

Capítulo 1. Introducción

1. Antecedentes

En la actualidad la necesidad de diversificar la oferta de combustibles líquidos ha potenciado la utilización de biocombustibles, basados en materia prima de origen orgánico. Si bien son una alternativa real a los combustibles fósiles no podrán sustituirlos totalmente en las próximas décadas. Los biocombustibles de origen vegetal reducen el efecto invernadero al mantener un balance neutro de CO₂ y al ser mezclados con combustibles fósiles generan una menor contaminación que los combustibles convencionales. La figura 1.1 muestra la variación de la producción mundial de bioetanol y biodiesel, donde se manifiesta un crecimiento en promedio del orden de un 9% anual entre 2008 y 2011, mientras que la de biodiesel ha acumulado una suba de un 11% anual[1], si bien la producción de bioetanol permaneció constante el último año. En cuanto al mercado local la producción de biodiesel, acumuló una suba del 51% anual en el mismo período llegando a las 2.4 millones de toneladas. Por su parte, la producción bioetanol creció un 170% anual en el período 2009–2011, llegando a 134 mil toneladas en 2011[2].

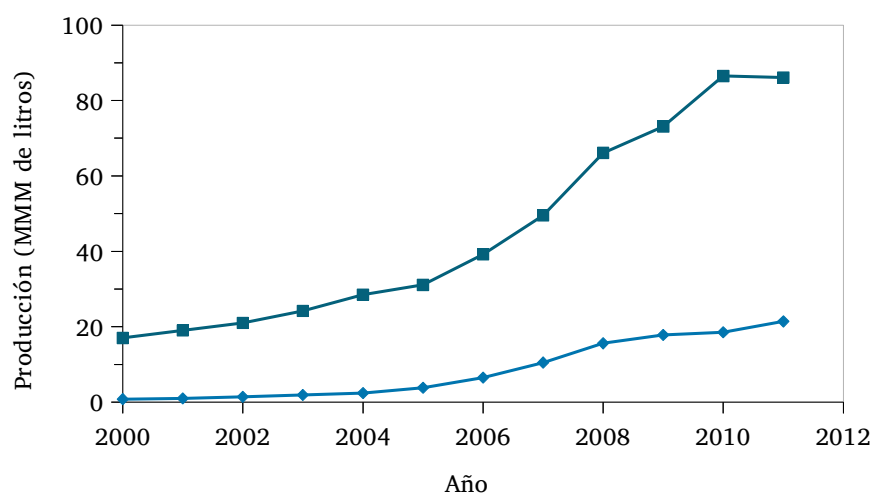


Figura 1.1: Variación anual de la producción mundial de (◆) biodiesel y (■) bioetanol[1].

La producción actual de bioetanol y biodiesel se lleva a cabo en lo que se conoce como biorrefinerías de primera generación, donde estos biocombustibles son obtenidos a partir de cultivos que compiten con la industria alimenticia. Tienen la ventaja de producir materia prima de un alto contenido energético, empero elevan el precio de los alimentos y a su vez requieren suelos cultivables con condiciones climáticas favorables, lo que limita la cantidad de combustible por hectárea obtenida[3]. Por esta razón países europeos y Estados Unidos, incorporaron nuevas regulaciones que buscan promover la evolución a biorrefinerías de *segunda generación*, que agregan la conversión de distintos tipos de biomasa en materias primas para la producción de biocombustibles y *comodities*. La biomasa puede ser material lignocelulósico, desechos agrícolas o urbano, o incluso cultivos destinados a este fin. No obstante se trata aún de una tecnología en desarrollo, ya que los tratamientos de conversión siguen siendo relativamente complejos y costosos debido a la naturaleza altamente estable de los polímeros naturales presentes en la biomasa. Existe por su parte una llamada *tercera generación*, la cual emplea como materia prima microalgas y bacterias. Estas pueden producir en su digestión una gran cantidad de lípidos e hidratos de carbono y proteínas. En comparación con las materias primas de primera y segunda generación, las microalgas pueden ser obtenidas con altos rendimientos en biorreactores sin requerimiento de tierras cultivables[4]. Además, poseen una fotosíntesis altamente eficiente, con una alta fijación de carbono, producción de carbohidratos y contenido lipídico (20–40% (p/p) seco). La tabla 1.1 y figura 1.2 resumen de las principales características de las distintas materias primas, así como los distintos tipos de procesamiento de transformación.

Tabla 1.1: Principales características de las distintas materias primas disponibles.

| Tipo de materia prima | Ventaja | Desarrollo de la tecnología | Limitación |
|--|---|---|---|
| Primera generación (cultivos alimenticios) | Contenido energético excelente | Madura (ej.: biorrefinerías de biodiesel y bioetanol) | Requiere suelos cultivables y condiciones climáticas favorables |
| Segunda generación (ej.: cultivos energéticos específicos) | No compiten directamente con productos alimenticios | Relativamente inmadura | Tratamiento difícil y tecnología costosa |
| Tercera generación (ej.: microalgas) | No requiere suelos cultivables | Inmadura | Bajo rendimiento de vectores energéticos |
| Otros (ej.: residuos urbanos) | Materia prima de bajo costo asociado | Madura (digestión anaeróbica) | Materia prima insuficiente |

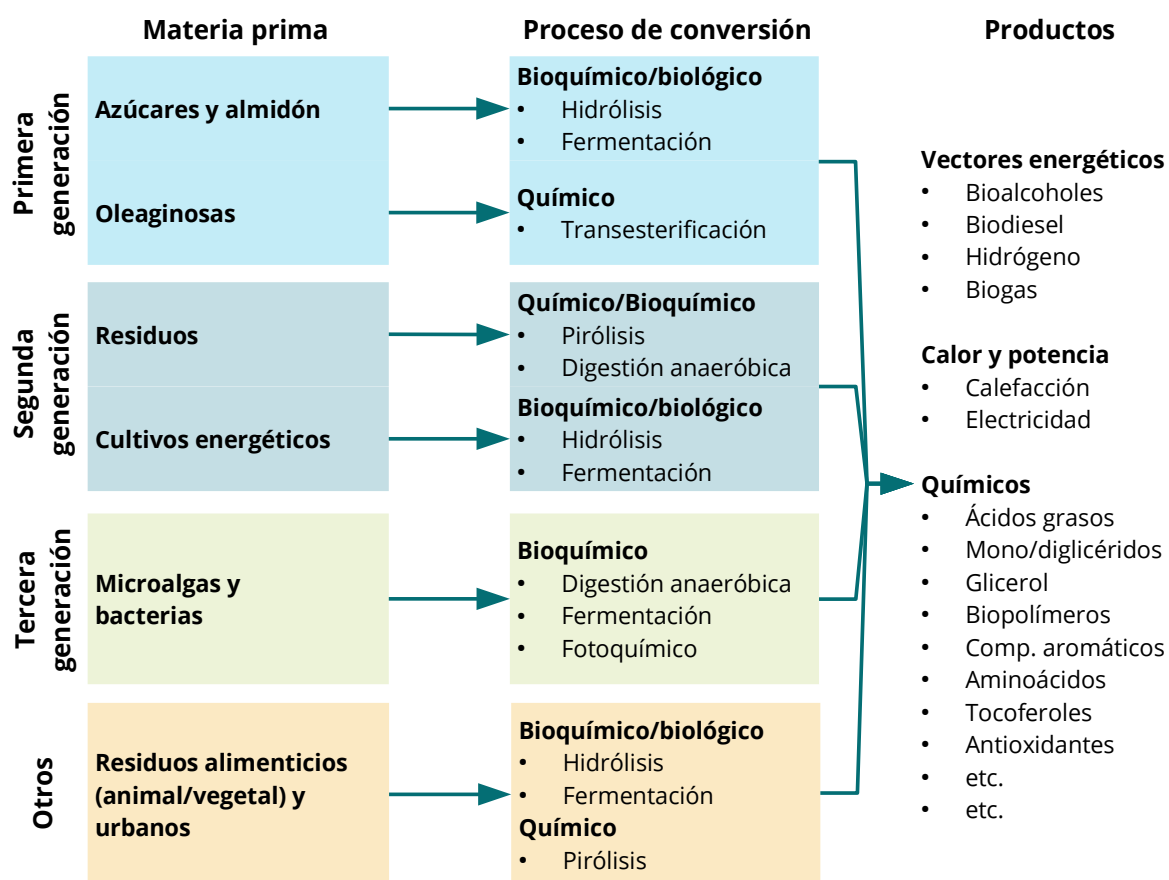


Figura 1.2: Resumen de las principales distintas materias primas de biomasa, los procesos de conversión y productos finales asociados a biorrefinerías.

1.1. Biocombustibles de primera generación

1.1.1. Biodiesel

El biodiesel es obtenido por medio de una reacción química de transesterificación, donde un triglicérido reacciona químicamente con un alcohol, para producir alquil-ésteres (metil, etil) y glicerina. La figura 1.3.a muestra un esquema de producción de biodiesel por el método convencional, el cual utiliza catalizadores básicos (NaOH/KOH) que generan serios problemas ambientales y requiere de varias etapas de lavado para la posterior purificación generando un consumo elevado de agua. Procesos más modernos plantean la reacción en medio supercrítico libre de catalizador, como el mostrado en la figura 1.3.b. Éste ofrece una alternativa interesante al no requerir catalizador y alcanzar altos rendimientos en poco tiempo[5][6], lo que resulta en esquemas de separación más simples y benignos para el medio ambiente. Sin embargo, este tipo de procesos tiene como inconveniente sus altos costos de

capital[7]. Estudios más recientes proponen una producción en dos pasos, con una primera reacción del aceite con ácido acético, para luego obtener con metanol supercrítico biodiesel + triacetín en un segundo reactor[8][9]. Sin embargo, a diferencia del método supercrítico directo, el rendimiento se ve afectado por la calidad de la materia prima. Aceites reciclados, borras desecho de la extracción del aceite, y aceites proveniente de algas bajan notablemente el costo de la materia prima. No obstante, la reacción del aceite sin refinar conlleva la aparición de reacciones en paralelo dada la gran cantidad de compuestos naturales presentes[10][11]. Otra forma de mejorar la economía del proceso supercrítico, es llevar a cabo la reacción bajo condiciones no tan extremas, en donde las velocidades de reacción son mucho menores, pero al mismo tiempo es posible obtener compuestos de gran valor agregado como mono y diglicéridos[11].

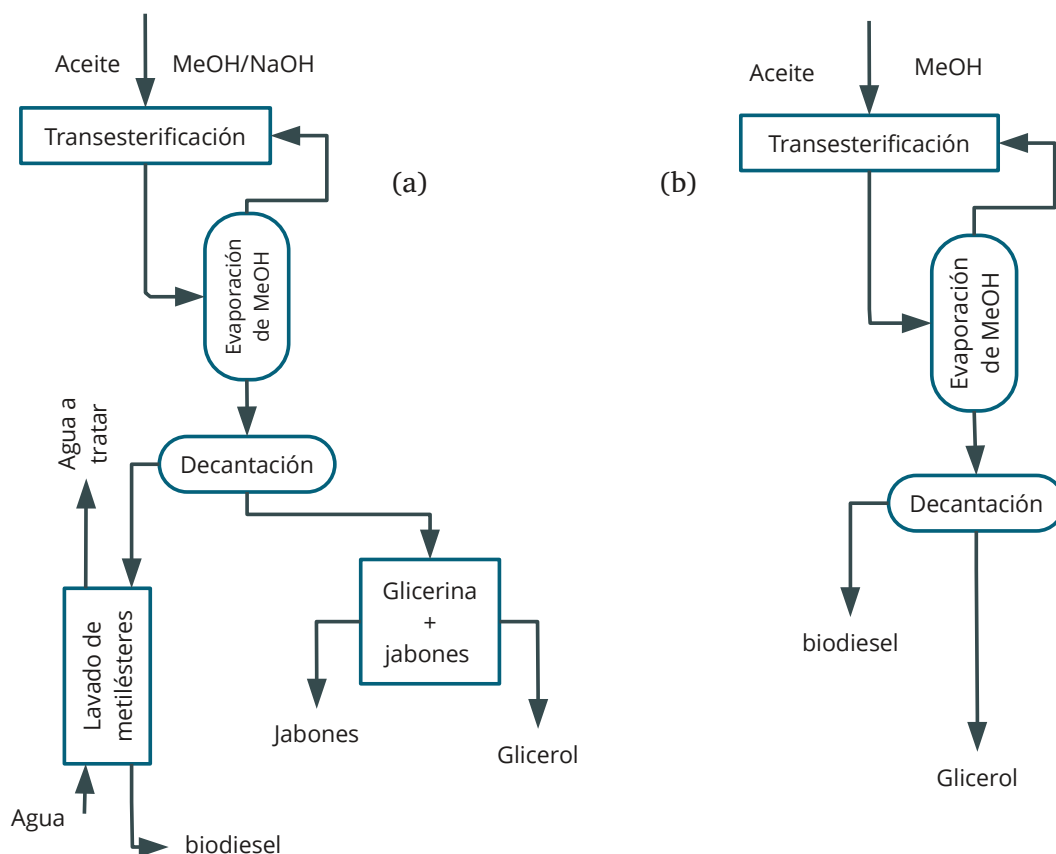


Figura 1.3: Esquema simplificado de producción de biodiesel de metanol. (a) Proceso catalítico. (b) Proceso supercrítico.[5]

1.1.2. Bioetanol

El bioetanol es producido en general por fermentación de materia orgánica como materia prima. Ésta a su vez puede clasificarse de tres maneras: azúcares, almidones y lignocelulosa[12]. La primera representa el grupo de caña de azúcar, remolacha azucarera y frutas,

cuya conversión por fermentación es directa. En el caso del bioetanol obtenido a partir de almidón, primero debe ser hidrolizado en azúcares fermentables, frecuentemente por enzimas. Por otro lado, la producción de etanol a partir de materiales lignocelulósicos depende fuertemente de la conversión lograda de los complejos de celulosa y hemicelulosa en azúcares simples. Este proceso requiere en general la separación de la lignina de su complejo con celulosa y hemicelulosa; hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa para liberar azúcares simples; y posterior fermentación de la mezcla de hexosas y pentosas para producir etanol [13]. Los mecanismos de hidrólisis tradicional son ácida (generalmente con ácidos minerales) y enzimática. La primera tiene la desventaja de destruir muchos de los azúcares presentes en el proceso. En el caso de la hidrólisis enzimática, la presencia de glucosa y cadenas cortas de celulosa inhiben la acción de la celulasa. Para evitar este inconveniente algunos autores han planteado llevar a cabo la hidrólisis y fermentación llevadas a cabo en simultáneo, de manera que los azúcares se consuman antes de inhibir la hidrólisis [12]. Una alternativa en desarrollo es la conversión de biomasa en agua supercrítica o cuasi-crítica resulta atractiva dado que no requiere catalizador ni pretratamiento de la biomasa [14]. En estas condiciones, el agua se comporta como un fuerte agente oxidante, ya que se encuentra parcialmente disociada.

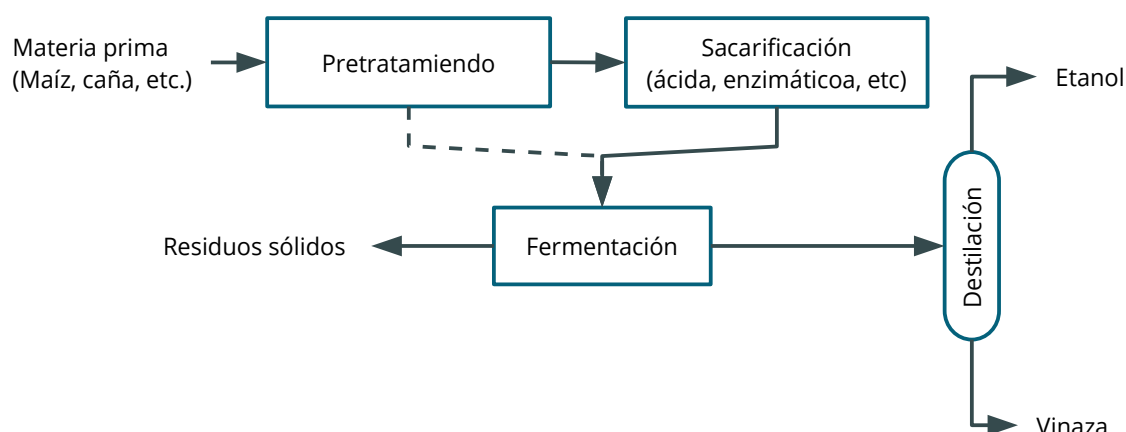


Figura 1.4: Esquema simplificado de producción de bioetanol [12][15]. La línea sólida representa el proceso convencional, mientras la línea rayada implica un tratamiento de hidrólisis y fermentación simultáneo.

La figura 1.4 muestra un esquema simplificado de obtención de etanol. La línea punteada muestra una ruta alternativa donde la hidrólisis y posterior fermentación son llevadas a cabo en simultáneo [12]. Dentro de los productos de la hidrólisis, derivados como furfural, metilglicoxal de la hemicelulosa, y fenol, vanilina de la lignina inhiben la fermentación, con lo

cual deben ser removidos de la solución previamente[16][17]. Por otra parte, el proceso de fermentación puede producir además de etanol y CO₂, alcoholes superiores como propanol, 1-butanol (también conocido como *fusel oil*), aldehídos, ácidos orgánicos, ésteres, etc[18].

1.2. Biocombustibles de segunda generación

1.2.1. Biohidrógeno

La mayoría del hidrógeno producido actualmente procede de hidrocarburos y electrólisis. La biomasa puede producir biohidrógeno mediante conversión termoquímica. La gasificación de biomasa se realiza mediante oxidación parcial a alta temperatura, entre 600 y 1000 °C, para producir gases tales como H₂, CO, además de otros compuestos como metano y CO₂ y residuos[19]. La mezcla de gases generada son vectores de energía intermedios que pueden ser quemados directamente o utilizados para generar combustibles destinados a transporte mediante tratamiento térmico o híbrido térmico-biológico para producir metanol, etanol o hidrocarburos superiores mediante la reacción de Fischer-Tropsch[20]. El biohidrógeno puede ser obtenido también por biofotólisis (a través de algas y cianobacterias) y algunos tipos específicos de fermentación. Aunque los métodos biológicos se consideran más amigables para el medio ambiente, no existe aún una tecnología lo suficientemente desarrollada como para ser económicamente factible.

1.2.2. Biocrudos

Otra alternativa de tratamiento térmico es la pirólisis de biomasa para obtener biocrudos, a temperaturas de alrededor 450–550 °C. Estos biocrudos están constituidos en general por una gran variedad de compuestos cuya composición depende de la materia prima utilizada. Por ejemplo, a partir de materia prima vegetal como aserrín o cáscara de trigo, se obtienen ácidos orgánicos, ésteres, aldehídos, cetonas lineales y cíclicas, furanos, alcoholes y azúcares, fenoles, hidrocarburos, éteres. Si la pirólisis incluye materia orgánica de origen animal desperdicios de la industria alimenticia aparecen al mismo tiempo compuestos nitrogenados como por ejemplo metil- y etilamina procedentes del contenido proteico[21]. Los biocrudos son transportables y almacenables con más facilidad que la biomasa sólida, al tiempo que pueden ser convertidos en compuestos de valor agregado y combustibles. La conversión de éstos biocrudos en combustibles requieren en primera instancia la remoción del oxígeno presente. Sin embargo, hay varios cuellos de botella asociados a su utilización debido a su naturaleza, térmicamente inestable y propiedades corrosivas. Hidrogenación, craqueo catalítico,

emulsificación, reformado con vapor son algunas técnicas relevantes para incrementar la calidad de los biocrudos[3][22].

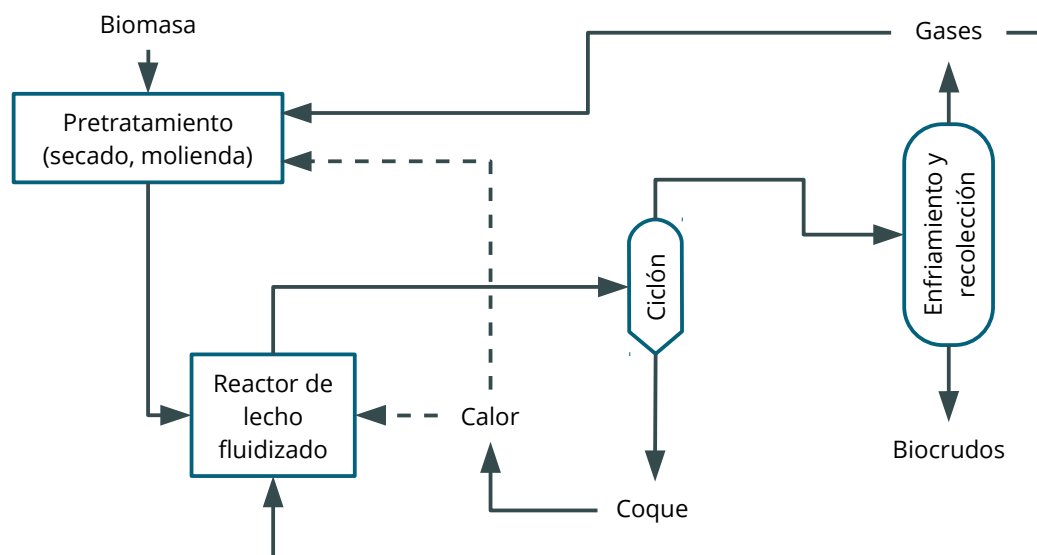


Figura 1.5: Esquema del proceso de pirólisis rápida sobre lecho fluidizado para obtener biocrudos[14].

1.2.3. Biogas y combustibles Fischer-Tropsch

El biogas, con metano como principal constituyente, es producido mediante digestión anaeróbica a partir de variadas materias primas que involucran desechos urbanos, agrícolas, animales, alimenticios, etc. La conversión es llevada a cabo por una serie de microorganismos capaces de metabolizar los complejos biopolímeros lignocelulósicos y proteicos para producir metano, hidrógeno y ácidos orgánicos. Si bien la producción está limitada por la cantidad y calidad de materia prima disponible, ha experimentado un desarrollo en los últimos años[3]. Actualmente, parte de la investigación sobre biogas está volcada a la generación de combustibles líquidos en una segunda etapa, debido a los altos costos asociados a la purificación y recolección de metano. Por ejemplo, la producción de metanol como combustible líquido mostrada en la figura 1.6 tiene varias ventajas como bajo contenido de azufre, de fácil almacenamiento y transporte[14]. Los productos obtenidos por la reacción de Fischer-Tropsch incluyen hidrocarburos livianos, (propano, butano), gasolinas, diesels y ceras. Algunas fuentes de biomasa contienen compuestos que pueden producir contaminantes como amoníaco, H_2S , HCl . La distribución de productos depende del catalizador y variables de proceso[3].

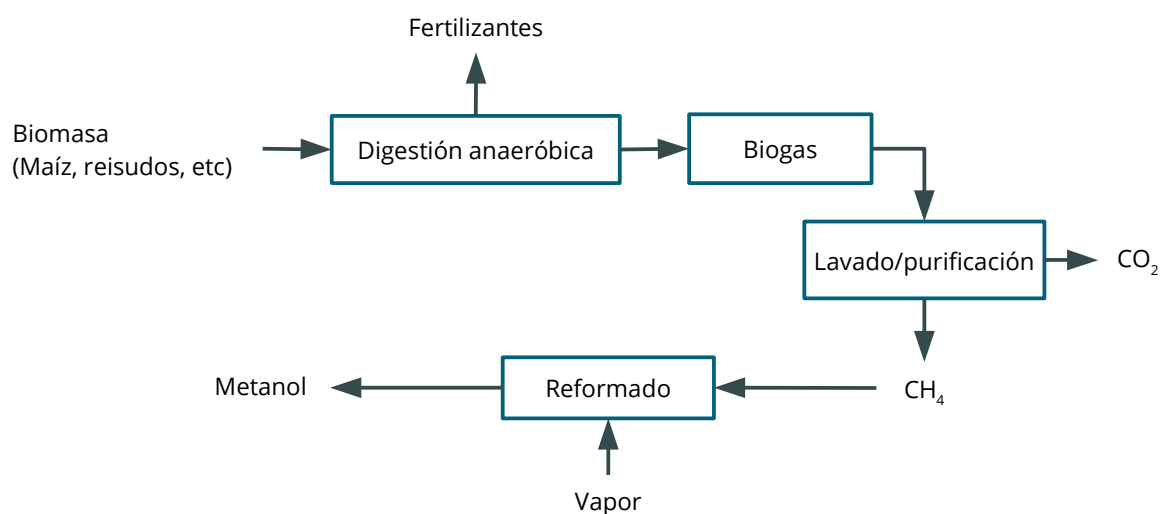


Figura 1.6: Esquema simplificado de producción de biometano por digestión anaeróbica y/o biometanol por posterior reformado[14].

2. Objetivos

Varios autores coinciden en que el éxito de las biorrefinerías estará basado no sólo en producir combustibles, sino en productos químicos naturales de valor agregado[3][14][23]. Como puede apreciarse, dentro de las cadenas y carbonadas y anillos alifáticos y aromáticos abundan sustituyentes polares, todo tipo de grupos oxigenados, algunos nitrogenados y en menor medida otros átomos polares como azufre. Los tratamientos térmicos como pirólisis o hidrólisis térmica de biomasa para producir biocrudos brindan un abanico enorme de compuestos oxigenados de interés químico por sobre los combustibles. La lignina es además la fuente más rica en compuestos aromáticos de la naturaleza, por lo que debe ser tomada en cuenta su explotación para obtener diferentes derivados aromáticos de interés. Por su parte, el tratamiento de material proteínico puede dar lugar a aminoácidos de diversos usos como alimenticios o no alimenticios como pesticidas naturales, alcanolaminas y diaminas[14]. Pero además, toda esta gran familia de compuestos no se encuentra realmente limitada a reemplazar a los provenientes de la petroquímica, sino que existe la posibilidad de la síntesis de nuevos productos químicos de interés, aún desconocidos.

Los compuestos citados poseen tres características particulares: 1) moléculas complejas, con distintos grupos funcionales dentro de un mismo compuesto; 2) distintos tamaños entre solventes y solutos, desde mezclas parcial y totalmente asimétricas; 3) mezclas de compuestos que incluyen átomos polares, que inducen la aparición de enlaces tipo puente-H con su marcada influencia dentro del equilibrio de fases. Por su parte, los distintos procesos de trata-

miento de biomasa abarcan condiciones operativas que van desde ambientales hasta el agua supercrítica (647 K, 22 MPa) en el caso del hidrotatamiento térmico[21] o extremas como la de gasificación de biomasa. Además, las biorrefinerías involucran mezclas parcialmente insolubles, introduciendo sistemas en equilibrio líquido-líquido a los procesos de producción. En este contexto, el desarrollo de procesos sustentables y energéticamente eficientes requiere de modelos para la selección y optimización de cada unidad operativa. El grupo de Termodinámica de Procesos de PLAPIQUI ha desarrollado en los últimos años un modelo termodinámico que cumple con estos requisitos: la Ecuación de Estado a Contribución Grupal con Asociación (GCA-EOS, en sus siglas en inglés)[24]. Distintos autores han mostrado que la GCA-EOS es capaz para representar equilibrio de fases de biocombustibles[25][26][27] y diversos compuestos naturales[28][29][30].

En este sentido, el objetivo general de esta tesis es desarrollar herramientas de simulación de procesos concernientes a biorrefinerías. Específicamente, en este trabajo se pretende extender el paquete termodinámico GCA-EOS al contexto citado y el desarrollo de módulos de simulación de procesos. No obstante, esta tesis refleja parte de un proyecto del desarrollo de un modelo termodinámico robusto capaz de predecir ELV y ELL para diseño y simulación de biorrefinerías.

Las tareas llevadas a cabo incluyen el mejoramiento del paquete de cálculo termodinámico GCA-EOS, la búsqueda de información experimental del equilibrio de fases de compuestos organoxigenados y nitrogenados característicos, la extensión de la matriz de parámetros actual de GCA-EOS. En cuanto a simulación de procesos, se desarrolló un algoritmo de simulación de columnas de destilación que involucren dos fases líquidas en equilibrio.