversión a productos de mayor valor,
- ✓ El uso de sustratos lignocelulósicos como materia prima más barata que el azúcar y el almidón,
- ✓ El aumento de la producción de etanol mediante la reducción de la formación de los subproductos de glicerina y succinato,
- ✓ Prevención de la contaminación del proceso de producción,
- ✓ Reducir el número de pasos del proceso,

- ✓ La diversificación de sustrato para permitir la fermentación de etanol durante todo el año.

Un elemento clave de la investigación internacional en los últimos años se dirigió a la utilización de sustratos lignocelulósicos. Esta estrategia aborda:

- ✓ Hidrólisis completa y eficiente de la materia prima lignocelulósica en azúcares fermentables sin la formación de sustancias inhibidoras.
- ✓ La conversión completa de todos los azúcares fermentables en etanol en una sola etapa.

Se están realizando investigaciones para encontrar soluciones a todos estos problemas, sin embargo un desafío adicional será el de integrar todas las soluciones parciales en un proceso global.

Hoy día son varias las plantas de bioetanol que están en funcionamiento a gran escala. Por ejemplo, desde 2003, China ubica a la mayor planta de combustible de etanol del mundo. Jilin Tianhe Ethanol Distillery tiene una capacidad inicial de 600.000 toneladas al año.

## **Aplicaciones del etanol**

Hay tres usos principales para el etanol:

- ✓ En la industria alimentaria (10%) como ingrediente de bebidas alcohólicas, desinfectante y agente conservante,
- ✓ En el sector químico-técnico (21%) como disolvente y como componente básico para químicos de síntesis y
- ✓ Como combustible y aditivo para el combustible (69%)

El desarrollo del mercado mundial de etanol depende en gran medida de su utilización como combustible o aditivo para combustible. Este sector es el más importante debido a su crecimiento impulsado por:

- ✓ La aplicación de los programas de biocombustibles y la expansión de las capacidades de producción como resultado del creciente apoyo político para el bioetanol.
- ✓ La política agrícola (uso de excedentes agrícolas, el desarrollo de las zonas rurales), política climática y energética.

Teniendo en cuenta las medidas aplicadas y anunciadas para aumentar el uso del etanol como combustible, y suponiendo que se llevara a cabo según lo previsto, su uso como combustible podría aumentar a 43 mil millones (MM) de litros en 2006 y 65 MM de litros en 2012. Este aumento de la producción irá seguido de una amplia expansión geográfica (en 2003 13 países utilizan etanol como combustible o aditivo. Como aditivo de combustible, el etanol compite con metanol, metil-ter-butylether (MTBE) y con etil-terc-butylether (ETBE). El ETBE es sintetizado químicamente a partir de etanol (47%) e isobuten (53%).

El desarrollo futuro del mercado mundial de etanol como combustible es principalmente una decisión política a causa de que los costes de producción de etanol son más altos que para una cantidad equivalente de los combustibles fósiles. Por lo tanto, importantes incentivos

económicos (por ejemplo, exenciones de impuestos, apoyo de inversiones, préstamos baratos) son necesarios para producir etanol comercialmente viable.

**Tabla 2.1** Principales usos del etanol (Falbe, Regnitz 1989; Schmitz 2003; Weissermel, Arpe 1998; Wheals et al. 1999, Berg 2004)

Uso Etanol	MM Litros	% Producción mundial	Descripción y tendencias de mercado
Bebida	4	10	Componente de bebidas alcohólicas para el consumo humano; Sólo el etanol derivado de la fermentación; La demanda de bebidas destiladas en la mayoría de los países desarrollados se ha estancado debido a razones saludables
Uso industrial	8	21	El uso industrial más importante es el uso como disolvente (por ejemplo, para grasa, aceite, resinas, barnices, productos farmacéuticos, adhesivos), como desinfectante, agente conservante y una base para la síntesis química; Posee una interesante tasa de crecimiento de mercado del etanol sintético, la competencia con bioetanol depende en gran medida sobre los precios de materias primas (etileno vs melaza / grano);
Fuel	28	69	Uso como aditivo para el combustible (agente antidetonante) en las mezclas con gasolina (mezclas de 5 a 30%) o diesel . Compite como aditivo para el combustible con metanol, metil-ter-butylether (MTBE) y etil-terc-butylether (ETBE). Se usa en 13 países como aditivo de combustible (2003); Principalmente mediante fermentación;
Total	40	100	

### 2.1.2 Acido acético

La producción anual de ácido acético es superior a  $7 \cdot 10^6$  t/a. La mayor parte es sintetizado por carbonilación de metanol sólo 190.000 t corresponden al obtenido por fermentación con microorganismos, y se utilizan con fines alimentarios, por ejemplo el vinagre, solución acuosa que contiene aproximadamente 4-12% de ácido acético. En principio el etanol

y la sacarosa eran la principal materia prima para la producción microbiana de ácido acético, pero la biomasa también está siendo usada en los últimos años. La concentración de ácido acético en solución está limitada por la capacidad de las bacterias para sobrevivir en soluciones a pH bajo. En consecuencia, la investigación se centra en mejorar la tolerancia de las cepas y así lograr una mayor producción de ácido acético.

## Aplicaciones del ácido acético

Los principales usos del ácido acético son la fabricación de acetato de vinilo y la producción de ácido tereftálico purificado donde el acético se utiliza como disolvente.

**Tabla 2.2** Derivados del ácido acético

Derivado	Producción mundial (t/a)	Ruta	Usos principales
Anhídrico acético	$1-2 \times 10^6$	a) Proceso de cetona b) Carbonilación del acetato de metilo (Proceso Halcon)	Se utiliza principalmente como agente de acetilación y deshidratante, por ejemplo, para la producción de ésteres de acetato de alcoholes
Acetato de vinilo	$4,1 \times 10^6$	Reacción del etileno con ácido acético y el oxígeno en la fase gaseosa sobre catalizadores heterogéneos	El acetato de vinilo se utiliza principalmente para la producción de polímeros y copolímeros, por ejemplo, acetato de polivinilo, alcohol polivinílico, copolímero de acetato, etileno-vinilo resinas de alcohol
Etilacetato	$1 \times 10^6$	Esterificación de etanol y ácido acético	Solvente
Acido Peracético	18.000	La reacción del ácido acético (o ácido acético anhídrido, cloruro de ácido acético) con peróxido de hidrógeno	Producción de epóxidos

## 2.2 Derivados C3 de celulosa y hemicelulosa [12]

### 2.2.1. Ácido láctico

El ácido láctico, es el ácido hidroxicarboxílico más simple con un átomo de carbono asimétrico. La producción mundial de ácido láctico aumentó desde 120.000 a 150.000 t en 2002. Parte de esta cantidad, cerca de 70.000 t se destinan a la producción de derivados como sales y ésteres. Los principales productores se sitúan entre Europa y EE.UU

tales como Purac (Brasil, Países Bajos y España), NatureWorks LLC (EE.UU.), Archer Daniels Midland Company (EE.UU.), PGLA-1 (EE.UU.) y Galáctica (Bélgica).

Casi toda la producción mundial de ácido láctico es por fermentación. Actualmente también se utiliza la vía de síntesis (reacción del acetaldehído con cianuro de hidrógeno seguida de la hidrólisis de lactonitrilo) para producir ácido láctico racémico. La producción vía fermentación ha despertado mayor interés debido a los bajos costes de producción, la pureza del ácido láctico resultante, y la creciente demanda en el mercado de base biológica.

Existen dos tipos diferentes de fermentación del ácido láctico: homoláctica (basada en la producción de ácido láctico puro o racémico) y heteroláctica (además de este ácido también se obtiene ácido acético, etanol, ácido fórmico y dióxido de carbono). La elección del organismo de producción determina si la fermentación será de un tipo u otro.

La mayor concentración de ácido láctico lograda es de 771g/l mediante extracción continua durante la fermentación.

Para conseguir buenos rendimientos en este proceso hay que tener en cuenta una serie de factores críticos:

- ✓ Uso de una adecuada cepa de producción (bacterias homo- y heterofermentativas). Estos microorganismos (termófilas) son de gran interés por las siguientes razones: altas tasas de producción, aumento de la solubilidad del lactato de calcio, y un menor riesgo de contaminación.
- ✓ Fuente de carbono. Por lo general, los hidrolizados de glucosa, la sacarosa o almidón son los más usados. Aunque también se están utilizando a escala piloto otras fuentes como sustratos lignocelulósicos.
- ✓ Nutrientes. Las bacterias citadas anteriormente por lo general requieren nutrientes complejos (peptonas, extractos de levadura, vitaminas).
- ✓ El reciclado y la inmovilización de la célula. A fin de lograr una mayor densidad de células y por lo tanto una mayor productividad.
- ✓ El pH. Este factor es particularmente importante y debe mantenerse entre 5,5 y 6,5 usando agentes neutralizantes. Durante la recuperación de ácido láctico se generan grandes cantidades de subproductos tales como calcio, sodio o sulfato de amonio que pueden ser usados como fertilizantes. Con el fin de reducir la generación de estos subproductos se están desarrollando fermentaciones en condiciones más ácidas.

### **Aplicaciones del ácido láctico**

Las aplicaciones más importantes del ácido láctico y sus derivados (sales y ésteres) son en el sector alimentario (97.000 t, 48%), seguido por su uso industrial (79.000 t, 39%) y productos farmacéuticos y de cuidado personal (26.000t, 13%). Debido al crecimiento del mercado en el sector de las aplicaciones industriales se espera que resulte en primer lugar para la fabricación de polímeros biodegradables (PLA) y disolventes de lactato.

**Tabla 2.3** Derivados del ácido láctico

Derivado	Producción mundial (t/a)	Ruta	Usos principales
Acido poliláctico	140.000	Polimerización a Ácido poliláctico; Esterificación de láctido con alcoholes	Aplicaciones: alimentos y envases de alimentos, películas, botellas y fibras. Drivers: con base en materias primas renovables
Lactato, ésteres	5.000	Esterificación de ácido láctico con alcoholes mediante un proceso batch o continuo; rendimiento final del 95%;	"Green solvente" para microelectrónica, Mercado: pasar de aromáticos y hidrocarburos alifáticos de hidrocarburo a disolventes que contengan oxígeno, porque tienen mejores propiedades de disolución; la demanda de Este tipo de solventes tienen gran potencial de mercado a medida que disminuyen los costos
Acetaldehido, ácido acrílico	$2 \times 10^6$	Descarboxilación a) Síntesis química a partir de recursos fósiles b) Deshidratación	Potencial para sustituir compuestos de base fósil con adición de ácido acrílico por otros de base biológica (Por ejemplo, acrilatos, poliácridatos, la acrilamida)
Acido propiónico	130.000	Reducción del ácido láctico	
Acido oxálico	124.000	Oxidación, Descarboxilación	
1,2-propanodiol	$9 \times 10^5$	a) Esterificación del ácido láctico seguido de hidrogenación b) Producción de azúcares por fermentación	Producto intermedio importante para la producción de óxido de propileno; que se utiliza en la fabricación de resinas de poliéster insaturado (45% de propileno glicol), de polieterpolioles y poliuretanos ;uso como descongelante y anticongelante automotriz

### 2.2.2. Glicerol

El glicerol, conocido como glicerina, es el triol más simple. Se puede encontrar en todas las grasas y aceites naturales como ésteres grasos. Existen varias rutas para su producción:

- ✓ Glicerol sintético a partir del propileno. El propileno se convierte en glicerol en las etapas intermedias en la obtención de alilo y epiclorhidrina. Aproximadamente el 10% de la producción mundial de glicerol es sintético, con una tendencia decreciente.

- ✓ Glicerol como subproducto de la división de las grasas y aceites (la conversión de grasas y aceites a ácidos grasos o ésteres metílicos). Este tipo de glicerol se conoce como glicerol natural, en contraste con la glicerina sintética a partir del propileno. Para la fabricación de los ácidos grasos a escala comercial, sólo las grasas disponibles en grandes cantidades se utilizan como materia prima. Las grasas son ésteres de ácidos grasos de glicerol y se conocen también como triglicéridos. El glicerol se obtiene mediante reacciones en las que se rompen las cadenas de glicéridos. Los agentes de división más importante son el agua (hidrólisis), metanol (metanólisis), sosa cáustica (saponificación), y aminas (aminólisis). Debido a inconvenientes en la posterior purificación de la glicerina, la saponificación y aminólisis no son de importancia comercial. El bio-glicerol hoy en día es obtenido principalmente por fraccionamiento a alta presión y por transesterificación. En el primer proceso el agua a alta presión y la grasa son alimentados en reactores continuos entre 2 - 6 MPa y 220 a 260 ° C, dando lugar a una aprox. 15% de solución de glicerol en agua, conocida como agua dulce. Este es el glicerol comercializado al 88% obtenido por hidrólisis (glicerol crudo). Por medio de transesterificación, los aceites y las grasas se convierten en ésteres metílicos a baja presión siendo el contenido en sales entre 2 - 5%. El glicerol por esta vía se obtiene directamente en una concentración de aprox. 90 a 92%. La economía de los procesos oleoquímicos está en gran medida determinada por el coste de la glicerina, un subproducto inevitable de la conversión de grasas y aceites naturales a derivados. En particular, la producción de éster metílico de colza (RME) es una de las tecnologías que más procesa. Se considera aproximadamente el 10% de la producción de biodiesel (aprox. 1,3 millones de toneladas producidos en Europa en 2003 y aprox. 3,4 millones de toneladas en 2005). En consecuencia, el precio del glicerol se ha reducido de 1450 \$/t hasta menos de 1000 \$/t. Esto hace cada vez más atractivo el glicerol como materia prima de químicos de síntesis.
- ✓ Fraccionamiento enzimático de grasas y aceites con lipasas. Esta vía no es muy importante desde el punto de vista industrial, sólo se utiliza para productos especializados.
- ✓ La fermentación de azúcar. Tampoco destaca mucho la producción de glicerol por fermentación de azúcares debido a la baja cantidad obtenida, entre otras razones. Se puede decir que esta tecnología está en vías de desarrollo.
- ✓ Hidrogenación de hidratos de carbono. La hidrogenación de polialcoholes naturales como la celulosa, almidón o azúcar produce mezclas de glicerol y glicoles, que pueden ser separados por destilación. Los catalizadores utilizados son níquel, cobre, cobalto, cromo y tungsteno, así como los óxidos de algunos de los lantánidos (reacciones a alta temperatura).

La producción total se estima en aprox. 750 000 t/año (1998), alrededor del 90% obtenido por tratamiento de los aceites o grasas naturales y un 10% -con tendencia decreciente- se sintetiza a partir del propileno. Una cantidad cada vez mayor se obtiene como de RME, aprox. 10%.

### Aplicaciones del glicerol

Como se ha citado, la economía de este tipo de procesos depende en gran medida del coste del glicerol por ello existe la necesidad de nuevos usos de alto valor de la glicerina para hacer esta tecnología económicamente atractiva. Los posibles usos son:

- ✓ Mono-, di-, y triésteres de ácidos inorgánicos y orgánicos. Dependiendo de las condiciones de reacción y el grado de esterificación, estos pueden ser mono-, di-, o triglicéridos. Los más importantes son los obtenidos a partir de nítrico, acético y ácidos grasos.
- ✓ Oxidaciones. El glicerol se oxida fácilmente: los átomos de carbono terminal se oxidan a aldehído o grupos carboxilo y el átomo de carbono central a un grupo carbonilo.
- ✓ Cíclicos 1,2- o 1,3-acetales o cetales, formados por reacción con aldehídos o cetonas, respectivamente.
- ✓ Polioxialquilenos, formados por alcoxilación de glicerol, etileno u óxido de propileno en medio alcalino.
- ✓ Poligliceroles. A 180 °C, el glicerol alcalino comienza a deshidratarse formando poligliceroles. Sin embargo, el proceso es difícil de controlar. Otra opción es la reacción de glicerol y epiclorhidrina con posterior hidrólisis alcalina. Como posibles aplicaciones de poligliceroles destaca su uso como surfactantes no iónicos, también como emulsionantes en alimentos, cosméticos.
- ✓ Acroleína. Mediante hidrólisis catalítica del glicerol.
- ✓ 1,3-propanodiol. La conversión a 1,3-propanodiol, ya sea química o biológica (fermentación).
- ✓ 1,2-propanodiol. Se están realizando investigaciones para convertir glicerol a glicol de propileno por hidrogenólisis.
- ✓ Epiclorhidrina. La epiclorhidrina puede obtenerse a partir de glicerol y ácido clorhídrico que reacciona a dicloropropanol, seguido de una deshidrocloración a epiclorhidrina. Todo el proceso está marcado por un bajo consumo de cloro y agua, por lo tanto la reducción de efluentes clorados. Este proceso fue desarrollado por Solvay y se denomina proceso de Epicerol. La capacidad esperada para tal tecnología es de 10.000 t/año. El glicerol usado como materia prima procede de la producción de biodiesel a partir de aceite de colza. La epiclorhidrina se utiliza principalmente para la producción de resinas epoxi, refuerzos de papel y depuración de agua.
- ✓ Sustrato para procesos fermentativos. Si el glicerol está disponible a bajo costo, por ejemplo, como subproducto de la producción de RME (éster metílico de colza), puede ser económicamente atractivo para usarlo como sustrato para algunos procesos de

fermentación, en lugar de carbohidratos. Sin embargo, el efecto de sustancias inhibitoras contenidas en algunas fracciones de glicerol deben ser superadas.

- ✓ GTBE (glicerol terbutil éter). En analogía con MTBE, GTBE podría ser utilizado como aditivo oxigenante para combustibles diesel.
- ✓ Espesamiento de esta etapa, cloración intermedia seguida

## 2.3 Derivados C4 de celulosa y hemicelulosa [12]

### 2.3.1. Acido succínico

Se trata de un ácido dicarboxílico saturado ( $\text{HOOC-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ). Es un producto químico de bajo volumen, se produce en cantidades de 16.000 t/año aprox. Un gran número de síntesis químicas están disponibles para la fabricación de ácido succínico. Por lo general, se obtiene por hidrogenación catalítica de ácido maleico. El ácido succínico también se puede obtener por fermentación de carbohidratos en medio ácido. Además de este ácido se forma etanol, ácido láctico, ácido acético y ácido fórmico, la cantidad y concentración dependen del organismo usado y las condiciones de cultivo. En la actualidad, existen dos enfoques para llevar a cabo una producción fermentativa madura:

- ✓ Optimización de excelentes microorganismos productores naturales de ácido succínico. Por ejemplo, *Anaerobiospirillum succiniproducens* y *succinogenes Actinobacillus*.
- ✓ Uso de *Escherichia coli* como organismo productor. En contraste con los anteriores que emplean sólo una vía importante para la producción de ácido succínico.
- ✓ Un desafío clave es la reducción de los costes de producción (vía fermentación) con el fin de ser competitivos con la producción de ácido a partir del ácido maleico. Según el DOE (*Department of Energy*), los costes de producción han disminuido de 2 US-\$ / libra en 1992 a 0,5 US-\$ / libra en 2003, pero tienen que ser aún más reducidas, por debajo de 0,25 \$/libra. (1 pound = (1 / 2.2046226) kg; corresponds to 4.4 US\$/kg in 1992; 1.1 US-\$/kg in 2003). Algunos de los objetivos son:
  - ✓ El aumento de la productividad actual de 1 a 2 g/l/h hasta aprox. 2,5 g/l/h. Además, la producción de co-productos (alcoholes, ácidos) deben reducirse. Estos objetivos se deben a mejoras metabólicas.
  - ✓ Aumento del rendimiento y los títulos finales. Mientras que los rendimientos logrados están cerca del máximo teórico (95%), los títulos finales deben mejorarse para reducir los costes correspondientes a las etapas de separación y concentración.
  - ✓ La fermentación del sustrato. Un buen cultivo de cepas, requiere complejos y costosos aditivos. Por ello es necesario desarrollar medios de bajo costo sin estos componentes, y que hagan uso de hidratos de carbono más económicos, como los hidrolizados de lignocelulosa. Esto requiere la adaptación de las cepas de producción ya que son inhibidas por tales hidrolizados.
  - ✓ Optimización del proceso de recuperación. En la actualidad, la producción fermentativa

de ácido succínico requiere neutralización para convertir succinato de sodio en ácido libre necesario. Un ácido tolerante a la producción de cepas podría ser una opción para evitar la necesidad de neutralización.

- ✓ Optimización en la integración de sistemas y su escalado

### Aplicaciones del ácido succínico

El comportamiento químico del ácido succínico está determinado principalmente por sus dos grupos carboxilo. Las siguientes reacciones y sus derivados se consideran las aplicaciones más importantes:

- ✓ La reducción del ácido succínico al 1,4-butanodiol
- ✓ Aminación reductora de ácido succínico a pirrolidinonas,
- ✓ Polimerización de ácido succínico con dioles (uso como elemento de poliéster, por ejemplo, succinato de polibutileno (PBS))
- ✓ Uso de las sales derivadas del succínico como refrigerantes o compuestos de deshielo,
- ✓ Ésteres, por ejemplo, dietilsuccinato, como aditivo para el combustible.
- ✓ Polimerización con aminas para formar poliamidas,

En resumen, la demanda futura de ácido succínico es sensible al precio. La expansión del mercado se prevé que provienen de tres áreas:

- Como nuevos polímeros intermedios,
- En la fabricación de butanodiol, tetrahidrofurano
- Como un reemplazo análogo para el anhídrido maleico.

En estas funciones se observa que el ácido succínico puede considerarse un buen candidato para crear “green platform” siempre que los costes de producción se puedan bajar por lo menos a 0,55 \$ / kg.

### 2.3.2. Ácido fumárico

Este ácido se produce a escala industrial a partir de ácido maleico que se convierte casi cuantitativamente por isomerización térmica o catalítica en ácido fumárico, y se recupera por filtración. *Thiourea* es el catalizador más comúnmente utilizado en la práctica. La producción mundial de el ácido fumárico es de aprox. 13.000 t/a.

Hoy día se están desarrollando procesos fermentativos usando como materia prima carbohidratos (principalmente glucosa, melaza) con hongos (como *Aspergillus*). Para una elevada obtención de ácido fumárico es necesario el cultivo de los hongos bajo unas condiciones críticas como: baja proporción N/C, gran aireación y en presencia de un agente de neutralización por ejemplo,  $\text{CaCO}_3$ .

También se están investigando procesos que utilizan como sustrato ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos como fuentes de carbono con el fin de aumentar la tasa de producción. Además de la biosíntesis del ácido fumárico a través del ciclo del ácido tricarbóxico, existe otra vía en la que se convierte piruvato a fumarato gracias a la combinación enzimática de piruvato-

carboxilasa, malato-deshidrogenasa y fumarasa, dando lugar a elevados rendimientos molares a fumarato.

Los esfuerzos para mejorar la producción a fumarato se centra en la ingeniería de procesos, por ejemplo diferentes fuentes de carbono, tasas de aireación, retirada del producto. Pero todavía no se han identificado rutas metabólicas de interés. Las desventajas son bajas tasas de producción y bajos rendimientos, la presencia de otros ácidos orgánicos como subproductos de la fermentación (por ejemplo, ácido succínico, ácido málico, ácido cetoglutámico), y, en caso que se utilice  $\text{CaCO}_3$  como agente neutralizante, la formación de yeso que tiene que ser eliminado.

Las rutas biotecnológicas para la producción de ácido fumárico tendrán que competir con bioprocesos para la producción de succínico y de ácido aspártico.

### Aplicaciones del ácido fumárico

La producción mundial de ácido fumárico es de aprox. 13.000 t / año. Se utiliza directamente como acidulante en alimentos e ingredientes de bebidas. El ácido fumárico (Fumaril) y hierro (II) fumarato se utilizan como aditivos especiales para la alimentación animal. Sin embargo el principal uso de este ácido es como componente ácido no saturado para la fabricación de resinas de poliéster insaturado.

### 2.3.3. Ácido aspártico

El ácido L-aspártico puede ser fabricado por cuatro rutas diferentes, siendo la preferida la vía enzimática para su producción industrial:

- ✓ Síntesis química a través de aminación de ácido fumárico con amoniaco
- ✓ Extracción de hidrolizados de proteínas
- ✓ La fermentación, y
- ✓ Aminación enzimática del ácido fumárico, catalizada por *L-aspartato amonia liasa* (Aspartasa). Esta enzima se emplea en procesos industriales a gran escala.

El ácido L-aspártico se produce en cantidades de 13.000 t / año aprox., su uso principal es la síntesis del edulcorante aspartamo. Para aplicaciones a granel se podrían tener en cuenta dos estrategias:

- Reducción de costes de ácido fumárico, utilizando la vía enzimática establecida para productos a granel.
- El establecimiento de una ruta fermentativa de ácido aspártico a partir de carbohidratos. Actualmente, las rutas de fermentación no son rentables si se compara con la ruta enzimática.

La disponibilidad del ácido aspártico en el mercado abriría la oportunidad de producir:

- ✓ Amino-análogos de productos químicos de alto volumen, como 1,4-butanodiol, tetrahidrofurano y butirólactona. Esto requiere el desarrollo de catalizadores selectivos

que permiten la reducción selectiva del grupo carboxílico en presencia de un grupo amino.

- ✓ Anhídridos por deshidratación selectiva. Esto requiere el desarrollo de adecuadas catalizadores.
- ✓ Polímeros, como el ácido poliaspártico. La polimerización sería análoga a la síntesis de ácido poliglutámico, tratándose este último de un proceso comercial. Además los polímeros procedentes del ácido aspártico podrían ser sustitutos para el ácido poliacrílico y policarboxilatos en aplicaciones tales como detergentes, tratamiento de agua, la corrosión, inhibición y como absorbentes.

## 2.4 Derivados C5 de celulosa y hemicelulosa [12]

### 2.4.1. Xilosa y arabinosa

Las pentosas xilosa y arabinosa son los constituyentes principales de la hemicelulosa. La viabilidad económica de las bio-refinerías también dependerá de la valorización de los pentosanos de hemicelulosas.

Xilosa y arabinosa se pueden obtener a partir de biomasa lignocelulósica mediante un tratamiento termomecánico, hidrólisis ácida, y finalmente un tratamiento enzimático. Un desafío importante es la separación de estas pentosas de los otros azúcares presentes en hidrolizados de lignocelulosa con el fin de obtener una corriente de alimentación libre de estos azúcares a bajo coste.

#### Aplicaciones de xilosa y arabinosa

Los principales derivados de estas pentosas son productos de la fermentación como furfural, xilitol, arabinitol y derivados. Esta es una de las rutas más relevantes junto con las establecidas para la fabricación de ácido levulínico, sorbitol y furfural.

### 2.4.2. Ácido levulínico

El ácido levulínico ( $\text{CH}_3\text{-CO-CH}_2\text{-CH}_2\text{-COOH}$ ) es un habitual componente de hidrolizados de hemicelulosa, está presente en el hidrolizado junto con azúcares disueltos y sus productos de degradación, como furfural, hidroximetilfurfural, ácido acético, ácido fórmico y metanol. Estas sustancias actúan a menudo como sustancias inhibitoras para las conversiones fermentativas. Se han descrito varias rutas a partir de biomasa:

- ✓ Industrialmente, el ácido levulínico se produce a partir de polímeros tales como celulosa o almidón a través de las hexosas monoméricas. La reacción suele ser catalizada con ácido: durante la conversión enzimática primero se forma D-glucosa y luego se isomeriza enzimáticamente a D-fructosa. D-fructosa se transforma a continuación a hidroximetilfurfural (HMF), sustancia intermedia que reacciona para formar ácido levulínico.

- ✓ Fabricación del ácido levulínico mediante síntesis clásica, basada en el tratamiento de la D-fructosa con ácido clorhídrico.
- ✓ También se puede obtener a partir de xilosa si el tratamiento con ácido es seguido por una etapa de reducción.
- ✓ Producción del ácido levulínico a partir de materias primas petroquímicas: se obtiene por ozonólisis de hidrocarburos insaturados en un sofisticado proceso.

Esta lista de rutas de síntesis muestra que, en principio, el ácido levulínico puede obtenerse a partir de una amplia gama de fuentes de carbohidratos. En la actualidad, este ácido es costoso y posee un mercado relativamente pequeño con una producción de 450 t/año aprox. Los precios oscilan entre 8,8 a 13,2 \$/kg. La conversión de carbohidratos por lo general tiene lugar en un reactor tipo batch al que se alimenta ácido y se mantiene a altas temperaturas y presiones. Los rendimientos varían en torno al 30% pero se pueden alcanzar entre el 50-70% si se aplican mejoras en el proceso.

#### Aplicaciones del ácido levulínico

En principio, el ácido levulínico se podría convertir en numerosos derivados siempre y cuando esto sea a bajo coste. Este ácido reacciona dando lugar tanto a una cetona como un ácido carboxílico. Sin embargo, aunque permite la síntesis de una gran familia de derivados, queda por evaluar si este potencial puede realizarse a mayor escala. Esto requiere la optimización su producción (un mayor rendimiento, una mayor selectividad en la deshidratación de hidratos de carbono y menores costes de producción), así como investigaciones para fomentar el potencial de sus derivados.

**Tabla 2.4** Derivados del ácido levulínico

Derivado	Ruta	Aplicaciones
Metil tetrahidrofurano (MTHF)	Reducción y deshidratación	Posee propiedades químicas similares al tetrahidrofurano; Usado como reactivo para la producción de químicos como 2- metil pirrolidina y N-2-metilpirrolidinas.
Levulinato de ésteres	Esterificación	Puede ser usado como fuel oxigenado

Angelica lactona	Eliminación de agua por calentamiento prolongado del ácido levulínico	Producto intermedio
Valero-lactona	Hidrogenación catalítica del ácido levulínico a lactonas	Solventes, uso para síntesis de análogos de N-metil pirrolidonas
5-metil-2-pirrodinona	Aminación reducida	Solventes, uso para síntesis de análogos de N-metil pirrolidonas

### 2.4.3. Furfural

Furfural (2-furancarbal, 2-furaldehído, furfuraldehído,  $C_5H_4O_2$ ) es un producto químico de gran importancia ya que es la materia prima para la producción industrial de casi todos los compuestos furanos. Se produce a partir de biomasa en cantidades de entre 200.000 y 300.000 t/a en todo el mundo. La principal materia prima para su producción es biomasa rica en pentosanos, por ejemplo, mazorcas de maíz, cáscaras de avena, las cáscaras de almendra, el casco de la semilla de algodón, madera de abedul, bagazo, las peladuras de girasol, etc. Todos ellos tienen un contenido de pentosanos entre el 25-30% (en seco).

Para la producción industrial de furfural, la materia prima se trata con ácido acuoso a temperatura elevada (inyección de vapor). El pentosán se hidroliza a pentosas, que se deshidratan en furfural recuperado de la fase líquida por "steam stripping". Debido a reacciones no deseadas, especialmente la degradación de pentosas y de polimerización, el mayor rendimiento a furfural es sólo de 55%. Entre los productos no deseados se encuentran los isómeros 5-metil furfural (concentraciones que van desde 0,3 hasta 0,9%) y 2-metil cetona furyl (0,05 a 0,35%), así como varios alcoholes, ácidos orgánicos y aldehídos. La eliminación de estas impurezas de alto punto de ebullición es posible mediante la destilación, pero generalmente se considera demasiado caro, lo que dificulta la pureza del producto final.

Con el fin de ampliar el uso de furfural más allá de sus usos establecidos, es necesaria la optimización del proceso. Se están desarrollando mejoras en el diseño del proceso a escala piloto que conducen a un mayor rendimiento (hasta un 80%) debido a la reducción de reacciones secundarias y la recuperación de producto mejorada.

#### Aplicaciones del furfural

Además de los usos directos de furfural como extractivo y plaguicida, es de gran importancia como materia prima para la producción industrial de casi todos los compuestos furanos. La química de conversión de furfural a sus derivados está bien desarrollada y proporciona muchos productos industriales versátiles mediante simples operaciones sencillas. Una visión general de

los derivados de furfural figura en la tabla 2.5.

**Tabla 2.5** Derivados del furfural

Derivado	Producción mundial (t/a)	Ruta	Aplicaciones
Alcohol furfuril	120.000-180.000	Hidrogenación del furfural	Resinificación ácida catalítica a diferentes resinas (> 75.000 t/a); Solvente; Producción de otros productos químicos. Capacidad real de producción en todo el mundo superior al consumo en un 30%. Las guerras de precios son comunes. El consumo se concentra en los países industrializados donde la demanda corresponde principalmente a la industria de fundición.
Alcohol tetrahydrofurfuril		Fase vapor en la hidrogenación de alcohol furfuril con catalizador Ni	Disolvente para colorantes, resinas, lacas en productos de limpieza, principalmente empleadas en la industria automotriz, productos intermedios farmacéuticos y en productos químicos finos de síntesis
Tetrahydrofurano (THF)	1,4x10 <sup>5</sup>	Hidrogenación	THF podría obtenerse en el futuro también a través del ácido succínico o el ácido fumárico
Acido levulínico	450	Ruptura del anillo	
Anhídrido maleico		Ruptura del anillo	Alternativa a la producción de anhídrido maleico por oxidación catalítica de benceno u oxidación de hidrocarburos
Resinas	75.000	Resinificación ácida catalítica; Condensación de furfural, furfuril o tetrahydrofurfurilalcohol con formaldehido, fenol, cetona o urea	Muchas aplicaciones que hacen uso de las propiedades térmicas excelente, especialmente alta resistencia a la corrosión y bajo riesgo de incendio. Principal uso en la industria de fundición como aglutinantes para producir núcleos de arena y moldes para metales

## 2.5 Derivados C6 de celulosa y hemicelulosa [12]

### 2.5.1. Sorbitol

El sorbitol (D-gucitol, D-sorbitol, D-1-glucohexano-2,3,4,5,6-hexaol) se produce a escala industrial (producción de 1,1 millones t/ año) mediante hidrogenación catalítica de glucosa en un proceso batch. Existe también un proceso fermentativo en el que *Zymomonas Mobilis* convierte la fructosa y la glucosa al ácido glucónico y sorbitol. Sin embargo, es poco probable que esta vía fermentativa pueda sustituir el simple y técnicamente maduro proceso de hidrogenación. El desarrollo de los catalizadores permitiría pasar esta vía a un proceso continuo. El sorbitol se utiliza en los alimentos, como agente edulcorante, como un estabilizador de humedad y materia prima para otros productos (por ejemplo, la vitamina C, surfactantes, poliuretanos).

#### Aplicaciones del sorbitol

Otras posibles aplicaciones no alimentarias del sorbitol son las siguientes:

- ✓ El ácido ascórbico, (vitamina C). El sorbitol se convierte a través de sorbosa (ácido 2-ketogulonic) en vitamina C mediante un proceso que combina tratamientos químicos y biológicos. El volumen de la producción mundial es de aproximadamente 80.000 t / año.
- ✓ 1,4-sorbitán. El sorbitol se deshidrata para obtener sorbitán, que es posteriormente esterificado con ácidos grasos. Estos ésteres de sorbitán se producen comercialmente en 50.000 t/año y se utilizan como surfactantes no iónicos y como solubilizadores y emulsionantes, por ejemplo, en los cosméticos.
- ✓ Polietterpolioles. El sorbitol puede ser polimerizado a polietterpoliols que se pueden utilizar como productos intermedios para la síntesis de poliuretanos.
- ✓ Isosorbida. Este compuesto se obtiene por deshidratación selectiva de sorbitol. En la actualidad, se produce comercialmente en volúmenes de 800 t/año para la síntesis de dinitrato de isosorbide, utilizado en productos farmacéuticos, y de dimetilisorbide que se utiliza como un disolvente en cosmética. La producción de isosorbide a partir de sorbitol se ve afectada principalmente por las condiciones del proceso y los catalizadores. Estos son los factores a optimizar para obtener un mejor rendimiento y calidad y de esta forma conseguir también reducir costes.
- ✓ Glicoles, glicol de propileno. Durante la hidrogenólisis de sorbitol se obtienen glicoles, especialmente glicol de propileno (1,2-propanodiol). El propilenglicol se produce por hidrólisis directa del óxido de propileno y agua en cantidad de aprox.  $9 \times 10^5$  t/año. Es un componente importante para poliéster insaturado. También se utiliza como componente anticongelante automotriz. Esto es, sin embargo, un objetivo de medio-largo plazo. Un reto importante es un incremento del rendimiento del 35% al 60% esto requiere el

desarrollo de catalizadores eficientes con la especificidad correspondiente hacia enlaces de C-C y C-O y que sean tolerantes al envenenamiento por componentes de la biomasa.

En general el sorbitol se valora como un elemento prometedor que se produce en grandes cantidades hoy en día. A corto-medio plazo, las aplicaciones derivadas de isosorbide, sobre todo como polímeros modificados, solventes (dimetil isosorbide) y plastificantes especiales (isosorbide diésteres) se muestran como las mejores alternativas. A largo plazo, se puede analizar la producción de glicoles tales como propilenglicol y etilenglicol.

### 2.5.2. Hidroximetilfurfural (HMF)

Hidroximetilfurfural se puede obtener a partir de hexosas por eliminación de 3 moléculas de agua, actuando como catalizador un ácido. Sin embargo la fructosa se presenta como el mejor sustrato para su producción. Existen tres rutas diferentes a partir de inulina, almidón o sacarosa, respectivamente:

- ✓ Hidrólisis enzimática de la inulina,
- ✓ Hidrólisis ácida de jarabes de glucosa, seguida por isomerización enzimática de glucosa a fructosa con isomerasa,
- ✓ Hidrólisis ácida de sacarosa a glucosa y fructosa, seguido por una separación cromatográfica de ambas; o la hidrólisis enzimática de sacarosa con *Saccharomyces cerevisiae*.

Debido a que la fructosa se puede obtener fácilmente por isomerización enzimática de la glucosa, los hidrolizados de celulosa podrían, en principio, utilizarse como materia prima. Un problema importante en la producción de HMF son la multitud de reacciones secundarias simultáneas, parcialmente reversibles, que reducen el rendimiento a HMF y complican su purificación. Los principales productos secundarios son sustancias húmicas, ácido levulínico y ácido fórmico.

#### Aplicaciones del Hidroximetilfurfural

HMF tiene una serie de características moleculares y funcionales que lo hacen atractivo entre ellas:

- ✓ Aldehído,
- ✓ Grupo hidroximetilo que puede ser objeto de eterificación, esterificación, oxidación a un grupo aldehído, o la unión de diversos grupos a través de posibles enlaces C-C,
- ✓ Síntesis de polímeros lineales gracias a la función como furanos,
- ✓ Compuestos aromáticos,
- ✓ Conversión a derivados de dihidrofuranos por alcoxilación oxidativa, tales como piridinas.

Los derivados más prometedores de HMF son los bifuncionales como:

- ✓ Ácido 5-hidroximetil-furoico

- ✓ Acido 2,5-dicarboxílico furano
- ✓ Furandialdehído
- ✓ 1,6 furandiol
- ✓ 1,6 furanos diamina
- ✓ Tetrahidrofurandimetanol

De especial interés es el ácido 2,5-dicarboxílico furano que se puede obtener en un solo paso por la oxidación de HMF. Este ácido posee una estructura similar a la del ácido tereftálico, el ácido dicarboxílico aromático más importante. Es ampliamente utilizado en la producción de poliésteres saturados, especialmente tereftalato de polietileno (PET) y tereftalato de polibutileno (PBT).

En resumen, el 5-hidroximetilfurfural (HMF) es una mercancía con un alto potencial industrial. Hoy en día, sólo se ha desarrollado a escala piloto debido a su precio elevado ( $\approx 1000 \text{ € / t}$ ). Por otro lado, la eliminación de agua de hexosas tiene que ser mejorada considerablemente en términos de rendimiento, aumentando la selectividad y especificidad a fin de evitar reacciones secundarias. Sería deseable desarrollar catalizadores heterogéneos que operen con oxidantes del medio ambiente y más económicos (por ejemplo, aire, oxígeno). Además, los catalizadores deben ser tolerantes a la posible intoxicación por los componentes de la biomasa como materia prima en lugar de crudo hidrolizado.

## 2.6 Lignina y derivados [13], [14], [15], [16]

La lignina es un polímero amorfo natural. Se compone de fenilpropenil (C9) guaiacoles y syringoles, que se unen con enlaces carbono-carbono y carbono-oxígeno (éter). La naturaleza produce lignina por la polimerización enzimática deshidrogenativa de alcohol coniferílico (común en las maderas blandas), siringol (alcohol común en maderas duras) y coumaril (alcohol común en los pastos). La lignina actúa como pegamento esencial que da a las plantas su integridad estructural. De los tres principales polímeros naturales que conforman las plantas-celulosa, lignina y hemicelulosa- la lignina es el segundo más abundante en la biomasa, basado en unidades de aromáticos.

Su estructura es compleja y cambia de acuerdo a la fuente de biomasa y la técnica de aislamiento utilizada, por ello su transformación química en productos selectivos es difícil de conseguir. Sin embargo, la modificación a una cierta familia de productos es más probable.

La lignina ofrece una oportunidad para mejorar el funcionamiento de una biorrefinería lignocelulósica. Gracias a su composición puede considerarse como una nueva materia prima para la formación de químicos aromáticos. También se podría utilizar para producir energía, como combustible líquido o como materia prima para obtener otros productos de alto valor añadido. La distribución de estas tres opciones depende de muchos factores, como la fuente de biomasa, ubicación regional y tecnologías

disponibles.

Se consideran muchas posibilidades para fabricar derivados de lignina. A diferencia del proceso de selección utilizado en los azúcares, la identificación de derivados de lignina es más difícil debido a su naturaleza compleja. Los posibles derivados han sido evaluados en base a la tecnología actualmente disponible para su uso, su aceptación en el mercado y una evaluación del grado de dificultad para desarrollar la tecnología. Siguiendo estos criterios se han identificado tres categorías que abarcan las principales aplicaciones de la lignina:

- Uso como fuente energética, combustible y gas de síntesis (corto plazo)
- Macromoléculas (medio plazo)
- Aromáticos y monómeros (largo plazo)

Cada una de las categorías se desarrollan y analizan en detalle evaluando el estado de la tecnología utilizada, los posibles productos y las barreras técnicas que hay que superar.

### **2.6.1. Gas de síntesis, combustible y energía**

A corto plazo las biorrefinerías lignocelulósicas utilizan lignina en procesos para la obtención de calor, energía y vapor. Sin embargo, hay otras posibilidades a considerar para la lignina, que podrían aplicarse en el marco de tres-diez años gracias al desarrollo en la ingeniería de procesos, en el proceso de recuperación y purificación.

#### **Combustión**

La combustión de lignina es, hoy en día muy usada en las fábricas de papel para producir calor en procesos industriales, energía y vapor. De forma análoga en biorrefinerías lignocelulósicas puede utilizarse para proporcionar el nivel térmico adecuado en cada etapa. Ligado a esta aplicación aparecen retos tecnológicos que pueden ser fácilmente superados gracias el desarrollo en la ingeniería de procesos.

#### **Gasificación**

La gasificación de lignina produce gas de síntesis, la adición de una segunda etapa (agua-gas-shift, WGS) permite la obtención de una corriente de hidrógeno y dióxido de carbono. El hidrógeno puede ser utilizado para producir electricidad (aplicaciones de pilas de combustible). El gas de síntesis puede ser utilizado de diferentes maneras: para producir metanol / dimetil éter (DME); o se puede convertir en gasolina. Debido al alto grado de desarrollo de la tecnología y catalizadores para este proceso (metanol / DME) este uso de la lignina puede ser fácilmente implementado. Las necesidades de esta tecnología incluyen la purificación de gas de síntesis y la demostración de que la gasificación puede procesar sin problemas lignina procedente de una biorrefinería.

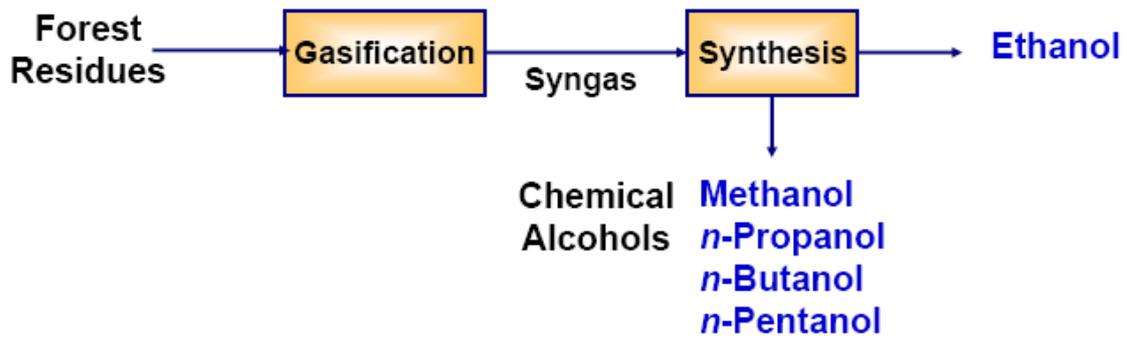


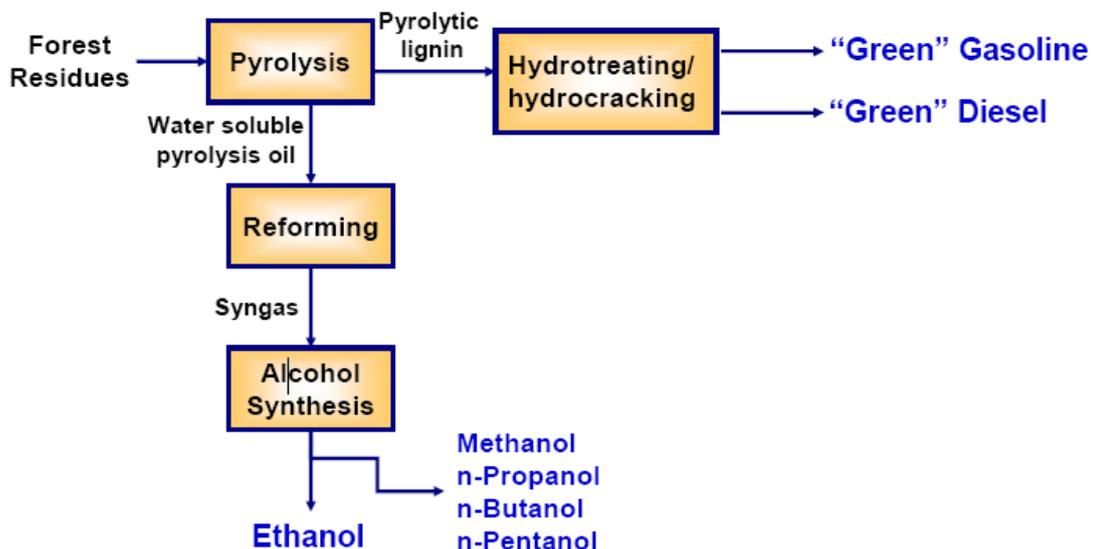
Figura 2.2. Gasificador termoquímico

### Pirólisis

La pirólisis rápida es un método que puede convertir la biomasa seca en un producto líquido denominado aceite de pirólisis o bio-oil. Generalmente este bio-oil se caracteriza por ser muy inestable, por esta razón no es muy usado como producto químico o combustible. Estos aceites pueden incorporarse en determinados procesos de refinado de petróleo siempre y cuando sean pretratados y estabilizados. Estas necesidades incluyen:

- ✓ Acondicionamiento previo del aceite de pirólisis antes de la estabilización,
- ✓ Desarrollo de catalizadores y procesos para estabilizar el aceite de pirólisis para el almacenamiento y el transporte de una biorrefinería a una refinería de petróleo, y
- ✓ La validación de la compatibilidad del aceite de pirólisis con catalizadores actuales de conversión de petróleo y procesos.

Como la tecnología de gasificación, la pirólisis podría ser la base para una bio-refinería independiente (Figura 2.3) o integrada como una biorrefinería bioquímica/ termoquímica. La porción soluble en agua resultante de la pirólisis puede ser gasificado para producir gas de síntesis o tratada catalíticamente para producir metano.



**Figura 2.3.** *Pirólisis integrada con gasificación*

### **2.6.2. Macromoléculas**

Las principales aplicaciones de la lignina se deben a su naturaleza como polímero y a sus propiedades cohesivas. Gracias a estos dos factores la lignina es utilizada como dispersante, emulsionante, aglutinante y adhesivos. De hecho, casi tres cuartas partes de los productos comerciales derivados de la lignina se encuentran dentro de estas aplicaciones.

Sus aplicaciones comerciales podrían ampliarse considerablemente con el desarrollo de productos químicos apropiados y procesos catalíticos. Esto requerirá un mejor conocimiento de la reactividad de la lignina respecto a la fuente de la que proceda y el proceso por el cual fue separada. Este conocimiento llevará al desarrollo de tecnologías apropiadas para modificar, mejorar su poder como aglutinante, la reactividad química y las propiedades de compatibilidad con otros monómeros y polímeros.

La despolimerización de lignina es un proceso exotérmico basado en deshacer lo que la naturaleza ha hecho durante la biosíntesis. Hoy día se está investigando para mejorar los usos y agregar valor a los polímeros que la naturaleza ha proporcionado.

Algunos ejemplos de oportunidades de macromoléculas son: fibra de carbono, modificadores de polímeros, adhesivos y resinas. Un problema técnico importante es que las ligninas de diferentes fuentes de biomasa y procesos de fraccionamiento tienen reactividades, distribuciones de pesos moleculares y puntos de fusión distintos. Por esta razón uno de los retos a lograr por la I+D es la búsqueda de la tecnología óptima para salvar las complicaciones derivadas de estos bienes básicos y sus diferencias estructurales para así dar lugar a nuevos materiales de alto rendimiento.

#### **Fibras de carbono**

La lignina representa una fuente potencial de bajo coste adecuada para la sustitución de polímeros sintéticos, como el poliacrilonitrilo (PAN) en la producción de fibra de carbono. [17] Su uso en el proceso de fabricación de fibra de carbono mejora la disponibilidad de materias primas, disminuye la sensibilidad de las mismas a los costes derivados del petróleo, y disminuye los impactos ambientales.

El paso inicial para conseguir derivados de fibra de carbono a partir de lignina es que este polímero debe ser fundido. Las barreras técnicas en este paso son conseguir una buena purificación de lignina a bajo coste para eliminar polisacáridos, sales, partículas contaminantes, agua y otros volátiles. Otro desafío técnico se ocupa de la polidispersidad del peso molecular de la lignina. Algunas fracciones de peso molecular (o muy altos o muy bajos) son necesarias eliminar de forma selectiva. Una barrera final es el desarrollo de la práctica de nuevos métodos para procesar, estabilizar y optimizar así su temperatura ígnea, flujo y punto de fusión.

### **Modificadores de polímeros**

Los modificadores de polímeros pueden ser simples rellenos de bajo coste o aditivos de gran valor, ambos desempeñan la función de mejorar el rendimiento y las propiedades físicas de los polímeros. En la actualidad, el uso de la lignina se centra en el primero; futuras investigaciones deberían centrarse en este último mediante la creación de tecnologías que mejoran la aleación de polímeros, la solubilidad mutua, entrecruzamiento, control de color y de peso molecular. Los retos técnicos para modificadores de polímeros incluyen la comprensión de cómo realizar estas modificaciones a bajo precio y de manera eficaz. Las ligninas “modificadas” necesitan ser validados en una variedad de aplicaciones de alto valor. Las aplicaciones pueden incluir plásticos de alta resistencia, polímeros resistentes al calor, superficies anti-bacterias, adhesivos libres de formaldehído de alta resistencia y polímeros resistentes a la luz ultravioleta.

### **Resinas, adhesivos y aglomerantes**

Las resinas y adhesivos ofrecen una gran oportunidad, especialmente para aplicaciones sin formaldehído. Actualmente el formaldehído es considerado un agente cancerígeno y debido a ello es eliminado en bienes de consumo, envases y productos de la construcción.

Para este caso las barreras técnicas a salvar se centran en desarrollar medios eficaces y prácticos para el control del peso molecular y de la viscosidad, la mejora de los grupos funcionales (por ejemplo, carbonilación, carboxilación, aminación, epoxidación y eterificación) para mejorar la estabilidad térmica y a la oxidación, proporcionar buenas propiedades mecánicas y un control preciso de la cinética de curación.

### **2.6.3. Aromáticos**

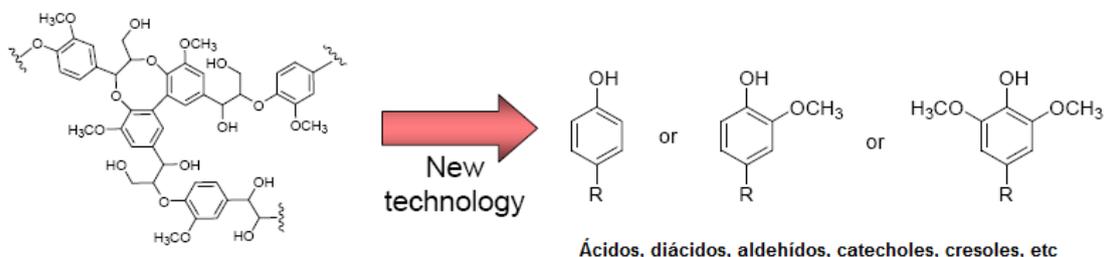
La lignina es la única fuente renovable para la obtención de uno de los bloques de compuestos más importantes para la industria química, los aromáticos. La conversión directa y eficiente de lignina a compuestos aromáticos de bajo peso molecular es una meta atractiva. Dada la crisis que afecta a los recursos fósiles debido a su escasez y encarecimiento, este objetivo es uno de los más deseados. La producción eficiente de aromáticos de gran volumen desde un material estructuralmente complejo y diverso como la lignina se convierte en una oportunidad difícil pero viable a largo plazo.

#### **Benceno, tolueno y xileno (BTX)**

Al considerar los diferentes tipos de estructura que presenta la lignina procedente de diversas fuentes de biomasa es fácil concluir que la evolución de la tecnología conduce a dos tipos de compuestos. Uno de ellos son los conocidos Benceno, tolueno y xileno (BTX), que se producirían por *despolimerización agresiva*, es decir, no selectiva (ruptura de enlaces C-C y C-O). Los más importantes en esta categoría son los fenoles y algunos alifáticos (fracciones de C1 a C3).

### Monómeros de lignina

Por otra parte al considerar *despolimerización selectiva* se obtendría otra categoría de productos, concretamente una gran cantidad de aromas complejos difíciles de conseguir por rutas petroquímicas convencionales. [Fig. 2.4]



**Figura 2.4.** Derivados monoméricos de lignina

Esta categoría de compuestos se consigue también con la ruptura de enlaces C-C y C-O pero se diferencia de la anterior en la especificidad de la escisión para dar lugar a los compuestos deseados: ácidos, diácidos, aldehídos, catecholes, cresoles, etc. Sin embargo para su obtención es necesario superar dos obstáculos: en primer lugar, la tecnología desarrollada tendría que permitir la ruptura específica para capturar a los monómeros complejos de lignina. El desarrollo de esta tecnología será más difícil que los procesos más agresivos que podrían redundar en BTX o fenoles. En segundo lugar, hoy día este tipo de compuestos cuenta con un mercado desconocido para el uso a gran escala. Esta técnica podría desarrollarse a largo plazo.

### Subproductos de bajo peso molecular

Durante el procesamiento de la lignina se producen junto con los aromáticos una pequeña cantidad de alifáticos de bajo peso molecular. Este grupo puede incluir ácido acético, fórmico y olefinas. Estos compuestos de bajo peso molecular se podrían usar en la etapa de reforming del gas de síntesis. Por otra parte podrían proporcionar olefinas deshidrogenadas de bajo peso molecular o en la producción de calor para proporcionar la energía para conducir el proceso de conversión de lignina.

## 2.7 Justificación de los productos seleccionados

Durante este estudio se ha analizado el estado del arte de los posibles productos derivados de la biomasa. Esta evaluación se ha centrado en criterios como: producción (t/a), posibilidades de mercado, tecnología existente, barreras tecnológicas, mejoras a aplicar en el proceso, principales usos... finalmente, teniendo en cuenta toda la información citada se han elegido como

líneas a desarrollar 1) la producción de furfural a partir de azúcares C5 (xilosa y arabinosa) y 2) la obtención de compuestos fenólicos a partir de lignina. Las razones que apoyan esta elección se basan principalmente en que este proyecto parte de un proceso ya establecido, es decir se parte del proceso de hidrólisis enzimática. Esto implica, tal y como se citó en el capítulo 1, que el principal producto a obtener es el etanol mediante fermentación de glucosa. Por tanto la glucosa ya tiene establecido un uso específico. Las fracciones que quedan por valorizar son la corriente de azúcares C5 y la corriente de lignina. Según este argumento se descartan algunos candidatos debido a que su principal vía de producción es la fermentación de glucosa. Corresponden a esta categoría el ácido láctico y la producción de sorbitol. También se han evaluado otros derivados cuya vía principal de obtención se basa en una tecnología muy madura con la que resulta difícil competir a razón de rendimientos, mercado y calidad del producto. En contraposición, se han estudiado también otros compuestos a escala piloto, por lo que sus procesos de síntesis necesitan grandes avances y mejoras (generalmente relacionados con la versatilidad de los microorganismos usados) necesarias para abaratar precios y conseguir así un amplio mercado. Este es el caso de ácido succínico, ácido fumárico y el ácido levulínico.

Por el contrario, la producción de furfural se presenta como la mejor opción a partir de azúcares C5 gracias a su elevada producción y su amplia gama de derivados. Este proceso está asentado en una tecnología actualmente disponible y en principio no presenta muchas barreras.

Los argumentos anteriores han justificado la primera elección, es decir la producción de furfural y en líneas posteriores se exponen las razones para la justificación de lignina a fenoles.

En el caso de la lignina se han barajado diferentes opciones enfocadas desde un punto de vista diferente al de los derivados de azúcares C5. Esta diferencia radica en que se ha tenido en cuenta la estructura interna de la lignina para dar lugar a los distintos bloques de aplicaciones, es decir se han diferenciado atendiendo a los diversos grupos funcionales que la forman.

En el primer bloque se ha estudiado la lignina como materia prima para producir energía y calor mediante su combustión. Esta posibilidad no presenta inconvenientes pero supone vender la lignina a bajo precio, en torno a 0,04

\$/lb, por lo esta vía no sería muy revalorizada y no aportaría mejora a la rentabilidad del proceso global. El siguiente escenario que se presenta es la gasificación y posterior conversión a syngas. Esta vía es una opción atractiva desde el punto de vista económico

En el segundo bloque se ha evaluado la transformación de lignina a macromoléculas como fibra de carbono y modificadores de polímeros. En este caso el único inconveniente sería el elevado grado de pureza requerido en la lignina en este tipo de aplicaciones. En principio la lignina procedente de hidrólisis enzimática va acompañada de impurezas que serían necesarias eliminar mediante técnicas de purificación lo que conllevaría elevar los costes del proceso.

En el tercer bloque se ha estudiado la posible conversión de lignina a compuestos aromáticos (entre ellos destacan BTX y fenoles debido a su elevado contenido en su fórmula original). Esta opción es también muy interesante al considerar la producción de uno de los compuestos más importantes para la industria química, los aromáticos. Esta vía constituye una tecnología ya desarrollada a día de hoy con una rentabilidad bastante favorable.

Después de haber evaluado todas las posibles aplicaciones, sólo dos parecen viables: el uso de lignina para la obtención de syngas y posteriormente etanol; y la producción de compuestos aromáticos (BTX). Para la elección de una de ellas se procede a una evaluación preliminar de la rentabilidad de ambos escenarios. Se parte de una planta de 60 MM de galones de etanol mediante fermentación. Para esta planta se necesitan 0,75 mill. t de biomasa, por tanto suponiendo que la biomasa está compuesta por 30% de lignina, se obtienen 225 millones de t de lignina. Si esta cantidad de lignina se destinase a la producción de syngas por cada t de lignina se obtendría 55 gal de etanol (mediante la conversión de syngas) a 1\$/gal proporcionaría unos ingresos de 12,4 MM de dólares. En cambio si optase por la producción de aromáticos BTX, por 1t de lignina se obtendrían 55,4 gal de BTX a 2\$/gal supondría unos ingresos de 24,9 millones de dólares.

Al comparar las dos posibles alternativas viables (syngas y aromáticos) se observa que la conversión a aromáticos es más rentable. Esta sería la opción elegida para la lignina.

