



STVDIVM  
GENERALE  
CAESARAV-  
GVSTANAE  
CIVITATIS

COLECCIÓN PARANINFO  
SAN BRAULIO 2018



Universidad Zaragoza

EVOLUCIÓN DE LA INDUSTRIA QUÍMICA - RAFAEL BILBAO DUÑABEITIA

EVOLUCIÓN DE  
LA INDUSTRIA QUÍMICA.  
TRANSICIÓN HACIA  
LAS BIORREFINERÍAS

Rafael Bilbao Duñabeitia



STVDIVM  
GENERALE  
CAESARAV-  
GVSTANAE  
CIVITATIS



Prensas de la Universidad  
Universidad Zaragoza

EVOLUCIÓN DE LA INDUSTRIA QUÍMICA.  
TRANSICIÓN HACIA LAS BIORREFINERÍAS

# EVOLUCIÓN DE LA INDUSTRIA QUÍMICA. TRANSICIÓN HACIA LAS BIORREFINERÍAS

Rafael Bilbao Duñabeitia

PRENSAS DE LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

- © Rafael Bilbao Duñabeitia
- © De la presente edición, Prensas de la Universidad de Zaragoza  
(Vicerrectorado de Cultura y Proyección Social)

1.ª edición, 2018

Prensas de la Universidad de Zaragoza

Edificio de Ciencias Geológicas

c/ Pedro Cerbuna, 12 • 50009 Zaragoza, España

Tel.: 976 761 330. Fax: 976 761 063

puz@unizar.es <http://puz.unizar.es>

Impreso en España

Imprime: Servicio de Publicaciones. Universidad de Zaragoza

ISBN: 978-84-17358-43-3

Depósito legal: Z 409-2018

*A Pili*



Hay una fuerza motriz más poderosa que el vapor,  
la electricidad y la energía atómica: la voluntad.

Albert EINSTEIN





## AGRADECIMIENTOS

Deseo expresar mi agradecimiento al Rector Magnífico de la Universidad de Zaragoza, profesor José Antonio Mayoral Murillo, por su amable invitación para pronunciar la alocución laudatoria con motivo de la festividad de nuestro patrono San Braulio. Espero responder adecuadamente a la confianza depositada en mí.

Quiero agradecer a todos los miembros del Grupo de Investigación en Procesos Termoquímicos por haber estado siempre dispuestos a colaborar en lo que se requería. Agradezco especialmente a los profesores Jesús Arauzo y Ángela Millera, amigos y compañeros desde hace muchos años y que han sido claves en la redacción del documento.

Finalmente, mi mayor agradecimiento a mi familia por su paciencia y comprensión durante toda mi vida académica y especialmente durante la elaboración de la alocución, período en el que sinceramente no han podido contar mucho conmigo.



# INTRODUCCIÓN A LA INDUSTRIA QUÍMICA

En la industria química, las materias primas son convertidas en productos con valor añadido para otras industrias y para los consumidores.

Es un sector clave para la economía, que permite obtener productos que son necesarios en diversos sectores. Algunos de estos sectores se muestran en la figura 1.

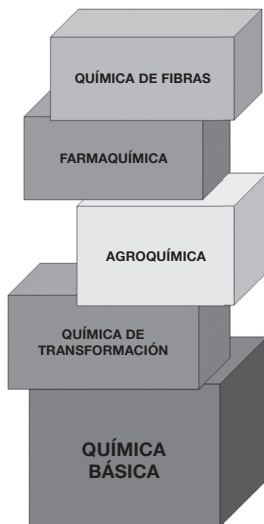
**Figura 1**  
APLICACIONES DE PRODUCTOS QUÍMICOS EN DISTINTOS SECTORES



Es una industria que recibe frecuentes críticas por temas medioambientales y de seguridad, pero es importante recalcar que sin industria química no habría cantidad de productos necesarios para la vida cotidiana. Por ejemplo, no habría detergentes, cosméticos, abonos sintéticos, fibras textiles, ni materiales plásticos, ni tanta variedad de medicamentos. Además, no se podrían tratar ni aprovechar diversos recursos y residuos. Por todo ello, es importante un adecuado desarrollo de la industria química, teniendo muy en cuenta los conceptos de sostenibilidad, tanto en lo que se refiere a salud y seguridad de las personas como a medio ambiente, seguridad de los procesos, uso eficiente de materias primas y energía, aprovechamiento de subproductos y residuos, etc.

Las principales áreas industriales englobadas en la industria química se presentan en la figura 2.

**Figura 2**  
ÁREAS INDUSTRIALES USUALMENTE ENGOBADAS EN LA INDUSTRIA QUÍMICA



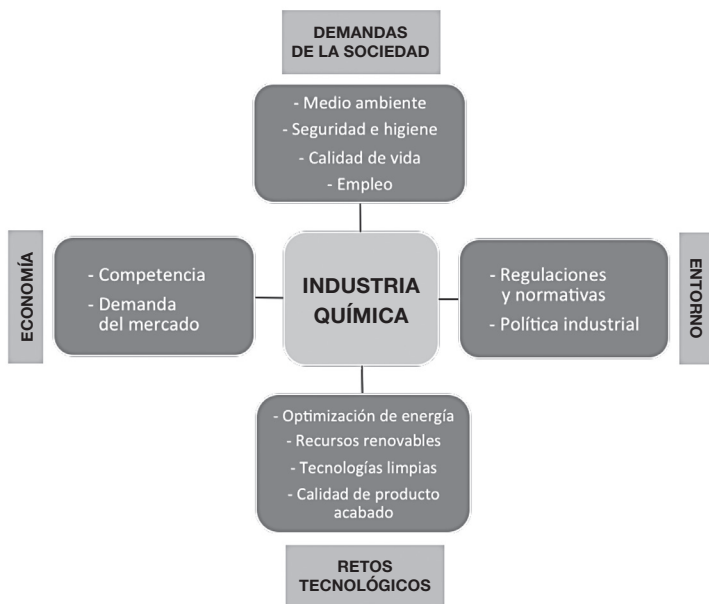
Las características más representativas de la industria química se pueden resumir en las siguientes:

- Es uno de los sectores industriales que más contribuyen al producto interior bruto (PIB) de los países desarrollados y en desarrollo, con una importante interrelación con otras áreas productivas.
- Debido a la complejidad de los procesos, instalaciones industriales y productos terminados, presenta una gran dependencia de factores científicos y tecnológicos.
- La investigación y el desarrollo juegan un papel relevante, lo cual lleva a importantes inversiones en I+D.
- Existe un elevado ritmo de innovación en productos y procesos, lo que conlleva una continua renovación con el tiempo.
- Se obtiene una gran variedad de productos, lo que lleva a una organización empresarial compleja con importantes interdependencias y autoconsumo.
- Existe un amplio abanico de cuotas de mercado para los distintos productos.
- Es un gran consumidor de materias primas y energía. Estos factores han determinado cambios orientados al aprovechamiento de materias primas alternativas y fuentes renovables de energía, mayor eficiencia energética, etc.

En la figura 3, se resumen los principales factores condicionantes del desarrollo de la industria química.

El número de productos que se obtienen en la industria química es muy alto, pero la gran mayoría de ellos (alrededor del 85%) se producen a partir de un número limitado de productos químicos, denominados *de base*, que son producidos a partir de una decena de materias primas.

**Figura 3**  
FACTORES CONDICIONANTES DEL DESARROLLO DE LA INDUSTRIA QUÍMICA



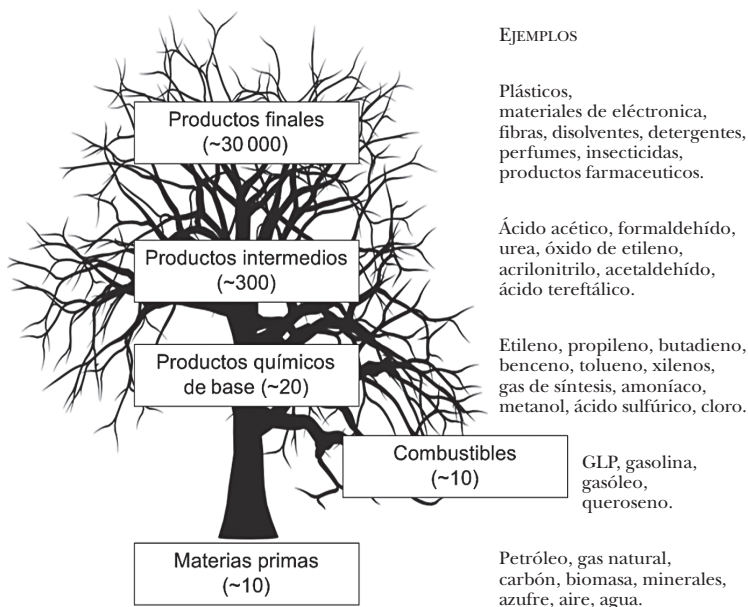
Estas materias primas pueden ser divididas en inorgánicas (aire, agua, minerales...) y orgánicas (petróleo, gas natural, carbón, biomasa).

La conversión de productos químicos de base permite producir alrededor de 300 diferentes productos intermedios, que servirían para obtener unos 30 000 productos finales, que pueden ser productos químicos avanzados, especialidades o productos para el consumidor.

En general, en cada etapa la complejidad de las moléculas se hace mayor, y aumenta el valor añadido de los productos químicos obtenidos.

En la figura 4, se muestra una estructura de tipo árbol de la industria química [1].

**Figura 4**  
ESTRUCTURA DE LA INDUSTRIA QUÍMICA [1]



En resumen, en la actualidad, la mayor parte de los compuestos orgánicos valiosos, así como los combustibles de automoción y aviación, se obtienen a partir de materias primas fósiles y finitas, como son el petróleo y el gas natural.

En este contexto, en esta publicación se van a mostrar unos datos relativos a la industria química española, que demuestran que es un sector clave en la economía del país, y la evolución en el tiempo de la industria química, describiendo sus principales retos e hitos. Asimismo, se analizará el concepto de *biorrefinería*, que se plantea como un cambio de paradigma de la industria química, con algunos ejemplos de biorrefinerías, y unas consideraciones finales.





## LA INDUSTRIA QUÍMICA, SECTOR CLAVE EN LA ECONOMÍA ESPAÑOLA

La industria química es uno de los sectores clave de la economía española. Se van a mostrar de forma muy resumida unos datos extraídos del informe «Radiografía del sector químico español, 2017» [2], presentado por FEI-QUE (Federación Empresarial de la Industria Química Española) en noviembre de 2017.

Los datos corresponden a los grupos CNAE (Clasificación Nacional de Actividades Económicas) 20: Industria química y 21: Fabricación de productos farmacéuticos.

Además, hay otras industrias que no pertenecen a los números CNAE mencionados, pero que no dejan por ello de tener una gran dependencia científica y tecnológica de la química y de la ingeniería química. Así, se pueden citar algunos grupos que corresponden a los siguientes CNAE: industria de la alimentación (CNAE 10), fabricación de bebidas (CNAE 11), industria textil (CNAE 13), industria del papel (CNAE 17), coquerías y refino del petróleo (CNAE 19), fabricación de productos de caucho y plástico (CNAE 22), fabricación de otros productos minerales no metálicos (CNAE 23), metalurgia: fabricación de productos de hierro, acero y ferroaleaciones (CNAE 24), suministro de agua, actividades de saneamiento, gestión de residuos y descontaminación (CNAE 35), recogida

y tratamiento de aguas residuales (CNAE 37), y recogida, tratamiento y eliminación de residuos; valorización (CNAE 38).

En la figura 5, se muestran datos clave correspondientes al sector químico español (CNAE 20 y 21).

Se puede destacar que la cifra de negocios es de 59 020 millones de euros, el 12,8 % del PIB industrial, y genera más de 585 000 empleos entre directos, indirectos e inducidos, de los que 193 000 son empleo directo.

En la tabla 1 se muestra la distribución sectorial de la cifra de negocios. Se puede observar que el 72,3% corresponde a la industria química y el 27,7% restante a la fabricación de productos farmacéuticos.

Dos factores continúan siendo muy importantes en el futuro de la industria química española: su capacidad exportadora y su liderazgo innovador. Se puede observar en la figura 5 que la exportación supone el 55% de la cifra de negocios total, y que en el año 2015 el gasto en I+D fue el 25% del total industrial.

**Figura 5**  
DATOS CLAVE DEL SECTOR QUÍMICO ESPAÑOL, AÑOS 2015, 2016 [2]

<b>N.º de empresas (2016)</b>	<b>Cifra de negocios (2016)</b>	<b>Contribución económica (2015)</b>	<b>Exportaciones (2016)</b>	<b>Ventas en el exterior (2016)</b>
<b>3034</b>	<b>59 020 M€</b>	<b>12,8 %</b> del PIB industrial	<b>32 473 M€</b>	<b>55,0%</b> del total
<b>Empleo directo (2017, T3)</b>	<b>Empleo generado (2016)</b>	<b>Contratos indefinidos (2016)</b>	<b>Retribución media (2016)</b>	<b>Ventas por empleado (2016)</b>
<b>193 000</b> asalariados	<b>&gt;585 000</b> empleos	<b>94%</b> del total	<b>37 618 €</b> anuales por empleado	<b>329 000 €</b>
<b>Gasto en I+D (2015)</b>	<b>Personal investigador (2015)</b>	<b>Empresas innovadoras (2015)</b>	<b>Consumo aparente (2016)</b>	<b>Inversión (2016)</b>
<b>25%</b> del total industrial	<b>23%</b> del total industrial	<b>57%</b> del total del sector	<b>1386 €</b> por habitante y año	<b>12,2%</b> del valor añadido

**Tabla 1**  
DISTRIBUCIÓN SECTORIAL DE LA CIFRA  
DE NEGOCIOS DE LA INDUSTRIA QUÍMICA EN ESPAÑA [2]

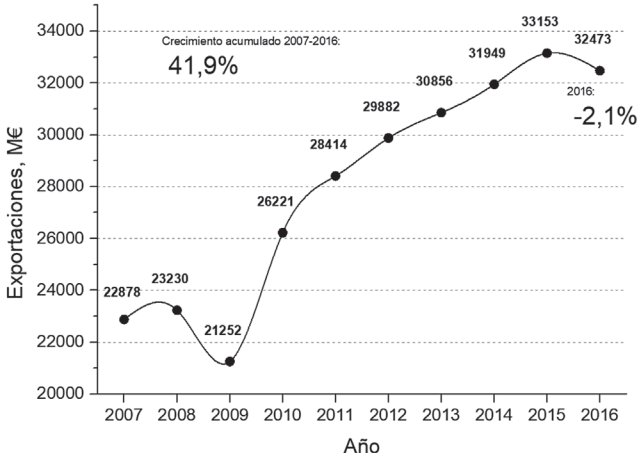
SECTOR QUÍMICO – CNAE 20+21		59020 MILLONES €	100,0 %
<b>20</b>	<b>INDUSTRIA QUÍMICA</b>	<b>42 653</b>	<b>72,3</b>
201	Química Básica	24 355	41,3
2011	<i>Gases Industriales</i>	1595	2,7
2012	<i>Colorantes y Pigmentos</i>	667	1,1
2013	<i>Química Inorgánica</i>	1607	2,7
2014	<i>Química Orgánica</i>	7756	13,1
2015	<i>Fertilizantes y Compuestos Nitrogenados</i>	1525	2,6
2016	<i>Plásticos en formas primarias</i>	10 908	18,5
2017	<i>Caucho en formas primarias</i>	297	0,5
202	Agroquímica	963	1,6
203	Pinturas, Barnices y Tintas	4224	7,2
204	Detergencia, Perfumería y Cosmética	7995	13,5
2041	<i>Detergencia</i>	3.899	6,6
2042	<i>Perfumería y Cosmética</i>	4.096	6,9
205	Otros Productos Químicos	4790	8,1
206	Fibras Artificiales y Sintéticas	326	0,6
<b>21</b>	<b>FABRICACIÓN DE PRODUCTOS FARMACÉUTICOS</b>	<b>16 367</b>	<b>27,7</b>
211	Materias Primas Farmacéuticas	3737	6,3
212	Especialidades Farmacéuticas	12 630	21,4

Es interesante también analizar la evolución de los datos principales a lo largo de los últimos años. En la figura 6, se muestra la evolución de las exportaciones en el período 2007-2016. Se observa que en el año 2009 hubo un descenso en las exportaciones, para luego aumentar en los siguientes años hasta el año 2016, en el que hubo de nuevo una ligera disminución.

Por lo que respecta a la inversión y el gasto en I+D+i, en la figura 7 se muestra el porcentaje del sector químico con respecto al total, en el período 2007-2015.

**Figura 6**

EVOLUCIÓN DE LAS EXPORTACIONES EN EL SECTOR. PERÍODO 2007-2016

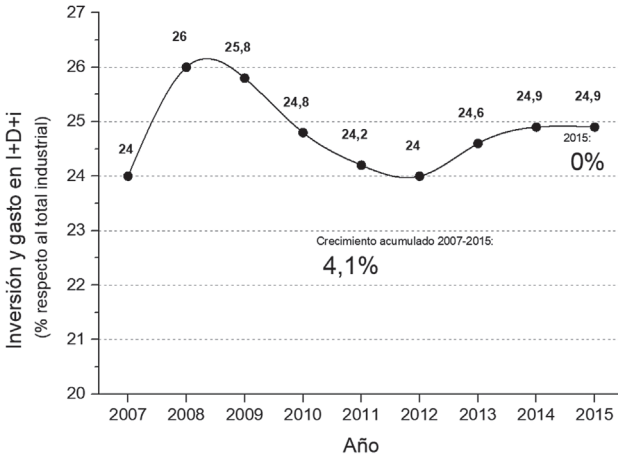


Fuente: Dirección General de Aduanas y FEIQUÉ [2]

**Figura 7**

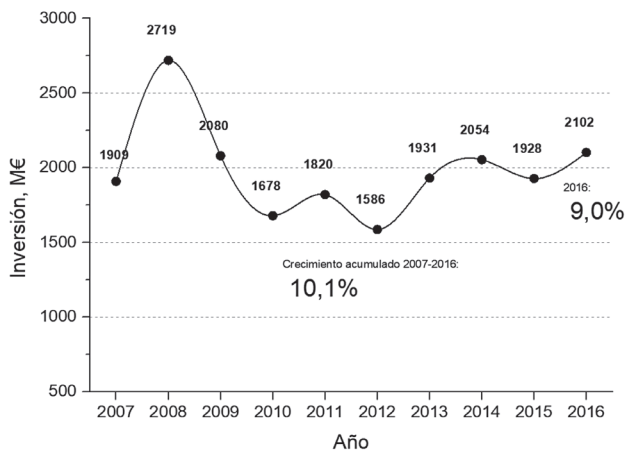
EVOLUCIÓN DE LA INVERSIÓN Y GASTO EN I+D+I.

PORCENTAJE DEL SECTOR RESPECTO AL TOTAL INDUSTRIAL. PERÍODO 2007-2015



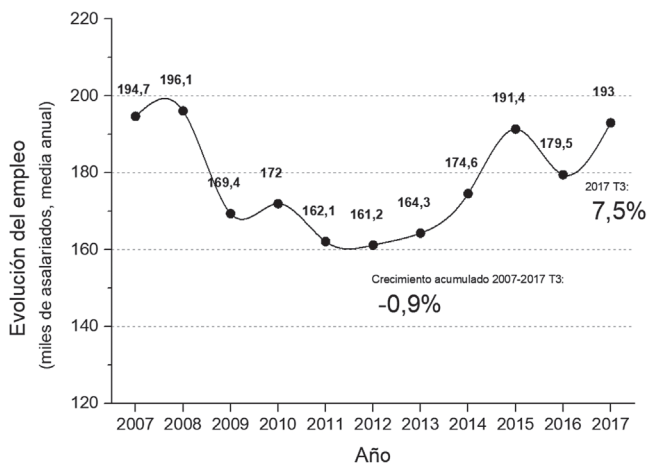
Fuente: INE y FEIQUÉ [2]

**Figura 8**  
EVOLUCIÓN DE LA INVERSIÓN EN EL SECTOR. PERÍODO 2007-2016



Fuente: Encuesta Industrial de Empresas y FEIQUÉ [2]

**Figura 9**  
EVOLUCIÓN DEL EMPLEO EN EL SECTOR QUÍMICO. PERÍODO 2007-2017



Fuente: Encuesta de población activa [2]

Se puede observar que, con algunas oscilaciones, el porcentaje se mantiene entre el 24 y el 26%. Hubo un descenso entre los años 2008 y 2012, a partir del cual va aumentando ligeramente.

Otro dato interesante es la evolución de la inversión realizada en la industria química en ese mismo período 2007-2016, que se muestra en la figura 8. Se puede observar una oscilación de la inversión, entre 1586 y 2719 millones de euros anuales. El dato del año 2016 corresponde a un valor intermedio, 2102 M.

Finalmente, en la figura 9, se muestra la evolución del número de empleos directos en el período 2007- 3.<sup>er</sup> trimestre de 2017. Se puede observar que hubo un descenso importante en el período comprendido entre 2009 y 2013, empezando en la actualidad a recuperarse los valores de 2007.

De todos los datos analizados, se puede inferir que efectivamente el sector químico es clave para la economía española, y que hay que tratar de contribuir a su desarrollo. Semejantes conclusiones se pueden deducir si se analizan los datos correspondientes a otros países desarrollados.

## EVOLUCIÓN DE LA INDUSTRIA QUÍMICA

El estado actual de la industria química no se ha logrado de forma espontánea, sino que ha sido debido a una serie de acontecimientos que han tenido lugar a lo largo de la historia. Es por ello interesante presentar brevemente algunos de los retos que ha habido que encarar en la industria química y cómo han podido ser superados mediante el conocimiento científico-tecnológico.

Es conocido que los procesos químicos han sido utilizados por el hombre desde muy antiguo con el fin de cubrir sus necesidades más prioritarias como son la comida, el vestido y la vivienda. Así, se pueden citar procesos químicos como son el fuego, la producción de colorantes, el curtido de cuero, la elaboración de cerveza, etc. [3].

Ahora bien, se considera que la moderna industria química comienza a finales del siglo XVIII como consecuencia de la Revolución Industrial, que empezó en Europa con la mecanización de la industria textil, con las técnicas de producción de hierro y el uso acrecentado de carbón [4].

Los principales factores que han determinado el desarrollo de la industria química desde entonces son:

- Las necesidades a satisfacer.
- El conocimiento científico y desarrollo de la tecnología.

- La disponibilidad y los costes relativos de materias primas, recursos energéticos, mano de obra y tecnología.
- Las situaciones político-sociales.
- Los aspectos medioambientales, de salud y seguridad.

En la tabla 2 se muestran de forma cronológica algunos de los hitos más importantes que han contribuido al desarrollo de la industria química hasta la actualidad. Estos hitos han sido adaptados de los presentados por Moulijn y cols. [1]

De esta evolución de la industria química se desea destacar tres períodos: a) El desarrollo de productos inorgánicos, b) La era del petróleo y la petroquímica y c) El período de sostenibilidad.

**Tabla 2**  
HITOS IMPORTANTES EN LA HISTORIA DE LA INDUSTRIA QUÍMICA

Año	Hito
1746	John Roebuck inicia la producción de ácido sulfúrico con el proceso de cámara de plomo a escala industrial.
1789	Nicolas Leblanc desarrolla un proceso para convertir cloruro sódico en carbonato sódico, aunque no se industrializó hasta 1810.
1831	Peregrine Phillips patenta el proceso de contacto para la fabricación de ácido sulfúrico concentrado. Es la primera mención de catalizadores heterogéneos para un proceso a gran escala.
1850	Samuel Kier construye una primera pequeña refinería de petróleo en Pittsburgh, Pensilvania, USA.
1856	William Henry Perkin sintetiza el primer colorante de anilina a partir de alquitrán de carbón. Se considera el primer compuesto orgánico de uso comercial sintetizado. Hasta entonces se obtenía a partir de recursos naturales.
1863	Ernest Solvay perfecciona su método para producir carbonato sódico.
1864	El gobierno británico elabora el «Alkali Works Act», primer ejemplo de regulación medioambiental.
1874	Henry Deacon desarrolla el proceso Deacon para convertir ácido clorhídrico en cloro.
1900	Con la llegada de la generación de potencia eléctrica a gran escala, comienza la producción de cloro-álcalis.
1905	Fritz Haber y Carl Bosch desarrollan el proceso para producir amoníaco a partir de sus elementos en la industria química. El proceso fue comercializado en 1910.



Año	Hito
1907	Wilhelm Normann introduce la hidrogenación de grasas.
1909	Leo Baekeland patentó la baquelita. Standard Oil Company comienza la producción a gran escala de isopropanol a partir de petróleo. Se considera el primer proceso a gran escala usando petróleo como materia prima.
1920	Union Carbide pone en marcha la primera planta de producción de etileno a partir de gas natural. Unos años más tarde, el etileno reemplazaría al acetileno como compuesto básico de síntesis de alto número de productos químicos
1923	Matthias Pier (BASF) desarrolla un proceso a alta presión para producir metanol. Se considera como el primer proceso para producir compuestos orgánicos a gran escala. Franz Fischer y Hans Tropsch desarrollan el proceso Fischer-Tropsch, un método para producir combustibles líquidos sintéticos a partir de gas de síntesis obtenido por gasificación de carbón.
1926	Fritz Winkler introduce un proceso comercial para gasificación de carbón en lecho fluidizado. Standard Oil Company construye la primera planta de reformado con vapor de agua, que permite obtener gas de síntesis, materia prima clave de la industria química.
1930	IG Farben construye la primera planta de producción de poliestireno. Wallace Carrothers descubre el nylon. La producción la comenzó Dupont en 1938
1931	Se desarrolla el proceso de epoxidación de etileno para la producción de óxido de etileno.
1933	Eric Fawcett y Reginald Gibson (ICI), por casualidad, descubren el polietileno aplicando muy alta presión a una mezcla de etileno y benzaldehído.
1934	Es la primera vez que un coche utiliza neumáticos de un caucho sintético, el neopreno.
1936	Eugène Houdry desarrolla un método de craqueo catalítico de fracciones pesadas de petróleo para obtener gasolina, conduciendo al desarrollo de la primera refinería de petróleo moderna. En 1942 se introdujo el craqueo catalítico en lecho fluidizado.
1938	Comienza el proceso de alquilación para la producción de compuestos de alto octanaje.
1939	Comienza la producción a gran escala de polietileno de baja densidad, a alta presión, y de policloruro de vinilo.
1940	Standard Oil Company desarrolla el reformado catalítico de naftas para producir gasolina de alto octanaje. Este proceso también permite obtener aromáticos (BTX), materia prima base de la petroquímica.
1941	Jersey Standard (predecesor de Exxon Mobil) desarrolla el primer craqueo con vapor de agua de productos derivados de petróleo para obtener etileno, propileno y butadieno.
1950	El etileno reemplaza al acetileno como la principal materia prima base de la petroquímica.

Año	Hito
1953	Karl Ziegler introduce el catalizador para la producción de polietileno de alta densidad.
1954	Phillips Petroleum introduce los catalizadores basados en cromo para la obtención de polietileno de baja densidad. Este proceso se convirtió en 1956 en el proceso de mayor producción de polietileno.
1957	Se produce comercialmente polipropileno isotáctico, basado en la investigación de Giulio Natta, lo cual fue posible por el desarrollo del catalizador Ziegler.
1960	Se comercializan dos importantes procesos industriales: etileno a acetaldehído (Wacker) y producción de acrilonitrilo (SOHIO), monómero de las fibras acrílicas.
1963	BASF desarrolla el primer proceso de carbonilación de metanol para la producción de ácido acético basado en un catalizador homogéneo de cobalto.
1964	Se desarrolla un alto número de catalizadores. Por ejemplo, Mobil Oil desarrolló un catalizador de zeolita para el craqueo catalítico. Este catalizador presenta una actividad mucho mayor que los clásicos de sílice-alúmina, lo que permitió utilizar un reactor de transporte.
1966	ICI comercializa la síntesis de metanol a baja presión.
1970s	La preservación de medio ambiente adquiere gran relevancia. Se desarrolla un importante número de catalizadores enfocados al medio ambiente. Se potencia la eficiencia energética (crisis de 1973 y 1979). Se produce bioetanol a gran escala.
1980s	Se introducen nuevos procesos catalíticos, como por ejemplo la reducción catalítica selectiva para reducir las emisiones de NOx y metalocenos para la producción de polietileno de baja densidad lineal. Emerge la biotecnología
1990s	Se descubren los nanotubos de carbono, que se atribuye a Sumio Iijima. Emerge la nanotecnología
2000s	Aparecen nuevos paradigmas y conceptos. Entre ellos, se pueden citar la importancia que adquiere la tecnología de productos, el desarrollo de la intensificación de procesos, así como la consolidación del concepto de biorrefinería.

## Era de los productos inorgánicos

El primer gran desarrollo de la industria química vino de la demanda de diversos productos inorgánicos, como el ácido sulfúrico, los álcalis y el amoníaco. Se van a describir brevemente los procesos de producción, enfatizando los principales retos científico-tecnológicos que se superaron en ellos.

## Desarrollo de la producción de ácido sulfúrico

Una gran contribución del siglo XVIII se debe a John Roebuck que en 1746 construyó la primera cámara de plomo, que permitió obtener ácido sulfúrico a mayor escala, con una concentración del 35-40%. Hasta entonces los recipientes en los que se fabricaba ácido sulfúrico eran de vidrio. Es el proceso conocido como método de cámaras de plomo. Los óxidos de nitrógeno que salían de las cámaras no fueron tomados en consideración hasta que Louis Joseph Gay-Lussac en 1827 materializó su recuperación. En 1859, John Glover introdujo una segunda torre, por lo que se consiguió concentrar el ácido sulfúrico hasta el 78%. Desde entonces, se generalizó la utilización de las dos torres. La importancia que adquirió el ácido sulfúrico la corrobora la afirmación que hizo Justus Liebig en 1843 [5]: «podemos juzgar la prosperidad económica de un país por la cantidad de ácido sulfúrico que consume».

En 1831, Peregrine Phillips patentó el proceso de contacto para producir ácido sulfúrico concentrado y óleum. Fue la primera mención a los catalizadores heterogéneos para procesos a gran escala. El proceso comenzó a tener éxito a finales del siglo XIX y actualmente es el proceso que se utiliza.

En España, durante el siglo XVIII y comienzos del XIX, el ácido sulfúrico se importaba principalmente de Inglaterra y Francia, y las primeras cámaras de plomo se instalaron en 1820 cerca de Barcelona [6].

En la actualidad, el ácido sulfúrico se produce siguiendo el proceso del método de contacto con las correspondientes mejoras que responden principalmente a una integración energética y, sobre todo, a la cada vez más restrictiva legislación medioambiental sobre las emisiones de  $\text{SO}_2$ .

El proceso consta principalmente de tres etapas:

1) Oxidación de azufre a  $\text{SO}_2$

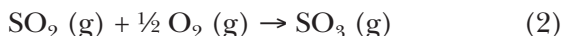


Cuando el azufre se introduce en fase sólida el calor de reacción a  $25^\circ\text{C} = -297 \text{ kJ/mol SO}_2$ .

Al ser una reacción exotérmica, el calor generado durante la conversión de azufre se traduce en un aumento de temperatura de los gases. Estos gases se deben enfriar antes de entrar en el primer reactor. Este enfriamiento se aprovecha para obtener energía. Es un caso sencillo de integración energética en el proceso.

Aunque es exotérmica, la constante de equilibrio a la temperatura de operación es muy alta, por lo que no tiene limitaciones termodinámicas. Se consigue una conversión de azufre prácticamente total.

2) Oxidación de  $\text{SO}_2$  a  $\text{SO}_3$



Su calor de reacción a  $25^\circ\text{C}$  es  $-99 \text{ kJ/mol SO}_2$ . Es también una reacción exotérmica y, en este caso, la constante de equilibrio y la conversión de equilibrio sí disminuyen con el aumento de la temperatura.

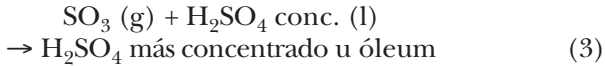
Ahora bien, a temperaturas bajas, la cinética de reacción es muy lenta, por lo que, a tiempos de reacción razonables, no se conseguirían conversiones aceptables de  $\text{SO}_2$ . Para aumentar la velocidad de reacción se utiliza un catalizador sólido, de  $\text{V}_2\text{O}_5$  sobre sílice. Se considera que este proceso es pionero en utilizar catalizadores sólidos en una producción a gran escala.

Aunque se utilice el catalizador se necesitan temperaturas superiores a  $400^\circ\text{C}$  para que la velocidad de reacción sea significativa. Por lo tanto, hay un efecto contrapuesto

de la temperatura sobre la termodinámica y la cinética de reacción, siendo importante el control de la temperatura.

El reactor más adecuado es un lecho fijo adiabático. En este reactor la temperatura aumenta a lo largo del lecho, por lo que, para controlar la temperatura se usan varios lechos fijos adiabáticos en serie con enfriamiento entre ellos.

### 3) Absorción de $\text{SO}_3$



El  $\text{SO}_3$  se absorbe en ácido sulfúrico concentrado. El producto obtenido depende de la cantidad de  $\text{SO}_3$  y de  $\text{H}_2\text{O}$ . Si hay exceso de  $\text{H}_2\text{O}$  sobre el  $\text{SO}_3$  se obtiene ácido sulfúrico más concentrado y si hay exceso de  $\text{SO}_3$  se obtiene óleum (que es  $\text{SO}_3$  absorbido en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

El gran reto de la producción de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  es conseguir una conversión prácticamente total de  $\text{SO}_2$ , no solo porque si no se perdería producto, sino, sobre todo, para cumplir la legislación que se refiere a las emisiones de  $\text{SO}_2$ .

Para conseguir este reto contribuye la utilización de varios lechos en serie y sobre todo una solución que consiste en utilizar dos columnas de absorción. Una trata los gases que salen de un lecho determinado antes de entrar en el siguiente. Se absorbe el  $\text{SO}_3$  formándose generalmente óleum. Se consigue que el gas que entre en el siguiente lecho no lleve  $\text{SO}_3$  y, así, para una misma presión y temperatura, se tiene mayor conversión de equilibrio. La segunda columna trata los gases que salen del último lecho y, generalmente, se obtiene ácido sulfúrico concentrado.

Es una solución imaginativa, en la que se aprovecha la sinergia entre operaciones unitarias de separación y reactores químicos. Se puede considerar como uno de los precedentes de uno de los conceptos más en boga actualmente, como es el de intensificación de procesos.

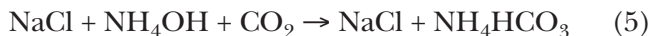
## Desarrollo de la producción de álcalis

Por lo que respecta a los álcalis, en el siglo XVII se obtenían a partir de fuentes vegetales. La Academia Francesa convocó un concurso para premiar a quien descubriera un proceso que permitiera obtener álcalis de fuentes no vegetales. El proyecto más prometedor fue el de Nicolás Leblanc (1789), en el que se descomponía la sal común con ácido sulfúrico y el sulfato sódico resultante se calentaba con carbón y carbonato cálcico. Leblanc publicó en los *Annales de Chimie* (1797) un resumen del proceso.

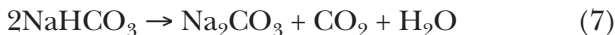
Posteriormente, el proceso Leblanc fue sustituido por el de Solvay que utiliza la reacción de una solución concentrada de cloruro sódico, amoníaco y dióxido de carbono, obteniendo hidrogenocarbonato sódico. El método fue sugerido por Fresnel en 1810, pero no empezó a reemplazar al método Leblanc hasta 1873. Desde el punto de vista químico no ofrecía dificultad, pero sí la presentaba desde un punto de vista tecnológico, puesto que no se conocía la forma de realizar los procesos continuos con una elevada eficacia y a una gran escala de producción. Con el proceso Solvay se demuestra que es posible la operación continua a gran escala y crea las condiciones para un control del proceso y alta eficacia en la operación. Sin embargo, durante años, muchos de sus contemporáneos prefirieron seguir trabajando en discontinuo con el fin de reproducir a escala industrial el proceso de laboratorio, a fin de obviar, en lo posible, los problemas que conllevaba el cambio de escala.

El proceso Solvay sigue en vigor en la actualidad. Las etapas más importantes de este proceso son:

1) Formación de hidrogenocarbonato amónico,  $\text{NH}_4\text{HCO}_3$



2) Formación de carbonato sódico,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$



Junto a las reacciones mencionadas, este proceso destaca por el desarrollo de otras etapas que permiten recuperar los productos necesarios.

Así, el amoníaco necesario para la reacción 4 se recupera a partir de la reacción 8:



Y el  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  necesario para la reacción 8 se obtiene por descomposición térmica del  $\text{CaCO}_3$  y posterior hidratación de  $\text{CaO}$ :



La reacción 9 también permite obtener  $\text{CO}_2$ , necesario para la reacción 5.

La descomposición térmica de  $\text{CaCO}_3$  es endotérmica (su calor de reacción a  $25^\circ\text{C}$  es  $176 \text{ kJ/mol CaCO}_3$ ), y tiene lugar a altas temperaturas, por lo que necesita energía. Esta se puede conseguir mediante la combustión conjunta de coque, reacción 11,



que es exotérmica (su calor de reacción a  $25^\circ\text{C}$  es  $-396 \text{ kJ/mol CO}_2$ ) y, además, también permite obtener  $\text{CO}_2$ .

Se puede observar que el proceso Solvay es un claro ejemplo de integración desde un punto de vista químico, con una importante recuperación en el propio proceso de los reactivos requeridos.

Mientras en Europa se generalizó la producción de carbonato sódico mediante el método Leblanc, España

quedaba al margen. Únicamente a finales del siglo XIX, y con el método Solvay, se abrió el camino hacia la fabricación de álcalis en España.

## **Comienzo de la disciplina de Ingeniería Química**

El proceso Solvay presentaba unas características muy interesantes para esa época, como son la posibilidad de operación continua a gran escala, el reciclado de productos, el aprovechamiento de subproductos, la disminución de residuos y la eficiencia de costes, que se considera que fueron decisivos para dar forma a la disciplina de Ingeniería Química.

Los principales hitos de los comienzos de esta disciplina son:

- En el Reino Unido, George E. Davis imparte en 1887 las primeras lecciones de Ingeniería Química en Manchester Technical School, actualmente The University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST). Estas lecciones se publicaron en 1901 con el título de *A handbook of Chemical Engineering*.
- En Estados Unidos, en 1888 el Massachusetts Institute of Technology (MIT) introduce cursos de Ingeniería Química, en 1904 comienza a publicar la revista *The Chemical Engineer* y en 1908 se crea la American Institute of Chemical Engineers (AIChE).

En España, la creación de la titulación de Ingeniería Química es muy reciente, ya que hasta 1992 no se publicó el Real Decreto 923/1992, de 17 de julio, por el que se establece el título universitario oficial de Ingeniero Químico (BOE, 27 de agosto 1992).



Anteriormente, en España, la aproximación al título de Ingeniero Químico era con el título de Ingeniero Industrial Químico o Licenciado en Ciencias Químicas, especialidad Química Técnica o Química Industrial.

## **Desarrollo de la producción de amoníaco**

El proceso Haber-Bosch para la producción de amoníaco fue comercializado en 1910. Está considerado como uno de los procesos químicos más importantes de todos los tiempos. Por un lado, consiguió fijar nitrógeno y fue desarrollado originariamente para producir fertilizantes. Por otro lado, hubo que superar unos retos científico-técnicos muy importantes.

El amoníaco se produce a partir de la reacción



reacción exotérmica cuyo calor de reacción a 25 °C es  $-45,7 \text{ kJ/mol NH}_3$ .

A pesar de la sencillez de la estequiometría, no es fácil conseguir rendimientos significativos a amoníaco. Desde el punto de vista termodinámico, un aumento de temperatura implica un descenso importante de la constante de equilibrio, por lo que, debido a que hay una reducción de moles en fase gas, para aumentar la conversión de equilibrio se trabaja a alta presión.

Por otro lado, el nitrógeno molecular es muy poco reactivo, por lo que hubo que hacer un trabajo muy amplio para obtener catalizadores adecuados para la etapa de adsorción disociativa de nitrógeno. Junto al catalizador es muy importante conseguir operar en el reactor siguiendo un perfil óptimo de temperaturas, que permita tener la máxima velocidad de reacción en cada posición.

Para conseguir superar estos retos se hicieron diseños muy originales combinando reactores de lecho fijo en serie o en paralelo junto con cambiadores de calor. Asimismo, para conseguir que la pérdida de presión del gas al atravesar los lechos no fuese grande, lo cual perjudicaría al valor de conversión de equilibrio, la empresa Topsoe desarrolló el reactor de flujo radial.

## **Era del petróleo**

El segundo período de tiempo en el desarrollo de la industria química que se desea destacar es la que suele denominarse *era del petróleo*. Este período comienza en 1930 con la potenciación del uso del petróleo y del gas natural asociado. El período de 1930 a 1960 es un período en el que se desarrollaron un alto número de importantes innovaciones en la industria química, con un número apreciable de avances científicos, basados en la industria del petróleo y del gas natural.

La primera refinería se construyó en 1850, pero se considera una refinería moderna la que da respuesta al gran aumento de la cantidad demandada de combustible como la gasolina, así como de su calidad, y la que permite obtener productos químicos que potencien la industria petroquímica.

## **Aumento de la demanda de gasolina**

El aumento de la demanda de gasolina hacía que la cantidad que necesitaba el mercado fuera superior a la que se obtenía directamente por destilación del crudo de petróleo. Esto hizo que se empezasen a desarrollar procesos que transformaban fracciones más pesadas del petróleo en gasolina.

Inicialmente se utilizaba el craqueo térmico a alta temperatura, pero la selectividad del proceso era baja (formándose una cantidad apreciable de olefinas) y, además, se formaba coque que se depositaba en las paredes del reactor, empeorando la transmisión de calor.

La verdadera revolución vino con el desarrollo del craqueo catalítico de fracciones pesadas del petróleo, en el que se utilizaban catalizadores con centros ácidos.

Los retos más importantes de este proceso eran cómo encarar el hecho de que el catalizador se desactivaba rápidamente y dar respuesta a la alta demanda de gasolina.

Los principales hitos en el proceso de craqueo catalítico son los siguientes:

- En 1936, Eugene Houdry desarrolla el proceso en lecho fijo. El gran inconveniente era la rápida desactivación del catalizador por deposición de coque, lo que limitaba mucho los tiempos de reacción. Esto hizo deducir la necesidad de desarrollar procesos continuos para el catalizador.
- En 1940, se desarrolla el Thermofor Moving Bed Catalytic Process (TCC). Era un proceso continuo para el sólido, con un reactor en el que se producía el craqueo y la desactivación del catalizador por coque, y otro en el que se producía la regeneración del catalizador mediante combustión del coque. Eran reactores de lecho móvil, por lo que la capacidad de producción era limitada, y con un tamaño de partícula de catalizador relativamente grande, por lo que se presentaban problemas de difusión interna.
- En 1942, y ante el aumento de la demanda de gasolina con motivo de la Segunda Guerra Mundial, se desarrolló el proceso de craqueo catalítico de lecho fluidizado (FCC). Ambos reactores, el de craqueo y

el de regeneración, eran de lecho fluidizado. Esto permitió aumentar la capacidad de producción. Un lecho fluidizado es adecuado para la combustión de coque, pero no para la reacción de craqueo, ya que el flujo del gas se aleja del de flujo pistón.

- En 1964, se desarrolla el catalizador de zeolita, catalizador de gran actividad para el craqueo catalítico, a la vez que se desactiva en pocos segundos. Esto permite utilizar reactores con pequeños tiempos de residencia, como el de transporte. El reactor de regeneración sigue siendo un lecho fluidizado. Es el proceso y tecnologías que se usan en la actualidad.

El proceso de craqueo catalítico permite visualizar un cambio importante de tecnologías, que responde a un aumento de la demanda del producto y al descubrimiento de nuevos catalizadores. Además, la reacción de craqueo catalítico presenta una importante demanda de energía, que en este caso es suministrada por la reacción exotérmica de la combustión de coque. Es un claro ejemplo de cómo la comunidad científico-tecnológica consiguió convertir un defecto (desactivación del catalizador por coque) en una virtud (suministro de energía por combustión del coque).

### **Mejora de la calidad de las gasolinas**

Otro factor importante del desarrollo científico-tecnológico de este período es el que corresponde a la demanda de un aumento de la calidad de las gasolinas (cuantificada por el índice de octano).

En 1938, se comercializa el proceso de alquilación que permite obtener isooctano y, sobre todo, en 1940, se desarrolla el proceso de reformado catalítico de naftas de petróleo. En este proceso se llevan a cabo principalmente

reacciones de isomerización de parafinas y deshidrogenación de naftenos. Llama la atención que se introduzca  $H_2$  y opere a presión, ya que ocurren reacciones de deshidrogenación y la presión no favorece desde un punto de vista termodinámico. El motivo es que el  $H_2$  reacciona con el coque formado disminuyendo la desactivación del catalizador y esta reacción está favorecida por la presión. Esto permite utilizar reactores discontinuos para el sólido de lecho fijo. En este proceso también se han desarrollado reactores de flujo radial para disminuir la pérdida de presión del gas al atravesar el lecho fijo.

Este proceso adquiere gran importancia en la refinera, ya que, además de conseguir un aumento del índice de octano de los compuestos alimentados, permite obtener aromáticos que son una de las materias primas base de la petroquímica.

## **Desarrollo de la petroquímica**

Otro sector industrial que se desarrolló muchísimo en el período 1930-1960 es el petroquímico. Las principales materias primas básicas para este sector son las olefinas, el gas de síntesis y los aromáticos.

La olefina principal es el etileno, que desplazó al acetileno como materia prima básica de la petroquímica.

En 1920, ya se puso en marcha una primera planta de producción de etileno a partir del gas natural, pero el gran despegue de las olefinas fue en 1941 cuando se desarrolló el craqueo con vapor de agua a partir de productos derivados del petróleo para obtener olefinas. Es un craqueo térmico a altas temperaturas. No es muy selectivo, ya que se obtiene un amplio espectro de productos (etileno, propileno, butadieno, gasolina de pirólisis...), pero la mayoría de ellos de gran aplicabilidad.

Una de las primeras aplicaciones del etileno y del propileno es la obtención de polímeros, polietileno y polipropileno, fundamentalmente.

En 1939, se produce el polietileno de baja densidad a alta presión que se complementó, en 1954, con un proceso con catalizadores de cromo. El desarrollo de catalizadores de Ziegler, en 1953, permitió la producción de polietileno de alta densidad y, ya en la década de 1980, el desarrollo de catalizadores de metaloceno permitió la producción de polietileno de baja densidad lineal.

Para el caso del polipropileno, es importante destacar la producción en 1957 de polipropileno isotáctico, que se basó en la investigación de G. Natta con catalizadores Ziegler.

## **Era de la sostenibilidad**

El tercer período de tiempo que se desea destacar en el desarrollo de la industria química es la que se suele denominar *era de la sostenibilidad*.

Desde finales de 1960 aumenta la concienciación medioambiental y de seguridad en la sociedad, lo que se traduce en el desarrollo de una industria química más sostenible. A la preocupación medioambiental, se añade la crisis de la energía en la década de 1970.

Así, comenzó el desarrollo de un alto número de catalizadores o de diferentes tecnologías con el objetivo de reducir emisiones.

Desde un punto de vista estratégico, aumenta el consenso de que el tema medioambiental habrá que encararlo en origen, intentando evitar la formación de los contaminantes (medidas preventivas) en vez de intentar reducirlos posteriormente (medidas correctivas). Esto se podría hacer cambiando la materia prima, la tecnología o el proceso, optimizando las condiciones de operación

desde un punto de vista medioambiental o de seguridad...

El concepto de *sostenibilidad* es global y complejo, ya que, además de la protección de la salud y del medio ambiente, incorpora prácticas de responsabilidad social y económica. En el caso de la industria química, los doce principios de la química verde, que presentaron Anastas y Warner [7], contribuyen a entender las prácticas más importantes que se deben desarrollar en una industria química sostenible.

Brevemente, estos 12 principios son:

- Prevención: Es mejor prevenir la formación de residuos que tratar de eliminarlos una vez formados.
- Economía atómica: Los métodos sintéticos deberían ser diseñados para maximizar la incorporación de todos los materiales usados en el proceso, en el producto final deseado.
- Síntesis de productos químicos menos peligrosos. Siempre que sea posible, los métodos de síntesis deberían ser diseñados para usar y generar sustancias que posean poca o nula toxicidad para la salud humana y el medio ambiente.
- Diseño de productos más seguros. Los productos químicos deberían ser diseñados de forma que, preservando la función deseada, se minimice su toxicidad.
- Disolventes y auxiliares más seguros. Las sustancias auxiliares (disolventes, agentes de separación...) solo deben usarse cuando sean necesarios y cuando se usen deben ser inocuos.
- Diseño para eficiencia energética. Deben tenerse en cuenta los impactos de los requerimientos de energía sobre el medio ambiente y la economía.

- Uso de materias primas renovables. Siempre que sea posible, en vez de materias primas fósiles y finitas, deben usarse materias primas renovables.
- Reducción de derivados: Debe evitarse, en lo posible, la formación de derivados, ya que las etapas en que intervienen requieren de reactantes adicionales y se pueden generar residuos.
- Catalizadores: Deben utilizarse catalizadores lo más selectivos posible.
- Producción de productos biodegradables. Los productos químicos deberían ser diseñados de forma que al final de su vida se degraden en compuestos inocuos y no persistan en el medio ambiente.
- Prevención de la contaminación mediante análisis a tiempo real. Se deberían desarrollar metodologías analíticas para monitorizar a tiempo real. Esto podría permitir controlar el proceso antes de la formación de sustancias peligrosas.
- Prevención de accidentes. Debería minimizarse el potencial para accidentes químicos, incluyendo explosiones y fuegos.

## **Retos actuales y futuros de la industria química**

Tanto en el presente como en el futuro se debe potenciar el concepto de *industria química sostenible*, que debe adquirir mucha importancia en la evolución de los procesos químicos y de la industria química.

Está claro que para las empresas del sector químico no solo son importantes los aspectos económicos (costes de inversión, de materias primas, etc.), sino también medioambientales y de seguridad (emisiones contaminantes, residuos, riesgos de explosión, higiene industrial) y sociales (número de empleados, de accidentes de trabajo...).



Una empresa necesita usar recursos económicos con la mayor eficiencia posible, pero esto no debe ser suficiente. El impacto ambiental de los procesos de producción debe ser el menor posible y se deben reducir, y si es posible valorizar, los residuos generados.

Además, debido a que las materias primas de origen fósil son finitas y presentan diversos problemas en su procesamiento, se pone el foco en el aprovechamiento de materias primas renovables, y en el reciclado y valorización de materiales, productos y residuos.

En este contexto, se plantea que hay tres campos importantes en los que se puede centrar la industria química para un adecuado desarrollo basado en la sostenibilidad. Son campos generales en los que el conocimiento, tanto científico como tecnológico, así como la innovación, deben ser los catalizadores y, en ellos, la interdisciplinariedad es clave. Estos campos son: Tecnología del producto, Intensificación de procesos y Biorrefinerías.

En lo que se refiere a la Tecnología del producto, el foco está en el producto químico. Se deben desarrollar nuevos productos con mejores prestaciones que los actuales y además en su obtención se deberían cumplir las exigencias de una industria química sostenible. Por ejemplo, deberían diseñarse siguiendo los 12 principios de la química verde ya mencionados.

En lo que se refiere a la Intensificación de procesos, el foco está en el proceso químico. Es un concepto que fue planteado a principios del siglo XXI y que fue desarrollado principalmente por Stankiewicz y Moulijn [8]. Es una filosofía de diseño, es un cambio de paradigma. Engloba la concepción, el diseño y el desarrollo de equipos emergentes, técnicas de procesamiento y métodos de operación, que resulten en mejoras espectaculares en plantas de procesos, reduciendo marcadamente su tamaño con

un gran aumento de su eficiencia. Plantean que estos desarrollos pueden provocar la extinción de algunos tipos de equipos, así como de operaciones unitarias enteras.

La Intensificación de procesos puede estar centrada en los propios equipos, maximizando su rendimiento, o en un cambio de método, desarrollando estrategias para que con un solo equipo se puedan tener las mismas funcionalidades que se tienen actualmente utilizando diferentes equipos.

En la optimización de equipos se puede citar el desarrollo de reactores monolíticos, microrreactores, nuevos mezcladores, cambiadores de calor compactos, etc.

En el cambio de los métodos destaca el desarrollo de reactores multifunciones y separaciones híbridas que aprovechen la sinergia entre diferentes funciones. Así, se puede citar la destilación reactiva, la extracción reactiva, la cristalización reactiva, reactores de membrana, etc.

En lo que se refiere a la Biorrefinería, este concepto es más global, ya que engloba lo correspondiente a materias primas renovables, procesos y productos, y abarca un alto número de biorrefinerías.

En resumen, la industria química debe seguir evolucionando y si se plantea como un objetivo la consecución de una industria química basada en la sostenibilidad, el horizonte está en el desarrollo de las biorrefinerías y se debe ir hacia ello mediante una transición paulatina, una vez realizados análisis rigurosos de cada biorrefinería concreta.

Por su carácter global, y por su previsible desarrollo en el futuro, es por lo que se ha considerado interesante desarrollar el concepto de *biorrefinería* en el próximo apartado.

## LA BIORREFINERÍA

En la actualidad, las materias primas clave para la producción de la mayoría de los productos químicos orgánicos y combustibles son el petróleo y el gas natural.

Estas materias primas tienen en común diversas características:

- Son fósiles, no renovables, por lo que son finitos.
- Presentan problemas medioambientales en su procesamiento, como son los derivados de las emisiones y su contribución al efecto invernadero.
- Están territorialmente distribuidas de forma desigual, lo que hace que muchos países tengan una fuerte dependencia de las materias primas y energéticas con respecto a otros países.
- Hay una importante inestabilidad en sus precios.

Además, como ya se ha mencionado, ha adquirido mucha importancia el concepto de *industria química sostenible*, que incluiría la conservación del medio ambiente, el consumo eficiente de las materias primas y de la energía, así como la seguridad en el caso de la industria química.

Todos estos factores hacen que en muchos países se plantee un cambio radical en la forma de obtención de

los diversos productos y de la energía, basándose este cambio en el procesamiento de las materias primas renovables y en el aprovechamiento y valorización de los subproductos y residuos. En este contexto, adquieren gran valor conceptos como *bioeconomía* y *economía circular*.

La Unión Europea, en la Directiva 2009/28/CE, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables, estableció los siguientes objetivos para el año 2020: 20% de reducción de emisiones de gas invernadero, 20% de reducción en el uso energético a través de un incremento de la eficiencia energética y 20% de utilización de energías renovables. Estos objetivos han sido ampliados para el año 2030, como son la reducción de un 40% de las emisiones de gases de efecto invernadero, el aumento de un 27% en la eficiencia energética y alcanzar un 27% de utilización de materias primas renovables.

Entre las energías renovables, la biomasa adquiere una gran importancia, ya que, además de una fuente renovable de energía, es la única materia prima renovable que es fuente de carbono, lo que la hace muy apropiada para la obtención de un buen número de productos químicos orgánicos de alto valor añadido.

En lo que respecta a la I+D+i, en Europa se han presentado asimismo diversas iniciativas de apoyo a la bioeconomía en general y a las biorrefinerías en particular, en concreto la Estrategia Europea de Bioeconomía, una iniciativa tecnológica conjunta (JTI) sobre bioindustrias, y la Asociación Europea de Innovación (EIP) de agricultura productiva y sostenible.

Además, la Comisión Europea presentó en diciembre de 2015 un paquete de medidas sobre economía circular, que apostaban decididamente por la transición hacia la economía circular y estableciendo un programa de cero residuos en Europa.

Es en este escenario en el que surge el concepto de *biorrefinería*. A comienzos del siglo XXI se empiezan a publicar artículos científicos con títulos como Biorefinery [9], Biorefinery-Systems [10], Biorefinery revolution [11], Green chemistry and the biorefinery [12], Biorefinery breakthrough [13], Biorefinery: opportunities and barriers for petrochemical industries [14], The concept of biorefinery. Production of platform chemical and final products [15], Biorefinery: a concept which makes its own way [16], Biorefinery: Conversion of wood biomass to chemicals, energy and materials [17], Biofuels and the biorefinery concept [18], The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemical [19], Green chemistry, biofuels and biorefinery [20], Recent advancements in biorefinery: From biomass to bioproducts and biofuel [21], Chemicals from biomass-managing greenhouse gas emissions in biorefinery production chains-a review [22] o Petroleum versus biorefinery-based platform chemicals [23]. Asimismo, durante estos años aparecen un alto número de artículos científicos sobre diversos procesos que se engloban bajo el concepto de *biorrefinería*, número que se ha ido incrementando cada año.

Junto a artículos que se refieren a procesos concretos, es también interesante indicar que se publican otros relacionados con la integración de biorrefinerías [24-28], sostenibilidad en las biorrefinerías [29-31], economía, implantación e instrumentos políticos para el desarrollo de biorrefinerías [32-40].

Además de los artículos científicos es interesante indicar el importante número de libros que se han publicado recientemente [41-47] sobre biorrefinerías y los interesantes informes que han realizado diferentes organismos. Así destacan los elaborados por la Agencia Internacional

de la Energía (IEA), en concreto IEA Bioenergy Task 42 Biorefinery [48] y, en el caso español, el recientemente elaborado por las Plataformas Tecnológicas Españolas de Biomasa para la Bioeconomía (BIOPLAT) y de Química Sostenible (SusChem-España), bajo el título de *Manual sobre las biorrefinerías en España* [49]. Es un informe adaptado a la situación española y puede ser considerado como de referencia para las actuaciones a desarrollar en España.

## **Definiciones de biorrefinería**

Dada la amplitud del concepto de *biorrefinería*, se han planteado diferentes definiciones algunas de las siguientes:

Según NREL (National Renewable Energy Laboratory), en Golden Colorado:

La biorrefinería es una instalación que integra procesos de conversión de biomasa y equipos para producir combustibles, potencia térmica y eléctrica y productos químicos de alto valor añadido.

Según el Departamento de Energía de los Estados Unidos (US-DOE):

Una biorrefinería es un concepto global de una planta de proceso donde las alimentaciones de biomasa son convertidas y refinadas en un amplio espectro de productos valiosos.

Por otro lado, miembros de la IEA Bioenergy Task llegaron a un acuerdo sobre la siguiente definición:

Biorrefinería es el procesado sostenible de biomasa en un espectro de productos de mercado (alimenticios, bebidas, materiales, productos químicos) y energía (combustibles, potencia eléctrica y calor).

Esto significa que la biorrefinería puede ser un concepto, una instalación, un proceso, una planta industrial o un «cluster» de instalaciones.

Ahora bien, uno de los principales impulsores comunes para el establecimiento de las biorrefinerías es la sostenibilidad. Todas las biorrefinerías deberían ser diseñadas bajo el concepto de *sostenibilidad* a lo largo de toda la cadena de valor. Se deben tener en cuenta todas las posibles consecuencias como son la competencia con los recursos alimenticios y otros usos de la biomasa, el impacto sobre la calidad y el uso del agua, el cambio en el uso de la tierra, el balance neto de emisiones de gases de efecto invernadero, el impacto sobre la biodiversidad, el impacto sobre dinámicas regionales, nacionales e internacionales, las necesidades del producto, la viabilidad de la inversión, etc.

Una biorrefinería no es un concepto completamente nuevo. En realidad es un concepto reemergente. Muchas de las tecnologías e industrias de transformación de biomasa tradicionales, como la industria del azúcar, del almidón, de pasta y papel, etc., usan aspectos próximos a la biorrefinería. Lo que está impulsando el reciente desarrollo y la potenciación de las biorrefinerías son aspectos como los problemas medioambientales, la seguridad en el suministro de materias primas y energía, etc.

En resumen, con las biorrefinerías se pretende sustituir los recursos fósiles por otros renovables (incluidos los residuos orgánicos).

La estrategia global del mercado y el desarrollo de las biorrefinerías incluye tanto la sustitución de productos ya existentes como la obtención de productos nuevos con funcionalidades diferentes o mejoradas. A corto plazo se estima que mayoritariamente será la obtención de productos ya existentes, y que la sustitución de productos será parcial y paulatina. De ahí que también se extienda el pensamiento de que una biorrefinería consiste en la adición de compuestos procedentes de la biorrefinería den-

tro de las refinerías de petróleo tradicionales. Por todo ello, se considera que la evolución de la industria química en realidad va a ser una transición paulatina hacia la implantación de las biorrefinerías.

### **Clasificación de las biorrefinerías**

El número de materias primas y productos que se engloban dentro del concepto de *biorrefinería* es muy amplio. Además, el proceso a utilizar dependerá de la biomasa utilizada y de los productos deseados.

Por ello, uno de los retos más importantes es conseguir tener un esquema de un proceso global de una biorrefinería, así como una clasificación adecuada para las biorrefinerías.

En la figura 10 se muestra un esquema propuesto para el proceso global de una biorrefinería [49].

Según el esquema, los procesos de biorrefinería se dividen en primarios y secundarios.

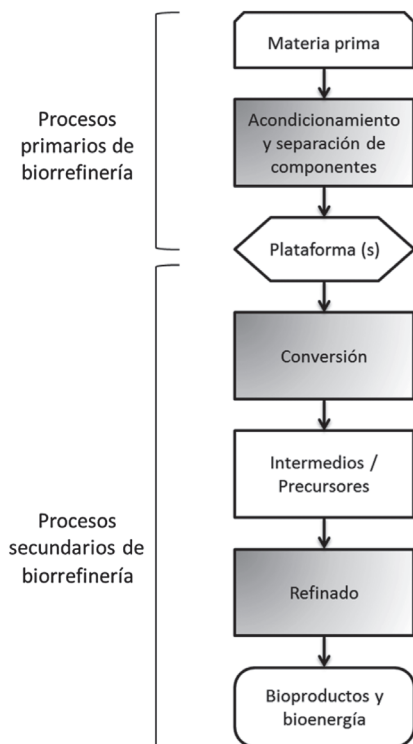
Los procesos primarios implican la separación de los componentes de la materia prima (biomasa) en productos como celulosa, lignina, almidón, azúcar, aceite vegetal, etc. Estos productos son conocidos como plataformas y sirven como materia prima para los procesos secundarios. La plataforma adquiere un papel principal en el sistema global del proceso de biorrefinería.

Los procesos secundarios son los de conversión y procesado adicionales creándose un gran número de productos. De este modo, las plataformas son convertidas total o parcialmente en precursores y otros productos intermedios y estos son refinados en los productos finales.

La gran diversidad de biomasa a procesar, y con diferentes características y propiedades, y la multitud de posibilidades de conversión y de productos a obtener, hacen



**Figura 10**  
ESQUEMA DEL PROCESO GLOBAL DE UNA BIORREFINERÍA [49]



que sea difícil establecer una clasificación única para las biorrefinerías.

Las biorrefinerías se pueden clasificar según diferentes criterios, como pueden ser el grado de desarrollo tecnológico (avanzadas y convencionales), el tipo de biomasa procesada (de primera, segunda y tercera generación), el tipo de proceso de conversión que prevalece (físico, químico, termoquímico, bioquímico) o la complejidad del proceso de englobar el desarrollo de productos.

Una clasificación muy reconocida es la que presentaron en 2009 Cherubini y cols. [50] en un trabajo realizado dentro de la IEA Bioenergy Task 42.

La idea básica de esta clasificación es que cada sistema de biorrefinería individual puede ser clasificado usando las cuatro siguientes características: Plataforma, Producto, Alimentación y Proceso. Las plataformas serían la característica predominante al especificar el tipo de biomasa, y pueden ser obtenidas vía diferentes procesos de conversión utilizando varias materias primas.

El enunciado sería *Biorrefinería con plataforma de* (nombre de la plataforma) *para la producción de* (nombre del producto) *a partir de* (nombre de la materia prima) *utilizando el proceso* (nombre del proceso).

Las plataformas más importantes que se identificaron en el trabajo de Cherubini y cols. [50] eran:

- Biogás (mezcla de principalmente  $\text{CH}_4$  y  $\text{CO}_2$ ) procedente de la digestión anaerobia.
- Gas de síntesis (mezcla de  $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) que se obtienen por gasificación.
- Hidrógeno a partir de la reacción de intercambio de agua, reformado con vapor, electrólisis de agua y fermentación.
- Azúcar C6 (p. ej., glucosa, fructosa, galactosa) a partir de la hidrólisis de celulosa y almidón.
- Azúcares C5 (p. ej., xilosa, arabinosa) a partir de la hidrólisis de hemicelulosa y corrientes secundarias de la industria alimentaria y de bebidas.
- Lignina, procedente del procesado de biomasa lignocelulósica.
- Líquido pirolítico procedente de la pirólisis de la biomasa.
- Aceite (triglicéridos) a partir de cultivos oleaginosos, algas y residuos basados en aceite.

- Jugos orgánicos, extracto en fase líquida obtenido por prensado de biomasa húmeda.
- Electricidad y calor.

Estos son ejemplos de plataformas, pero la clasificación es flexible y se pueden incorporar nuevas plataformas.

Por lo que respecta a los productos, las biorrefinerías se suelen agrupar en dos clases principales:

- La dirigida a la obtención de energía y orientada principalmente para la producción de biocombustibles, electricidad y calor.
- La dirigida a la obtención de productos, sean químicos, materiales, alimentos... También se pueden obtener productos secundarios que se podrían utilizar para obtener energía.

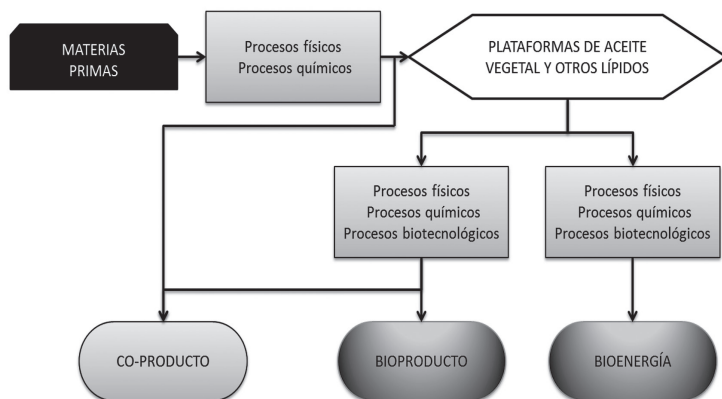
Por lo tanto, los productos son divididos en productos de energía (bioenergía) y productos de material (bioproductos).

Por lo que respecta a las materias primas, también se pueden presentar diversas clasificaciones. Una clasificación es a partir del sector del que proviene, que puede ser agrícola (tanto de cultivos como residuos de cosechas), forestal, ganadero, marino, industrial y doméstico (procedente de residuos urbanos).

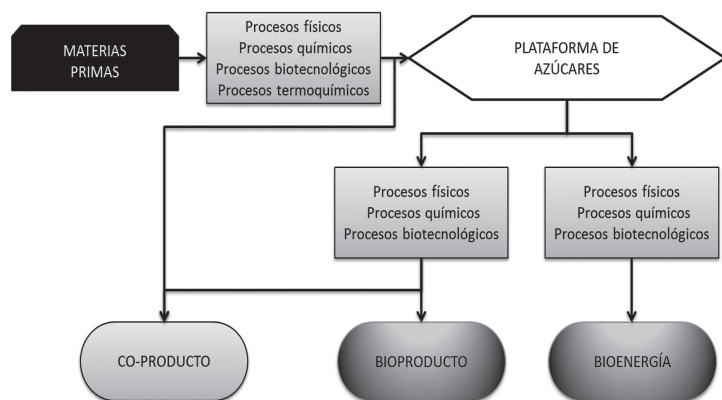
Por lo que respecta a los procesos, se suelen identificar cuatro tipos:

- Mecánicos/físicos (prensado, pretratamiento, molienda, procesos de separación...).
- Bioquímicos (digestión anaeróbica, fermentación aeróbica y anaeróbica, conversión enzimática...).
- Químicos (hidrólisis, transesterificación, hidrogenación, oxidación...).
- Termoquímicos (pirólisis, gasificación, tratamiento hidrotermal, combustión).

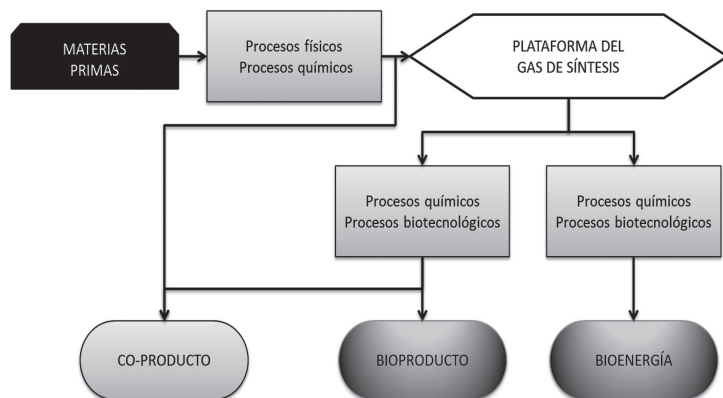
**Figura 11**  
 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE BIORREFINERÍA  
 DE ACEITE VEGETAL Y OTROS LÍPIDOS [49]



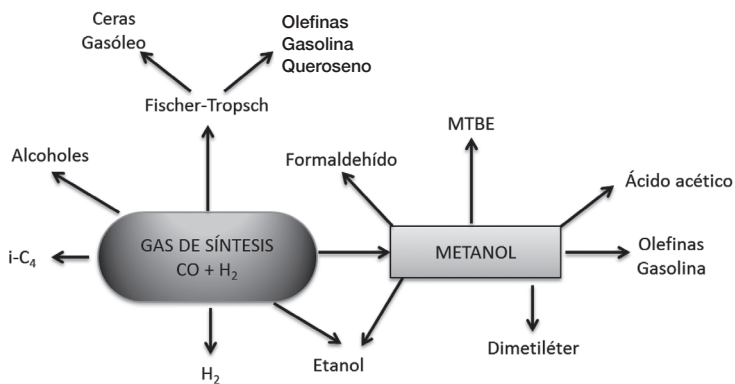
**Figura 12**  
 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE BIORREFINERÍA  
 DE AZÚCARES [49]



**Figura 13**  
 REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE BIORREFINERÍA  
 DE GAS DE SÍNTESIS [49]



**Figura 14**  
 PRODUCTOS DE BIORREFINERÍA  
 BASADA EN GAS DE SÍNTESIS [51]



En este contexto, Cherubini y cols. [50] describen los sistemas de biorrefinería para cinco alimentaciones diferentes (almidón procedente de maíz, aceite procedente de semillas de colza, residuos lignocelulósicos de paja, pastos y cultivos lignocelulósicos).

Por lo que respecta a lo propuesto en España según el manual antes mencionado [49], se han identificado tres plataformas de biorrefinerías estratégicas que son la plataforma de aceite vegetal y otros lípidos, la de lignocelulosa y la de azúcares. Además, concluyeron que serán relevantes en un futuro muy próximo otras tres plataformas, la de proteínas, la de biogás y la de gas de síntesis.

En las figuras 11 a 13 se presentan los esquemas propuestos para las plataformas de aceite vegetal y otros lípidos, para azúcares y para gas de síntesis [49].

Son unos esquemas sencillos, ya que para cada plataforma se puede obtener un amplio número de productos como se puede observar en la figura 14 con el ejemplo de gas de síntesis [51].

En resumen, cuando se habla del concepto de *biorrefinería*, hay que tener claro que abarca un amplio número de biorrefinerías, basadas en diferentes plataformas (que se pueden obtener de distintas materias primas biomásicas) y, a través de diversos procesos, se puede obtener un alto número de productos.

Teniendo en cuenta la amplitud del concepto de *biorrefinería*, realizar una exhaustiva y completa descripción de las diferentes biorrefinerías supera el objetivo de este documento.

Por ello, se han seleccionado dos casos concretos:

- Un caso basado en una plataforma como la de materiales lignocelulósicos, que permite obtener

un amplio número de productos a partir de dicha plataforma.

- Un segundo caso en el que unos productos determinados (como son los biocombustibles de automoción y aviación) pueden ser obtenidos basados en diferentes plataformas, por lo tanto, partiendo de diferentes materias primas biomásicas.





## BIORREFINERÍA BASADA EN MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS. APROVECHAMIENTO DE LA LIGNINA

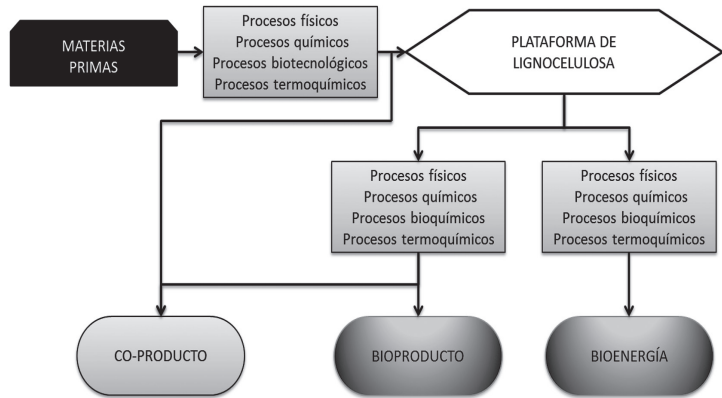
Un caso claro de biorrefinería es la que está basada en materiales lignocelulósicos. Partiendo de diversas materias primas de diferentes procedencias y utilizando procesos variados se puede obtener un buen número de productos valiosos.

Estos materiales están constituidos principalmente por celulosa, hemicelulosa y lignina, pudiendo tener asimismo cantidades variables de ceras, grasas y materia mineral.

Si bien el concepto de *biorrefinería* tiene su auge en el siglo XXI, hay industrias tradicionales que utilizan estos materiales lignocelulósicos como materia prima y que pueden ser encuadrados en este concepto. Una de estas industrias es la de pasta de papel, que puede utilizar papel reciclado o material lignocelulósico (madera, paja de cereal) como materia prima para obtener un bioproducto (papel, cartón) y generar energía por valorización de los residuos producidos en el proceso de fabricación. Otros ejemplos son la obtención de bioetanol o de diferentes productos químicos a partir de materias vegetales.

En la figura 15, se muestra un ejemplo sencillo de la biorrefinería basada en materiales lignocelulósicos [49].

**Figura 15**  
REPRESENTACIÓN ESQUEMÁTICA DE BIORREFINERÍA  
DE LIGNOCELULOSA [49]



Los materiales lignocelulósicos pueden proceder de residuos agrícolas, cultivos lignocelulósicos, residuos forestales, residuos industriales y residuos urbanos.

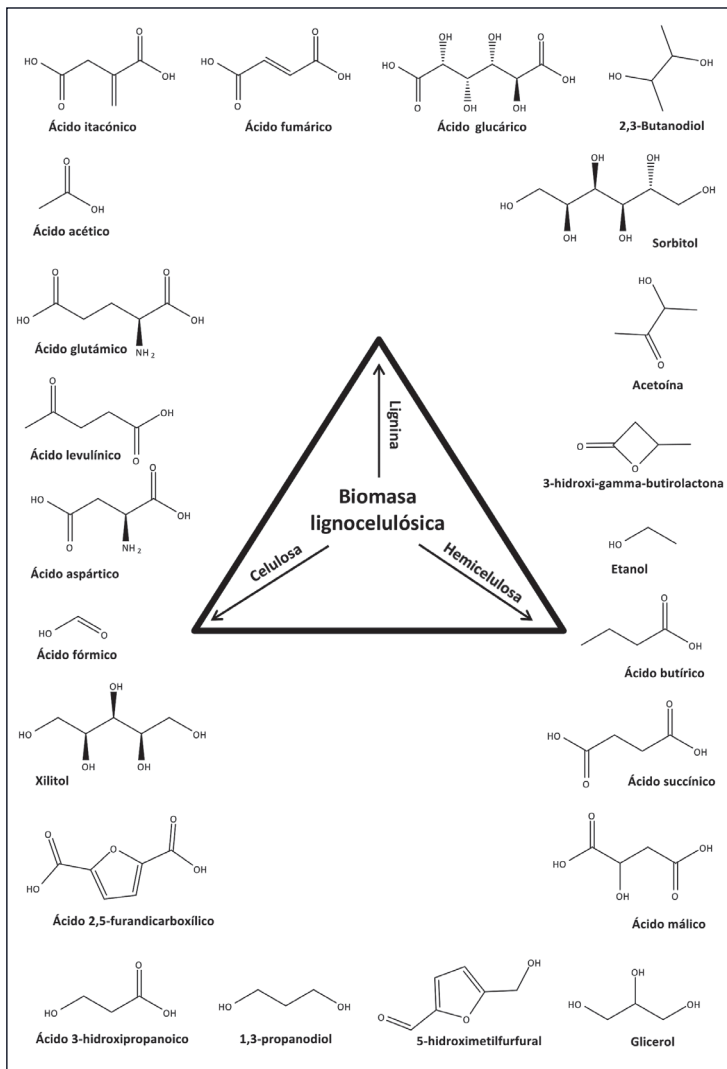
Los procesos, tanto primarios como secundarios, pueden ser físicos, químicos, bioquímicos y termoquímicos.

Cada uno de los componentes principales de los materiales lignocelulósicos (celulosa, hemicelulosa, lignina) pueden constituir por sí mismos una plataforma de biorrefinería.

La celulosa y la hemicelulosa son polisacáridos que por hidrólisis pueden ser convertidos en monosacáridos valiosos, como, por ejemplo, glucosa, fructosa y xilosa. Todo ello origina que se pueda obtener un alto número de compuestos, como se puede observar en la figura 16 [52].

En consecuencia, a partir de materiales lignocelulósicos se puede obtener un amplio número de biopro-

**Figura 16**  
**PRODUCTOS QUÍMICOS QUE PUEDEN SER OBTENIDOS**  
**EN UNA BIORREFINERÍA BASADA EN MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS [52]**



ductos y, además, como bioenergía, se podrían obtener combustibles líquidos (bioetanol, biooil, biodimetiléter, bioqueroseno, biogasóleo, biogasolina...), calor y electricidad.

Dada la amplitud del tema solo se va a analizar brevemente la biorrefinería basada en la lignina.

### **La lignina como plataforma de la biorrefinería**

La lignina suele constituir entre un 25 y un 35% en peso del material lignocelulósico y más del 40% del contenido energético.

Puede proceder de diversas materias primas (residuos agrícolas y forestales, madera...), utilizando diferentes procesos. Actualmente, la lignina es un residuo del procesamiento de obtención del bioetanol de segunda generación, de los procesos de biorrefinería basados en el aprovechamiento de celulosa y hemicelulosas y de algunos procesos de producción de pasta y papel.

En la figura 17 se muestran los diferentes procesos en los que se obtiene lignina.

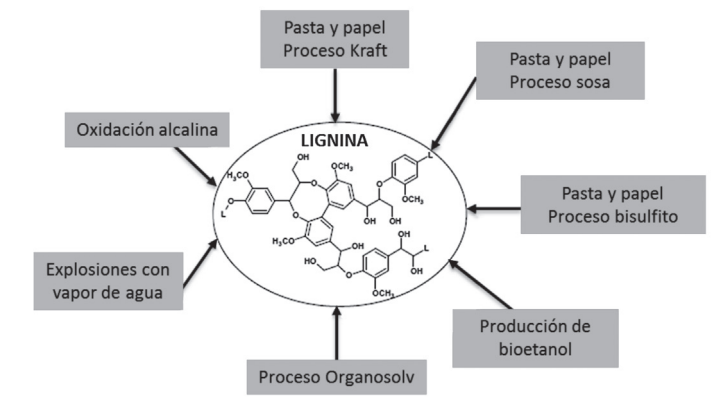
Un ejemplo de estos procesos se muestra en la figura 18, que corresponde a la obtención de bioetanol de segunda generación, por lo que la lignina será un subproducto de otra biorrefinería.

Se puede observar que además de bioetanol se obtienen unas vinazas, que están constituidas por lignina, proteínas y fibra.

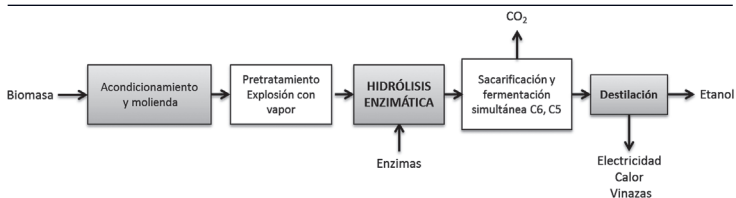
La lignina es un biopolímero tridimensional amorfo. Está basada en tres monómeros de fenilpropano, los alcoholes p-cumarílico, coniferílico y sinapílico, cuyas fórmulas se muestran en la figura 19.

Las unidades fenilpropano están conectadas entre sí por una serie de enlaces de tipo éter y carbono-carbo-

**Figura 17**  
 PROCESOS EN LOS QUE SE PUEDE OBTENER LIGNINA



**Figura 18**  
 PROCESO DE OBTENCIÓN DE BIOETANOL DE SEGUNDA GENERACIÓN



**Figura 19**  
 MONÓMEROS BÁSICOS DE LA ESTRUCTURA DE LA LIGNINA

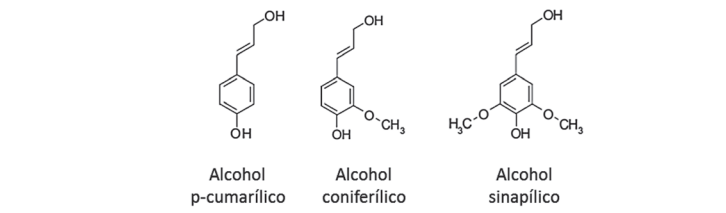
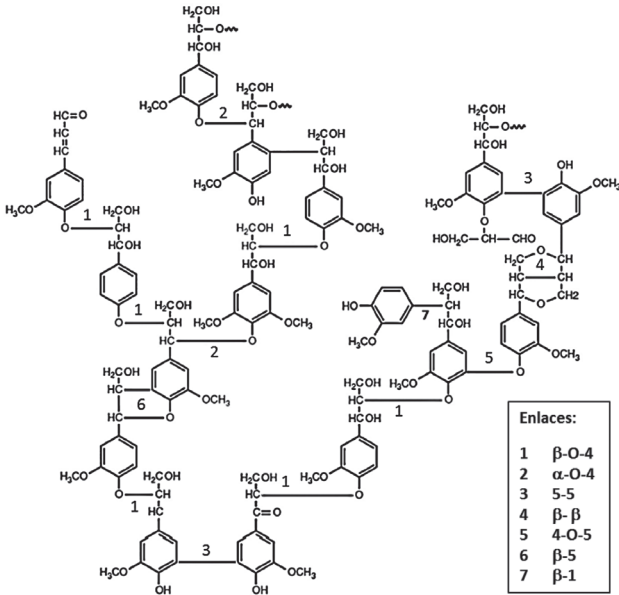


Figura 20  
EJEMPLO DE ESTRUCTURA DE LA LIGNINA



no, entre los que participan tanto los anillos aromáticos como las cadenas laterales. Las unidades presentes en la lignina, así como los tipos de unión entre las mismas, pueden variar dependiendo del material lignocelulósico de partida y del proceso de obtención de la lignina.

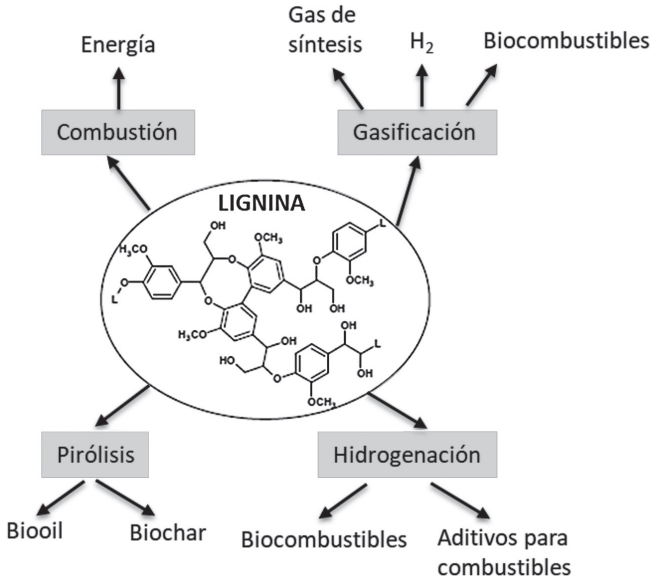
Un ejemplo de la estructura de la lignina se muestra en la figura 20.

### Oportunidades de aprovechamiento de la lignina

En la bibliografía se pueden encontrar distintas referencias [53-57] que se refieren al procesado y aprovechamiento de la lignina.

Figura 21

PROCESOS TERMOQUÍMICOS DE APROVECHAMIENTO DE LA LIGNINA



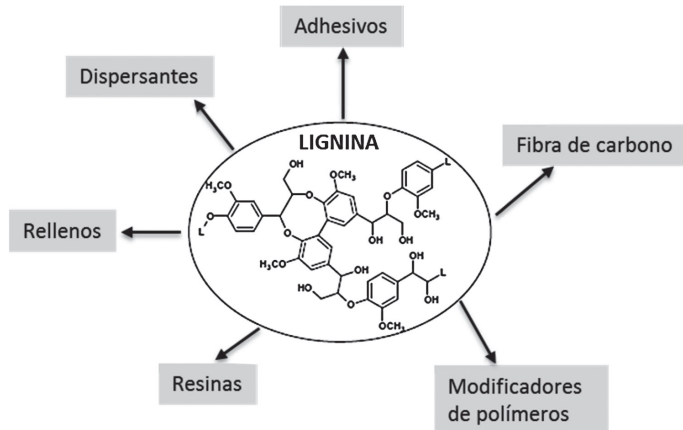
Las oportunidades de aprovechamiento de la lignina pueden ser clasificadas en tres categorías [53]:

- Obtención de energía, biocombustibles y gas de síntesis.
- Obtención de macromoléculas.
- Obtención de aromáticos y monómeros.

La obtención de energía, biocombustibles y gas de síntesis, en general, puede ser catalogada como una oportunidad a corto plazo. Está basada principalmente en procesos termoquímicos y la lignina actúa principalmente como fuente de carbono.

En la figura 21, se muestra un esquema de los procesos y productos a obtener.

**Figura 22**  
PRINCIPALES APLICACIONES DE LA LIGNINA COMO MACROMOLÉCULA



Por ejemplo, desde hace tiempo la lignina presente en las leñías negras del proceso Kraft de la industria de pasta y papel es valorizada energéticamente en un horno Tomlinson, en el que, además, se recuperan los reactivos químicos necesarios para el proceso de cocción.

En la obtención de macromoléculas, se plantea que la despolimerización completa de la lignina es un proceso negativo en energía, ya que va en contra de lo que ha fabricado la naturaleza durante la biosíntesis de los materiales lignocelulósicos. Por ello, además de la obtención de monómeros, también se plantea la opción de aprovechar la lignina reteniendo una estructura macromolecular.

En la figura 22, se muestran las principales aplicaciones de la lignina como macromolécula. Se considera que es una oportunidad a medio plazo.

La tercera oportunidad es la obtención de aromáticos y monómeros. Es importante indicar que la lignina es la



única fuente renovable que permite obtener aromáticos. Esta oportunidad es la que permite obtener los productos químicos de mayor valor añadido, si bien los procesos son los de mayor complejidad.

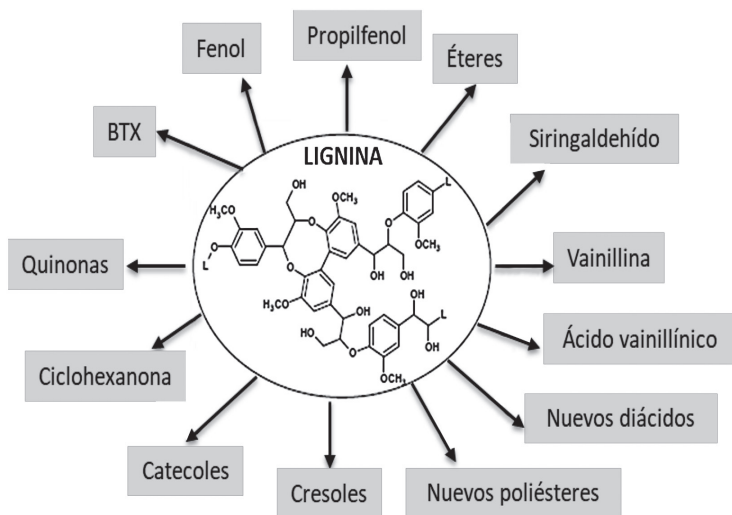
La dificultad radica en la despolimerización, en conseguir que no se repolimerice durante el proceso y en alcanzar una alta selectividad al producto deseado. La complejidad se acrecienta si se tiene en cuenta que las características de la lignina varían con el material de partida y el proceso de obtención, lo que complica obtener conclusiones generales sobre el proceso a utilizar y el producto a obtener. Se considera que es una oportunidad a largo plazo.

Se suele considerar que hay dos tipos de series de compuestos que se pueden obtener en esta tercera oportunidad [53]:

- a) Mediante una despolimerización no selectiva, en forma de rotura de enlaces C-C y C-O. Se obtendrá principalmente benceno, tolueno y xileno, así como fenol. Estos son actualmente materias primas base de la petroquímica, por lo que se podría obtener a partir de ellos un buen número de productos químicos valiosos.
- b) Mediante una despolimerización selectiva, también involucrando la rotura de enlaces C-C y C-O, que conduciría a compuestos valiosos que no son fáciles de obtener vía una ruta de petroquímica convencional.

En este caso se presentan dos barreras. Por un lado, se deberá conseguir una alta selectividad al producto deseado. Por otro lado, en algunos casos habría que desarrollar un mercado y aplicaciones para estos productos.

**Figura 23**  
 ALGUNOS DE LOS PRODUCTOS QUÍMICOS  
 QUE SE PODRÍAN OBTENER A PARTIR DE LIGNINA



En la figura 23, se presentan algunos de los productos químicos que se podrían obtener a partir de lignina [53].

Por lo tanto, las posibilidades de aprovechamiento de la lignina, que es un residuo en diferentes procesos, son muy variadas, con diferentes productos a obtener y a distintos plazos.

Como ya se ha mencionado, en la actualidad, en el proceso Kraft de la industria de pasta y papel, la lignina se valoriza energéticamente en un horno Tomlinson, en el que también se recuperan los reactivos necesarios. Por ello, en este proceso no se suele plantear buscar otras alternativas para la lignina. Ahora bien, sí se están proponiendo otras posibilidades para integrar una biorrefinería dentro de un proceso Kraft [58].

## **¿Puede ser económicamente viable el aprovechamiento de la lignina?**

Como se ha mostrado, las posibilidades de aprovechamiento de la lignina son muy amplias, si bien en la comunidad científica e industrial es famosa la aseveración «you can make anything you want out of lignin-except money» que fue formulada en el año 2011 [59].

Ahora bien, los tiempos están cambiando y diversos subproductos y residuos biomásicos se están convirtiendo en materias primas importantes para el rápido crecimiento de la bioeconomía.

Un ejemplo de casos de éxito para el aprovechamiento de lignina se muestra en un artículo reciente titulado «Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources» [60].

El artículo presenta casos de éxito a partir de la investigación de la empresa Scion, que están diferenciados por:

- Tamaño del producto, desde el diseño del árbol a pequeñas moléculas.
- Escala del producto, desde la escala comercial a aproximaciones en impresoras 3D.
- Valor de los productos, desde materiales de alto rendimiento a un concepto de valor añadido a un residuo.



## PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS

La obtención de biocombustibles líquidos a partir de biomasa, que pudiesen ser sustitutos o complementos de los tradicionales obtenidos a partir del petróleo, es uno de los campos que más se está desarrollando en biorrefinería.

Algunos biocombustibles líquidos ya se están produciendo a partir de biomasa. Así se pueden citar el biodiésel (por transesterificación de triglicéridos) y el bioetanol (por fermentación de azúcares).

Este apartado se va a centrar en la producción de aquellos biocombustibles líquidos que tengan similar composición química y propiedades a la gasolina, gasóleo y/o queroseno, es decir, estén compuestos de hidrocarburos. De estos productos, el que está adquiriendo mayor importancia es el bioqueroseno.

El primer hecho relevante es que la biomasa de partida tiene una cantidad significativa de oxígeno, mientras que los productos solo deben contener carbono e hidrógeno. Este va a ser un factor importante en todos los procesos que se están desarrollando.

Es un caso claro de que un producto determinado puede ser obtenido utilizando diversas plataformas, ya que los biocombustibles pueden ser obtenidos a partir de las plataformas de aceite vegetal, de biooil, de gas de síntesis, de azúcares y de alcoholes [61-64].

## **Plataforma de aceites vegetales**

Los aceites procedentes de materias vegetales son fundamentalmente triglicéridos. Como es conocido, por transesterificación de los triglicéridos se pueden obtener biodiésel y glicerina como subproducto.

Este apartado se va a centrar en otros biocombustibles que no son oxigenados y que tienen composición química similar a la gasolina, gasóleo o queroseno procedentes del petróleo.

Los triglicéridos pueden ser convertidos en este tipo de biocombustibles a través de tecnologías de hidroprocesado, en procesos como hidrot ratamiento, desoxigenación, isomerización/hidrocraqueo [62-65].

En la figura 24 se muestra un esquema del proceso más desarrollado y que está disponible comercialmente [62].

El queroseno obtenido en este proceso ya ha sido aprobado siguiendo la norma de ASTM Método D7566.

## **Plataforma de biooil**

El biooil se obtiene como un producto de la pirólisis rápida de biomasa. La pirólisis es un proceso de descomposición térmica en ausencia de agente reactivo. Pirólisis rápida se considera a la que se realiza con bajos tiempos de residencia, altas velocidades de calentamiento y temperaturas moderadas. En estas condiciones se optimiza la producción de biooil (líquido).

El biooil tiene un mayor contenido en oxígeno y un menor poder calorífico que los combustibles de automoción y aviación convencionales. Por ello, las tecnologías de conversión se refieren principalmente a procesos de deshidrooxigenación a presión. En la figura 25,

**Figura 24**  
HIDROPROCESADO DE ACEITES VEGETALES

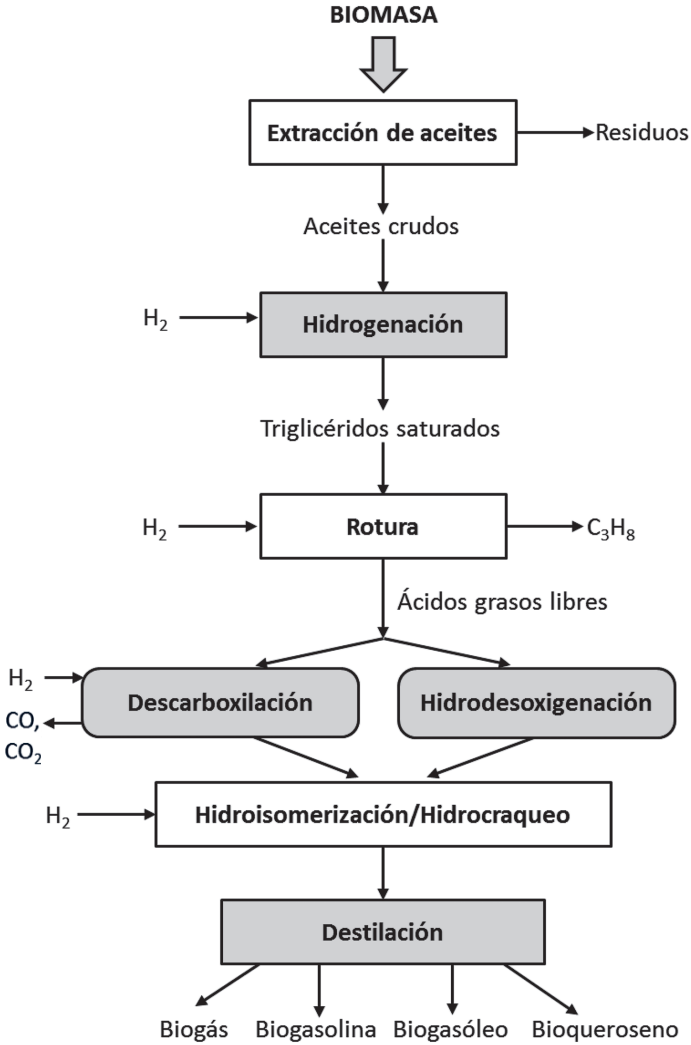
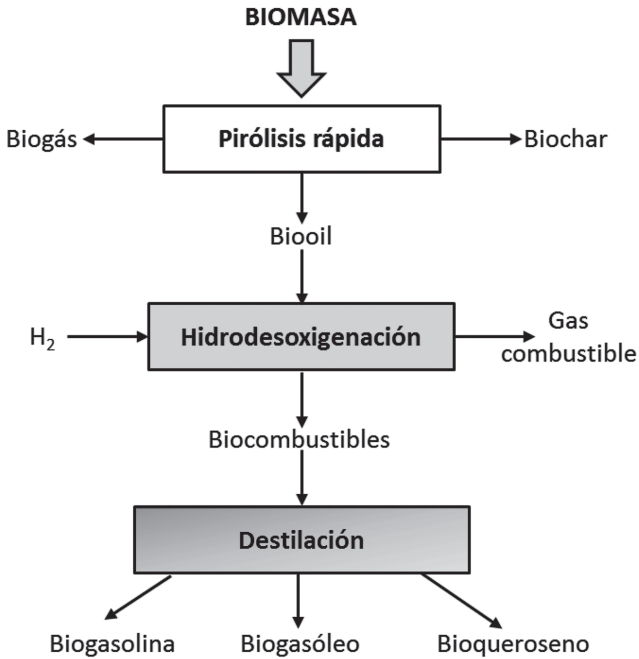


Figura 25  
OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE BIOOIL.



se muestra un esquema sencillo del proceso de obtención de biocombustibles basado en la plataforma de biooil.

### Plataforma de gas de síntesis

El gas de síntesis, mezclas de CO y H<sub>2</sub>, es actualmente una materia prima base de la petroquímica, que permite obtener un amplio número de productos, tal y como se ha mostrado en la figura 14.

El gas de síntesis se obtiene por gasificación de la biomasa.



La obtención directa de biocombustibles líquidos se realiza por el proceso Fischer-Tropsch, de acuerdo con la reacción



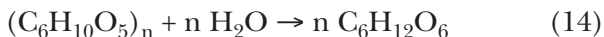
Esta tecnología es antigua, fue desarrollada a comienzos del siglo XX y usada en Alemania durante las décadas de 1930 y 1940, para producir combustibles líquidos a partir de gas de síntesis obtenido por gasificación de carbón. Posteriormente fue utilizada por SASOL en Sudáfrica para obtener gasolinas y gasóleo.

El proceso ha vuelto a adquirir importancia con el desarrollo del concepto de *biorrefinería*.

El bioqueroseno obtenido en la actualidad utilizando el proceso Fischer-Tropsch para el gas de síntesis obtenido a partir de biomasa también ha sido aprobado siguiendo la norma ASTM Método D7566.

## Plataforma de azúcares

Los azúcares se obtienen por hidrólisis de los polisacáridos que forman parte de los materiales lignocelulósicos. Así, en el caso de la celulosa, se puede obtener glucosa a partir de la reacción:

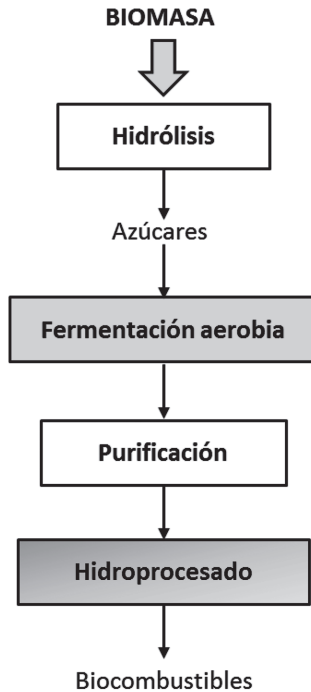


Desde hace años se puede obtener bioetanol por fermentación de azúcares.

Como se ha hecho con la plataforma de aceites vegetales, este apartado se va a centrar en biocombustibles que tengan composición química similar a la gasolina, gasóleo o queroseno procedentes del petróleo.

Los azúcares pueden ser convertidos en biocombustibles líquidos (biogolina, biogaseleo, bioqueroseno) principalmente por dos vías:

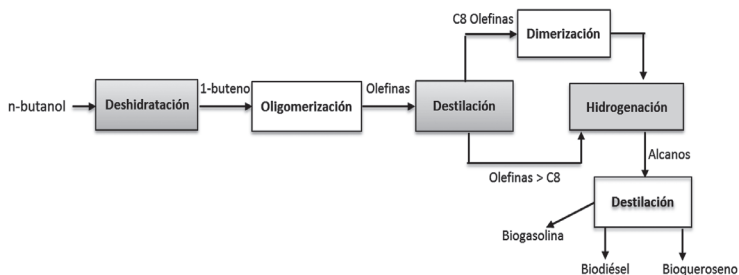
**Figura 26**  
OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE AZÚCARES



- a) A través del reformado en fase acuosa, que es un proceso con vapor de agua a presión. Los azúcares son hidrogenados y estos entran en el reactor de reformado en fase acuosa. Los alcanos obtenidos sufren distintos tipos de reacciones y, finalmente, se fraccionan por destilación.
- b) Transformación directa de azúcares.

En la figura 26, se muestra un esquema sencillo simplificado de la obtención de biocombustibles a partir de azúcares.

**Figura 27**  
OBTENCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES A PARTIR DE BUTANOL



## Plataforma de alcoholes

Diversos alcoholes, como metanol, etanol, butanol y alcoholes grasos de cadena larga pueden servir como materiales de partida para obtener biocombustibles líquidos. Estos alcoholes también se pueden obtener en procesos de biorrefinería a partir de biomasa. El reto es minimizar las diferencias, tanto químicas como físicas, entre los alcoholes y los combustibles como gasolina, gasóleo y queroseno convencionales.

La transformación de alcoholes en biocombustibles consta fundamentalmente de tres etapas químicas: deshidratación, oligomerización e hidrogenación, junto con las correspondientes separaciones por destilación.

Cada etapa ha sido demostrada a escala comercial y el riesgo de aumento de escala se espera que no sea alto. De todas formas, es necesario el desarrollo y la demostración de un proceso integral basado en compuestos derivados de la biomasa.

Se va a mostrar como ejemplo el caso de butanol, figura 27.

El butanol se puede producir por la fermentación ABE (fermentación bacteriana para producir acetona,

n-butanol y etanol a partir de carbohidratos, tales como almidón y glucosa).

En resumen, los biocombustibles para automoción y aviación pueden ser obtenidos utilizando diferentes plataformas. Actualmente, el énfasis se está poniendo en la producción de bioqueroseno, ya que en diversos casos se está añadiendo al queroseno procedente del petróleo.

Por lo que respecta a la economía de la obtención de bioqueroseno, en la actualidad el precio de producción es mayor que el del queroseno convencional, si bien es previsible que se vaya ajustando. Como un ejemplo de análisis financiero de la obtención de bioqueroseno, Pereira y cols. [66] obtuvieron que el proceso más económico era el basado en la plataforma de aceite vegetal. Ahora bien, para cada caso se debe realizar un análisis más riguroso, teniendo en cuenta la disponibilidad y el precio de las materias primas, la madurez de la tecnología, la inversión y los costes de la operación.

## CONSIDERACIONES FINALES

De todo lo expuesto, se puede considerar que el desarrollo de las biorrefinerías es, actualmente, una necesidad. Esto permitiría complementar y sustituir paulatinamente los recursos fósiles y finitos (petróleo, gas natural y carbón) que proporcionan energía y materias primas.

Además de una necesidad, el desarrollo de biorrefinerías es una oportunidad para crear una «nueva» industria rica en nuevos productos, bioproductos, que aporten valor añadido al nivel de vida de nuestra sociedad y que generen, a su vez, perfiles académicos y profesionales de alta cualificación con vistas a puestos de trabajo que ahora se empiezan a vislumbrar.

Sin embargo, esta visión requiere de un estudio pormenorizado, no sea que «los árboles no nos dejen ver las dificultades del tortuoso camino que esconde el bosque». Para ello, y dada la variedad de biorrefinerías que se puede tener, es preciso realizar un análisis riguroso y detallado del caso concreto que se plantee.

Se va a mostrar un análisis del concepto global de *biorrefinería*. Se ha realizado utilizando la herramienta DAFO (Debilidades, Amenazas, Fortalezas, Oportunidades). Es un DAFO general para el concepto de *biorrefinería* y está

basado en el originalmente elaborado por la Agencia Internacional de la Energía [48]. Sobre este esquema global, y como ya se ha mencionado, cada biorrefinería en particular precisa de un estudio más específico.

## **Debilidades**

Las principales debilidades del desarrollo de la biorrefinería son las siguientes:

### **D1. Heterogeneidad de la materia prima**

La materia prima que se ha de procesar en una biorrefinería presenta una especial heterogeneidad, dado que no es lo mismo procesar material lignocelulósico que residuos sólidos urbanos. Todo ello, con la particularidad de que cada materia prima puede variar, asimismo, en cuanto a sus características físicoquímicas (tamaño, forma, densidad energética, composición elemental, etc.).

### **D2. Dispersión de la materia prima**

Al contrario que, por ejemplo, el petróleo, en este tipo de industria la dispersión de la materia prima convierte la implantación de la misma en un reto logístico. Es conocido que el transporte de la biomasa/residuos a procesar penaliza la economía del proceso.

En general, se suele establecer una distancia máxima de compromiso, en torno a los 50 km alrededor de la biorrefinería, al objeto de no comprometer la viabilidad de la misma.

### **D3. Disponibilidad-Economía**

Actualmente, hay incertidumbre sobre la disponibilidad real de materia prima suficiente para obtener determinados productos, con una producción que haga rentable la operación de la planta. Cabe aquí citar el conocido

caso de la planta de generación de energía a partir de paja de cereal de Sangüesa, donde se tuvo que recurrir a materia prima procedente de Francia o la necesidad que existe en España, por ejemplo, de importar papel reciclado. La capacidad excede en todos estos casos la disponibilidad de materia prima.

#### D4. Madurez tecnológica

Es preciso señalar que las estrategias de proceso, a todos los niveles, que configuran la operación de una biorrefinería se encuentran en muchos casos en fase de concepto o de investigación y desarrollo. No obstante, existe una amplia variedad en cuanto a madurez tecnológica, técnicamente evaluada por el índice TRL (Technology Readiness Level). El valor de este índice depende, esencialmente, de la materia prima a transformar y de los bioproductos que se desean obtener. Véase el ejemplo que recientemente apareció en la prensa de la producción a escala comercial del ácido levulínico, precursor de la gamma-valerolactona. Después de años de investigación y desarrollo a escala de planta piloto, es ahora cuando se empiezan a construir las primeras plantas de demostración.

Es, por ello, clara la necesidad de inversiones de capital para iniciativas a escala piloto y demostración.

#### D5. Escenario específico

Cada concepto de *proceso* demanda estrategias específicas. Un proceso determinado puede estar muy estudiado e incluso haber sido implantado en un sector industrial específico, pero puede no tener el mismo rendimiento a producto si se parte de la conversión de biomasa y/o de residuos.

Cabe aquí citar las dificultades en obtener bioetanol de segunda generación (2G) a partir de residuos frente a bioetanol de primera generación (1G) a partir de maíz.

Los procesos químicos esencialmente son muy similares, pero la materia prima determina sustancialmente la ruta del proceso.

#### D6. Integración sectorial. Cadena de valor

En algunos casos, no es fácil integrar a todos los sectores necesarios (agrario, energía, industria química, mercado) en la cadena de valor, dado que cada uno observa su mercado de forma diferente. A esto se puede unir la falta de suficiente apoyo político, por la relativa incertidumbre económica de este tipo de actuación.

### **Amenazas**

Las principales amenazas para el desarrollo de la biorrefinería son las siguientes:

#### A1. Precio de las materias primas fósiles

Es preciso reseñar, en primer lugar, esta amenaza, dado el escenario actual. Un escenario con bajos precios de los combustibles fósiles —el precio del barril Brent se está moviendo actualmente entorno a los 60-70 US\$— es obviamente una clara amenaza con vistas a la implantación real de algunos de los procesos de biorrefinería. Sin embargo, se puede recordar que en el año 2008 el precio de barril Brent alcanzó los 146,09 US\$. Es por ello por lo que la amenaza se puede convertir en una oportunidad y es preciso aprovechar e impulsar el conocimiento en este campo y ser consciente de que, en muchos casos, se está hablando de proyectos a medio-largo plazo.

#### A2. Disponibilidad de recursos renovables

A la amenaza anteriormente comentada, se suman las dificultades reales de disponer, en muchos casos, de materias primas, biomasa y residuos, a precios competitivos.



Para ilustrar este hecho, se puede observar la caída que tuvo el precio del bioetanol 1G (primera generación), debido al exceso de producción de maíz en EE. UU. Esta situación ha provocado que los precios del bioetanol hayan descendido llegando a no ser rentable la producción industrial del mismo en determinados mercados. Es decir, parámetros externos al núcleo de la biorrefinería pueden influir de forma determinante en la misma.

### A3. Competencia tecnológica

Es preciso ser consciente que, en el caso de obtención de bioenergía, la implantación de tecnologías basadas en fuentes de energía renovables que cumplan con los requerimientos económicos del mercado, es un factor que afectará, parcialmente, al desarrollo de las futuras biorrefinerías. Sirva para ilustrar este hecho la parada actual que están sufriendo las plantas basadas en la tecnología de gasificación para la producción de energía, motivada, entre otros hechos, por la madurez que han alcanzado las tecnologías solares.

### A4. Especificaciones de producto

Esta amenaza se circunscribe al ámbito de los bioproductos, ya que algunos de ellos, por sus especiales características y destino final, están sujetos a una normativa más estricta que a los obtenidos por rutas convencionales. Sirvan como ejemplo los bajos precios de los residuos plásticos destinados a la producción de granza, materia prima para nuevos productos.

### A5. Aspectos sociales

No hay que obviar que, a pesar de todos los esfuerzos en poner en marcha las tecnologías de segunda (2G) y tercera generación (3G) en el ámbito de la bioenergía, siguen existiendo dificultades técnicas que hacen más

atractiva la tecnología de primera generación. Sin embargo, en este caso existe un cuestionamiento del uso de suelos para la producción de cultivos energéticos, en lugar de cultivos con fines agroalimentarios. Esta controversia y el cuestionamiento social están muy presentes, a pesar de los beneficios que el cultivo del suelo aporta al medioambiente.

## **Fortalezas**

Las principales fortalezas en el desarrollo de la biorrefinería son las siguientes:

### **F1. Genera valor añadido**

Dos son las perspectivas que ilustran esta fortaleza.

En primer lugar, la generación de bioproductos a partir de la biomasa de forma directa. Cabe aquí citar la producción de biobutanol y alcoholes superiores a partir del bioetanol producido por la ruta fermentativa tradicional. El biobutanol y los alcoholes asociados al mismo, como 2-etil hexanol, octanol y decanol, tienen un amplio espectro de utilización y, por ello, un valor en mercado de hasta 10 veces el valor del etanol.

Por otra parte, la valorización de subproductos y de los residuos biomásicos de los sectores agrícola, forestal y agroalimentario. En el caso de los residuos, en vez de ser un problema, encuentran una segunda vida a través de procesos que generan bioproductos y/o bioenergía.

### **F2. Optimización e intensificación de los procesos**

Un aspecto que, sin lugar a duda, fortalece el concepto de *biorrefinería* es su aportación a la optimización e intensificación de procesos, debido a la necesidad de competir con la tecnología basada en los combustibles fósiles. Esta situación genera nuevos equipos, nuevas rutas

de proceso, etc. Es un caso similar al de los automóviles, donde muchas de las aplicaciones actuales provienen de los desarrollos de la Fórmula 1.

### F3. Versatilidad

Como ya se ha mostrado, una biorrefinería está conceptualmente concebida, al igual que una refinería de petróleo, para la producción de un amplio abanico de productos, en este caso bioproductos, con destino a la industria química, farmacéutica, alimentaria, etc. Es esta versatilidad la que representa, por sí misma, una fortaleza.

### F4. Flexibilidad

En general, una biorrefinería técnicamente está representada por plantas industriales más pequeñas que una refinería de petróleo. La disponibilidad de materia a procesar, por las razones logísticas ya mencionadas, no es tan abundante en un punto, como el crudo de petróleo, y este aspecto que, obviamente, va en detrimento de la economía de escala se convierte en una oportunidad, al permitir que la planta pueda dar la respuesta adecuada en función de las necesidades concretas del mercado. A su vez, permite modificaciones de la instalación mucho más rápidas y económicas que las que tienen lugar en una refinería.

### F5. Conocimiento científico-tecnológico

Por último, y como se puede deducir de lo anteriormente dicho, una de las fortalezas de este tipo de instalaciones es que existe un importante y amplio conocimiento científico-tecnológico de muchos de los procesos de biorrefinería, al estar originalmente basados en tecnologías industriales conocidas.

## Oportunidades

Las principales oportunidades derivadas del desarrollo de la biorrefinería son las siguientes:

### O1. Sostenibilidad

Al ser un reto enfocado al uso sostenible de la biomasa y residuos para la producción de bioproductos y la generación de bioenergía, la potenciación de la biorrefinería contribuiría significativamente al desarrollo de la sostenibilidad medioambiental.

### O2. Reducción de la dependencia

La sustitución del petróleo y del gas natural por materiales biomásicos contribuiría a la disminución de la dependencia, tanto de materias primas como de la energía.

### O3. Economía circular

Relacionado con las anteriores oportunidades, es interesante señalar que el desarrollo del concepto de *biorrefinería* permite la creación de nuevos modelos productivos. Esta estrategia es objeto preferente por parte de la Unión Europea, con el fin de crear un entorno regido por la bioeconomía, basada en recursos renovables, y la economía circular (basada en la recuperación e incorporación de nuevo al proceso de las materias primas originales y residuos).

### O4. Dinamización

Permite la potenciación de la posición económica de varios sectores (agricultura, forestal, química, energía, logística...) a la vez que crea sinergias entre ellos optimizando aspectos lógicos.

En este mismo contexto, es un elemento impulsor de la I+D+i, que se considera clave para el adecuado desarrollo de la biorrefinería.

## O5. Valor añadido a la sociedad

Permite la posibilidad de crear empleo y riqueza en ámbitos locales, así como la vertebración de un territorio. Es importante señalar que en el año 2017 de los 9,8 millones de puestos de trabajo en el mundo correspondientes a energías renovables, el 28,5%, 2,8 millones, estaban vinculados al sector de la bioenergía (Renewables 2017. Global Status Report) [67]. Estas cifras dan una idea de la importancia social de este sector.

En resumen, y sin perder de vista las debilidades y las amenazas ya mencionadas, se considera que el desarrollo de biorrefinerías contribuiría a un aumento en sostenibilidad, competitividad y prosperidad. Con este desarrollo se suministraría un amplio espectro de bioproductos y energía de una manera económica, social y sostenible medioambientalmente. Es decir, nos encontramos en ruta hacia una transición de la industria química basada principalmente en el petróleo hacia la biorrefinería.

En algunos casos, las biorrefinerías son una realidad industrial y, en otros, tienen un importante potencial. Lo previsible es que en primer lugar se desarrollen preferentemente biorrefinerías para productos ya existentes y con importante demanda. Los bioproductos pueden ser un complemento a los obtenidos de forma tradicional o pueden sustituirlos de forma parcial y paulatina. Asimismo, se podrían obtener nuevos productos con mejores prestaciones que los actualmente existentes.

Los nuevos conceptos de biorrefinería se espera que sean implementados a medio plazo. La potenciación de la investigación y el desarrollo y el apoyo político actuarían de catalizador para dicha implementación. Sin embargo, algunos condicionantes económicos (como el bajo precio de las materias primas fósiles, la crisis de los créditos

monetarios, la recesión de la economía...) podrían reducir la velocidad de su implementación.

Para el análisis de la implementación de una biorrefinería a partir de biomasa, se debe estudiar todo el ciclo de vida. Esto es importante sobre todo en el caso de cultivos lignocelulósicos, ya que la producción de biomasa debe ser parte del desarrollo del concepto de *biorrefinería integrada*.

En el *Manual sobre las biorrefinerías en España* [49] se describen las siguientes consideraciones para los cultivos lignocelulósicos:

- El cultivo de nuevas especies de biorrefinería debería limitarse a terrenos donde no compitan con cultivos alimentarios.
- Estos cultivos deberían desarrollarse principalmente en barbechos actuales de secano, asegurando la sostenibilidad del ciclo del agua, siguiendo las indicaciones que marca la Unión Europea.
- La estrategia a seguir debería incluir estudios sobre cultivos, las condiciones locales de las tierras en desuso y las zonas agroclimáticas.
- El éxito de los cultivos específicos de biorrefinería pasaría por el empleo de especies y/o variedades bien adaptadas al terreno y a las condiciones climatológicas, que no sean invasivas, de manera que se respete la biodiversidad y que produzcan compuestos singulares de alto valor añadido.

Finalmente, se considera que la Comunidad Autónoma de Aragón reúne una serie de condicionantes que le convierten en candidato idóneo para desarrollar procesos de biorrefinería. Estos condicionantes son la disponibilidad de recursos biomásicos y de residuos, así como de

suelo que se puede emplear para cultivos, alta capacidad científico-técnica (tanto en la comunidad universitaria como en institutos de investigación, centros tecnológicos y empresas), en las disciplinas involucradas en el desarrollo de una biorrefinería, así como una implicación de sectores claves de la economía, tanto primario (agrícola, forestal, ganadero) como secundario (industria agroalimentaria, industria química, de materiales). Ello contribuiría al desarrollo de modelos productivos de alto valor añadido en un entorno regido por la bioeconomía y la economía circular. Este desarrollo posibilitaría la creación de empleo y generación de riqueza local, contribuyendo a la vertebración del territorio.

Lógicamente, cualquier decisión implica la realización de un riguroso estudio sobre el producto a obtener y su mercado, la plataforma y la materia prima a procesar, su disponibilidad y el proceso más adecuado. El análisis se debe realizar considerando, además de aspectos económicos, otros como sociales y medioambientales.





## REFERENCIAS

- [1] Moulijn, J.A., Makkee, M., Van Diepen, A.E., *Chemical Process Technology*, 2nd ed. John Wiley and Sons Ltd. (2013).
- [2] FEIQUE (Federación Empresarial del Sector Químico Español), *Radiografía del sector químico español*, 2017. [radiografia.feique.org](http://radiografia.feique.org).
- [3] Galán, M.A., *Ingeniería Química: de la Química Industrial a las nuevas tecnologías*. Ediciones Universidad de Salamanca (1991).
- [4] Clow, A., Clow, N.L., *The chemical industry. Interaction with the industrial revolution*. In *A history of technology*, vol. 4, *The industrial revolution 1750-1850*. Singer, C., Holmyard, E.J., Hall, A.R., Williams, T.I. (Eds.). Oxford University Press (1958).
- [5] Liebig, J., *Familiar letters on chemistry: and its relation to commerce, physiology and agriculture*, John Gardner (Ed.). Appleton and Co. (1843).
- [6] De Diego García, E., *Historia de la industria en España. La Química*. Escuela de Organización Industrial, Actas S.L. (1996).
- [7] Anastas, P.T., Warner, J.C., *Green chemistry: theory and practice*. Oxford University Press (1998).

- [8] Stankiewicz, A., Moulijn, J.A. (Eds.). Reengineering the chemical processing plant: process intensification. Markel Dekker Inc. (2004).
- [9] Ohara, H., Biorefinery. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 62 (5-6), 474-477 (2003).
- [10] Kamm, B., Kamm, M., Biorefinery-systems. *Chemical and Biochemical Engineering Quarterly*, 18 (1), 1-6 (2004).
- [11] Eisberg, N., Biorefinery revolution. *Chemistry & Industry*, 19, 14-15 (2005).
- [12] Clark, J.H., Budarin, V., Deswarte, F.E.I., Hardy, J.J.E., Kerton, F.M., Hunt, A.J., Luque, R., Macquarrie, D.J., Milkowski, K., Rodríguez, A., y cols. Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future. *Green Chemistry*, 8 (10), 853-860 (2006).
- [13] Brown, S.F., Biorefinery breakthrough. *Fortune*, 153 (2), 88-88 (2006).
- [14] Pervaiz, M., Sain, M., Biorefinery: opportunities and barriers for petrochemical industries. *Pulp & Paper Canada*, 107 (6), 31-33 (2006).
- [15] Kamm, B., Kamm, M., The concept of biorefinery. Production of platform chemicals and final products. *Chemie Ingenieur Technik*, 79 (5), 592-603 (2007).
- [16] Christian, D., Jolly, G., de March, G.G., Steinmetz, V., Biorefinery: a concept which makes its own way. *Biofutur*, 282, 20-23 (2007).
- [17] Amidon, T.E., Wood, C.D., Shupe, A.M., Wang, Y., Graves, M., Liu, S.J., Biorefinery: Conversion of woody biomass to chemicals, energy and materials. *Journal of Biobased Materials and Bioenergy*, 2 (2), 100-120 (2008).
- [18] Taylor, G., Biofuels and the biorefinery concept. *Energy Policy*, 36, 4406-4409 (2008).

- [19] Cherubini, F., The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51, 1412-1421 (2010).
- [20] Clark, J.H., Luque, R., Matharu, A.S., Green Chemistry, biofuels and biorefinery. *Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering*, 3, 183-207 (2012).
- [21] Fatehi, P., Recent advancements in biorefinery: From biomass to bioproduct and biofuel. *Current Organic Chemistry*, 17 (15), 1569-1569 (2013).
- [22] Kajaste, R., Chemicals from biomass-managing greenhouse gas emissions in biorefinery production chains-a review. *Journal of Cleaner Production*, 75, 1-10 (2014).
- [23] Kumar, R.V., Pakshirajan, K., Pugazhenthii, G., Petroleum versus biorefinery-based platform chemicals. *Platform Chemical Biorefinery: Future Green Chemistry*, 33-53 (2016).
- [24] Moncada, J., Tamayo, J.A., Cardona, C.A., Integrating first, second, and third generation biorefineries: incorporating microalgae into sugarcane biorefinery. *Chemical Engineering Science*, 118, 126-140 (2014).
- [25] Maity, S.K., Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part I. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 43, 1427-1445 (2015).
- [26] Maity, S.K., Opportunities, recent trends and challenges of integrated biorefinery: Part II. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 43, 1446-1466 (2015).
- [27] Ozdenkci, K., De Blasio, C., Muddassar, H.R., Melin, K., Oinas, P., Koskinen, J., Sarwar, G., Jarvinen,

- M., A novel biorefinery integration concept for lignocellulosic biomass. *Energy Conversion and Management*, 149, 974-987 (2017).
- [28] Sy, C.L., Ubando, A.T., Aviso, K.B., Tan, R.R., Multi-objective target oriented robust optimization for the design of an integrated biorefinery. *Journal of Cleaner Production*, 170, 496-509 (2018).
- [29] Pérez, A.T.E., Camargo, M., Rincón, P.C.N., Marchant, M.A., Key challenges and requirements for sustainable and industrialized biorefinery supply chain design and management: a bibliographic analysis. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 69, 350-359 (2017).
- [30] Julio, R., Albet, J., Vialle, C., Vaca-García, C., Sablayrolles, C., Sustainable design of biorefinery processes: existing practices and new methodology. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining-BIOFPR*, 11 (2), 373-395 (2017).
- [31] Dahiya, S., Kumar, A.N., Sravan, J.S., Chatterjee, S., Sarkar, O., Mohan, S.V., Food waste biorefinery: sustainable strategy for circular bioeconomy. *Biore-source Technology*, 248, 2-12 (2018).
- [32] Van Dael, M., Márquez, N., Reumerman, P., Pelkmans, L., Kuppens, T., Van Passel, S., Development and techno-economic evaluation of a biorefinery based on biomass (waste) streams-case study in the Netherlands. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining-BIOFPR*, 8 (5), 635-644 (2014).
- [33] Lauven, L.P., An optimization approach to biorefinery setup planning. *Biomass & Bioenergy*, 70, 440-451 (2014).
- [34] Ceapraz, I.L., Kotbi, G., Sauvee, L., The territorial biorefinery as a new business model. *Bio-based and Applied Economics*, 5 (1), 47-62 (2016).

- [35] Sadhukhan, J., Martínez-Hernández, E., Ng, K.S., Biorefinery value chain creation. *Chemical Engineering Research & Design*, 107, 1-3 (2016).
- [36] Tsagkari, M., Couturier, J.L., Kokossis, A., Dubois, J.L., Early-stage capital cost estimation of biorefinery processes: a comparative study of heuristic techniques. *Chemsuschem*, 9 (17), 2284-2297 (2016).
- [37] Martinkus, N., Rijkhoff, S.A.M., Hoard, S.A., Shi, W.P., Smith, P., Gaffney, M., Wolcott, M., Biorefinery site selection using a stepwise biogeophysical and social analysis approach. *Biomass & Bioenergy*, 97, 139-148 (2017).
- [38] Hellsmark, H., Soderholm, P., Innovation policies for advanced biorefinery development: key considerations and lessons from Sweden. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining-BIOFPR*, 11 (1), 28-40 (2017).
- [39] Dang, Q., Hu, W.H., Rover, M., Brown, R.C., Wright, M.M., Economics of biofuels and bioproducts from an integrated pyrolysis biorefinery. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining-BIOFPR*, 10 (6), 790-803 (2016).
- [40] Gutiérrez, C.D.B., Serna, D.L.R., Alzate, C.A.C., A comprehensive review on the implementation of the biorefinery concept in biodiesel production plants. *Biofuel Research Journal-BRJ*, 4 (3), 691-703 (2017).
- [41] Kamm, B., Gruber, P.R., Kamm, M. (Eds.). *Biorefineries-industrial processes and products. Status quo and future directions.* Wiley-VCH (2006).
- [42] Aresta M., Di Benedetto, A., Dumeignil, F. (Eds.). *Biorefinery: from biomass to chemical and fuels.* De Gruiter (2012).
- [43] Yan, S., El-Enshasy H., Tongchul, N. (Eds.). *Bioprocessing technologies in biorefinery for sustainable*

- production of fuels, chemicals and polymers. AIChE, Wiley (2013).
- [44] Schieb, P.A., Lescieux-Katir, H., Thenot M., Clement-Larosiere, B., *Biorefineries 2030. Future prospects for the bioeconomy.* Springer (2015).
- [45] Bonomi, A., Cavalett, O., Cunha, M.P.D., Lima, P.A.D. (Eds.). *Virtual biorefinery: an optimization strategy for renewable carbon valorization.* Springer (2016).
- [46] Brar, S.K., Sarma, S.J., Pakshirajan, K. (Eds.), *Platform chemical biorefinery. Future green chemistry.* Elsevier (2016).
- [47] Mussato, S.I. (Ed.), *Biomass fractionation technologies for a lignocellulosic feedstocks based biorefinery.* Elsevier (2016).
- [48] IEA Bioenergy Task 42 *Biorefinery* (2009).
- [49] *Manual sobre las biorrefinerías en España, BIOPLAT, SusChem* (2017).
- [50] Cherubini, F., Jungmeier, G., Wellisch, M., Wilke, J., Skiada I., Van Ree, R., de Song, E., *Toward a common classification approach for biorefinery systems. Biofuels, Bioproducts & Biorefining-BIOFPR, 3(5),534-549* (2009).
- [51] Spath, P.L., Dayton. D.C., *Preliminary screening-technical and economical assessment of synthesis gas to fuels and chemicals with emphasis on the potential for biomass-derived syngas. Technical report. National Renewable Energy Laboratory (NREL)* (2003).
- [52] Sarma, S.J., Ayadi, M., Brar, S.K., *Biorefinery: General overview in plataforma chemical biorefinery. Future green chemistry.* Brar, S.K., Sarma, S.J., Pakshirajan, K. (Eds.). Elsevier (2016).
- [53] Holladay, J.E., Bozell, J.J., White, J.F., Johnson, D., *Top value-added chemicals from biomass. Volume*

- II-Results of screening for potential candidates from biorefinery lignin. Informe preparado para el Departamento de Energía de Estados Unidos (2007).
- [54] Zakzeski, J., Bruijninx, P.C.A., Longierius, A.L., Weckhuysen, B.M., The catalytic valorization of lignin for the production of renewable chemicals. *Chemical Reviews*, 110, 3552-3599 (2010).
- [55] Pandev, M.P., Kim, C.S., Lignin depolymerization and conversion: a review of thermochemical methods. *Chemical Engineering Technology*, 34 (1), 29-41 (2011).
- [56] Rinaldi, R., Jastrzebski, R., Clough, M.T., Ralph, J., Kennema, M., Bruijninx, P.C.A., Weckhuysen, B.M., Paving the way for lignin valorization: recent advances in bioengineering, biorefining and catalysis. *Angewandte Chemie, International Edition*, 55, 8164-8215 (2016).
- [57] Sun, Z., Fridich, B., de Santi, A., Elengovan, S., Barta, K., Bright side of lignin depolymerization. Toward new platform chemical. *Chemical Reviews*, 118 (2), 614-678 (2018).
- [58] Johnson, M.A., Hart, P.W., Integrating a biorefinery into an operating kraft mill, *Bioresource*, 11 (4), 10677-10710 (2016).
- [59] *Biofuels Digest*. Unlocking the structure of lignin and feasible pathways to cellulosic conversion (2011).
- [60] Graicher, F.H.M., Grigsby, W.J., Hill, S.J., Raymond, L.G., Sanglard, M., Smith, D.A., Thorlby, G.J., Torr, K.M., Warnes, J.M., Yes, we can make money out of lignin and other bio-based resources, *Industrial Crops and Products*, 106, 74-85 (2017).
- [61] Huber, G.W., Iborra, S., Corma, A., Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, ca-

- talysts and engineering. *Chemical Reviews*, 106, 4044-4098 (2006).
- [62] Wang, W.C., Tao, L., Bio-fet fuel conversion technologies, *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 53, 801-822 (2016).
- [63] Neuling, U., Kaltschmitt, M., Review of biofuel production. Feedstocks processes and market. *Journal of Oil Palm Research*, 29 (2), 137-167 (2017).
- [64] Stephen, J.L., Periyasamy, B., Innovative developments in biofuels production from organic wastes materials: a review. *Fuel*, 214, 623-633 (2018).
- [65] Vásquez, M.C., Silva, E.E., Castillo, E.F., Hydro-treatment of vegetable oils: a review of the technologies and its developments for jet biofuel production. *Biomass and Bioenergy*, 105, 197-206 (2017).
- [66] Pereira, L.G., MacLean, H.L., Saville, B.A., Financial analyses of potential biojet fuel production technologies. *Biofuels, Bioproducts & Biorefining-BIOFPR*, 11 (4), 665-681, (2017).
- [67] Renewables 2017. Global Status Report, REN21 Secretariat (2017).



# ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS .....	11
INTRODUCCIÓN A LA INDUSTRIA QUÍMICA .....	13
LA INDUSTRIA QUÍMICA, SECTOR CLAVE EN LA ECONOMÍA ESPAÑOLA .....	19
EVOLUCIÓN DE LA INDUSTRIA QUÍMICA .....	25
Era de los productos inorgánicos .....	28
Desarrollo de la producción de ácido sulfúrico .....	29
Desarrollo de la producción de álcalis.....	32
Comienzo de la disciplina de Ingeniería Química.....	34
Desarrollo de la producción de amoníaco .....	35
Era del petróleo.....	36
Aumento de la demanda de gasolina.....	36
Mejora de la calidad de las gasolinas.....	38
Desarrollo de la petroquímica.....	39
Era de la sostenibilidad.....	40
Retos actuales y futuros de la industria química.....	42
LA BIORREFINERÍA.....	45
Definiciones de biorrefinería.....	48
Clasificación de las biorrefinerías.....	50
BIORREFINERÍA BASADA EN MATERIALES LIGNOCELULÓSICOS. APROVECHAMIENTO DE LA LIGNINA...	59
La lignina como plataforma de la biorrefinería.....	62
Oportunidades de aprovechamiento de la lignina.....	64
¿Puede ser económicamente viable el aprovechamiento de la lignina? .....	69

PRODUCCIÓN DE BIOCOMBUSTIBLES LÍQUIDOS.....	71
Plataforma de aceites vegetales.....	72
Plataforma de biooil.....	72
Plataforma de gas de síntesis.....	74
Plataforma de azúcares.....	75
Plataforma de alcoholes.....	77
CONSIDERACIONES FINALES.....	79
Debilidades.....	80
Amenazas.....	82
Fortalezas.....	84
Oportunidades.....	86
REFERENCIAS.....	91

Esta obra se terminó de imprimir  
en marzo de 2018  
en los talleres gráficos  
del Servicio de Publicaciones  
de la Universidad de Zaragoza

