

DISEÑO DE UNA BIORREFINERÍA PARA LA OBTENCIÓN DE COMBUSTIBLE RENOVABLE DE AVIACIÓN A PARTIR DE MICROALGAS

DESIGN OF A BIOREFINERY FOR THE PRODUCTION OF
RENEWABLE AVIATION FUEL FROM MICROALGAE

Valeria Caltzontzin Rabell¹
María De La Luz Sánchez Estrada¹
Ruth Chávez Jaime¹
Claudia Gutiérrez Antonio^{1*}
Ana Angélica Feregrino Pérez¹
Juan Fernando García Trejo¹

¹Universidad Autónoma de Querétaro. Querétaro, México

*Correo: claudia.gutierrez@uaq.mx



RESUMEN

La bioturbosina es una de las alternativas más promisorias para la recuperación económica sostenible del sector de la aviación. No obstante, a pesar de ser técnicamente factible, aún no es un rival económico respecto a su contraparte fósil. En este contexto, resulta atractivo el procesamiento en esquema de biorrefinería, donde se convierte de manera integral una biomasa para la producción de biocombustibles y productos de alto valor agregado. Asimismo, las microalgas resultan prometedoras para este proceso gracias a su rápido crecimiento y alto contenido de lípidos. Por ello, en el presente trabajo se diseñó una biorrefinería para obtener bioturbosina y productos de valor agregado a partir de una biomasa de microalgas. Los resultados muestran que es posible producir bioturbosina, proteínas, minerales, vitaminas, así como carbohidratos convertibles en bioetanol.

Palabras clave: biorrefinería, microalgas, biocombustibles, bioturbosina.

ABSTRACT

Renewable aviation fuel is one of the most promising alternatives for the sustainable economic recovery of the aviation sector. One of the main challenges in the production of biojet fuel is that, although it is technically feasible, it is not yet an economical competitive against its fossil counterpart. In this context, processing in a biorefinery scheme is attractive. In such system, a biomass is comprehensively converted for the production of biofuels, as well as high value-added products. On the other hand, microalgae are a promising bio-

mass for biofuel production due to their fast growth and high lipidic content. Therefore, in the present work, a biorefinery was designed to obtain renewable aviation fuel and value-added products from microalgae biomass. The results show that it is possible to produce biojet fuel, proteins, minerals, vitamins and carbohydrates that can be converted into bioethanol.

Keywords: biorefinery, microalgae, biofuels, biojet fuel.

INTRODUCCIÓN

Antes de la pandemia por el virus SARS-CoV-2, la aviación tenía el mayor crecimiento del sector transporte, con un ritmo estimado del 4.8 % anual. Sin embargo, de acuerdo con la Agencia Internacional de Transporte Aéreo, el 2020 se considera como el peor año en la historia de la aviación comercial. En este contexto, el sector de la aviación enfrenta el gran reto de lograr su recuperación económica sostenible. Dentro de las alternativas que contribuyen a dicho resarcimiento, se encuentra el combustible renovable de aviación, también conocido como *bioturbosina* o *bioqueroseno*.

El compuesto es una mezcla de hidrocarburos en el rango de puntos de ebullición del C8-16, y consta principalmente de parafinas, naftenos y aromáticos. La principal diferencia con la turbosina de origen fósil es que, dependiendo del proceso de producción, la bioturbosina puede o no contener compuestos aromáticos. Éstos no afectan las propiedades de la bioturbosina; no obstante, su concentración determina el máximo volumen que puede ser empleado en vuelos comerciales. Dichos porcentajes pueden oscilar entre 10 % y 50 %, de acuerdo a la norma ASTM D7566 [1].

La bioturbosina puede producirse a partir de casi cualquier tipo de biomasa mediante distintas rutas de conversión, pero los rendimientos, así como los requerimientos energéticos, varían en cada una de ellas. Por ejemplo, los triglicéridos pueden convertirse en hidrocarburos renovables mediante hidrodeoxigenación, hidroisomerización e hidrocrackeo. Por otra parte, los azúcares y almidones pueden fermentarse para producir alcohol, que posteriormente se somete a reacciones de oligomerización, craqueo e isomerización para producir hidrocarburos renovables. Por su parte, los materiales lignocelulósicos pueden consignarse a un proceso de pirólisis seguido del hidrotatamiento del bioaceite obtenido, o bien gasificarse y posteriormente sintetizarse mediante el método de Fischer-Tropsch. En todos los casos, los productos deben purificarse a través de un tren de columnas de destilación. De todos los procesos anteriormente descritos, el hidrotatamiento es el que da mayores rendimientos hacia la bioturbosina (entre 36 y 80 %). Sin embargo, el producto obtenido no es competitivo en precio con su contraparte fósil, debido principalmente al costo de la materia prima.

Con el objetivo de reducir el precio de este biocombustible, se propone su producción mediante esquemas de biorrefinerías. Éstas se definen como procesos de conversión de la biomasa en productos de valor agregado, biocombustibles y bioenergía; esto posibilita que la factibilidad financiera recaiga en varios productos, ayudando así a disminuir el costo de producción de la bioturbosina [2]. En este contexto, las microalgas constituyen una materia prima prometedora para la producción de bioturbosina, debido

a su rápida tasa de crecimiento, alto contenido lipídico (principalmente triglicéridos, ácidos grasos libres, fosfolípidos y glicolípidos), y poco espacio requerido para su cultivo. La licuefacción hidrotérmica y la pirólisis de microalgas son los métodos usuales para obtener bioturbosina [3], pero el costo de operación es elevado.

El objetivo del presente trabajo es proponer un esquema de biorrefinería para la obtención de bioturbosina a partir de microalgas; se buscará el aprovechamiento integral de los microorganismos para la generación de bioenergía y productos de valor agregado. Los procesos aquí descritos fueron seleccionados por su factibilidad técnica, eficiencia e impacto ambiental moderado.

DISEÑO

MATERIA PRIMA

Existen dos características importantes por las que se eligió a la microalga como materia prima para la obtención de combustibles: el contenido de lípidos (porcentaje de la biomasa total) y la productividad específica ($\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}\cdot\text{d}^{-1}$) [4, 5]. Por ello, la cepa seleccionada debe tener una alta producción de lípidos y alta capacidad para absorber CO_2 con los menores requerimientos de nutrientes posibles [6].

En este trabajo se adoptó la microalga *Schizochytrium sp.*, ya que de ella pueden conseguirse entre 500 y 770 kg de aceite por tonelada de masa seca (kg/t) [7]. En la Tabla 1 se muestra la composición, así como los ácidos grasos que forman los lípidos empleados en el diseño de la biorrefinería [8].

Tabla 1. Composición de la microalga *Schizochytrium sp.* en base seca (Elaboración propia según [8]).

| MACROMOLÉCULA | % BASE SECA |
|--------------------------|-------------|
| Proteína | 13.2 |
| Proteína soluble en agua | 5.2 |
| Agua | 1.6 |
| Ceniza | 4.4 |
| Carbohidratos | 19.4 |
| Almidón | 1.2 |
| Otros | 0.41 |
| Lípidos | 61.4 |
| Ácidos grasos | |
| C:14 | 5.3 |
| C:15 | 2.9 |
| C:16 | 50.0 |
| C:17 | 0.8 |
| C:18 | 1.5 |
| C:23 | 8.9 |
| DPA | 5.0 |
| DHA | 24.1 |

DPA: ácido docosapentaenoico; DHA: ácido docosahexaenoico.

PRETRATAMIENTO: ROMPIMIENTO CELULAR

La sonicación consiste en generar ondas de sonido que se propagan por un medio líquido y resultan en ciclos alternados de alta y baja presión. Durante los ciclos bajos, se crean pequeñas burbujas que crecen hasta colapsar violentamente durante el ciclo de alta presión; este colapso provoca una cavitación. Como resultado de estas fuerzas, las estructuras celulares se rompen mecánicamente; con esta técnica se quebranta el 87 % de las células tratadas [9].

Cada aplicación ultrasónica requiere una combinación óptima de amplitud de sonicación ($96 \mu\text{m}$ por 10 s), presión del líquido (48 MPa) y temperatura ($< 32 \text{ }^\circ\text{C}$) [10]. El sonicador industrial UIP16000 es el adecuado para la tarea, puesto que maneja flujos de entre $20\text{-}100 \text{ m}^3/\text{h}$ [9] y utiliza una energía de $800 \text{ J}/10 \text{ ml}$. Ésta última



debe gestionarse con cautela, ya que puede inducir la formación de radicales libres si aumenta más allá de los parámetros [10].

EXTRACCIÓN DEL ACEITE: EXTRACTOR DE FLUIDOS SUPERCRÍTICOS

Para su extracción, la mayoría de los compuestos de interés requieren el uso de solventes, los cuales pueden degradar o dejar residuos en el producto. En contraparte, la sustracción de aceite mediante fluidos supercríticos no genera residuos tóxicos, ya que no utiliza sustancias corrosivas.

Se aplicó un sistema de CO_2 supercrítico. El dióxido de carbono de estas características conjuga los beneficios de un gas y un líquido: la solubilidad sin tensión superficial que ofrece posibilita los procesos más sensibles [11]. Otras condiciones de extracción incluidas fueron temperatura y presión superiores a 31 °C y 74 bar [12]. Los rendimientos alcanzaron hasta el 85 % (una tasa comparable con otras metodologías como la Soxhlet), utilizando una menor cantidad de reactivo en un tiempo más breve [13].

DESOXIGENACIÓN

Las cantidades sustanciales de ácido carboxílico de alta volatilidad (-10 % w/w), tales como los ácidos acético y fórmico, contenidas en los bioaceites conducen a valores bajos de pH (de 2 a 3). Combinados con el agua, estos ácidos son la principal causa de los atributos corrosivos de los óleos a temperaturas elevadas; debido a esta propiedad, los materiales comunes de construcción como el carbono, acero y aluminio han demostrado ser inadecuados para operar con bioaceites. Adicionalmente, la presencia de compuestos orgáni-

cos altamente reactivos causa la inestabilidad del bioaceite durante el almacenamiento afectando la viscosidad y la densidad [14]. La descarboxilación o desoxigenación de aceites aumenta la densidad de energía de la bioturbosina, y permite la remoción, por ejemplo, de los ésteres o compuestos oxigenados innecesarios en dichos combustibles [15].

CRAQUEO E ISOMERIZACIÓN

El craqueo es un importante proceso de refinación en el que moléculas pesadas de hidrocarburos se rompen en hidrocarburos más ligeros en presencia de hidrógeno; se lleva a cabo por los métodos térmico, catalítico, o de hidrocrqueo [16]. Existen estudios sobre los diferentes tipos y proporciones de metales de hidrogenación bimetalica que se utilizan junto con el soporte ácido de zeolita [17, 18]; por ejemplo, los productos enumerados en la Tabla 3 se obtuvieron del hidrocrqueo e hidroisomerización del n-heptano durante un experimento con la formación de n-parafinas craqueadas [19].

El catalizador empleado consta de fibras de Zeolita NiO-WO_3 , y durante las dos primeras horas de reacción mostró un desempeño destacable para el hidrocrqueo de n-heptano a 400 °C bajo 5 bar de presión de hidrógeno, así como una conversión total superior y menos formación de coque y olefina en comparación con las partículas. Estos resultados revelan el prometedor potencial del compuesto modelo en su forma fibrosa como catalizador de hidrocrqueo [19].

DESTILACIÓN

La corriente renovable de hidrocarburos generada en la sección reactiva (240 °C y 60 bar) se alimentó a una secuencia de destilación para separar tres productos: hidrocarburos (C3-C7), bioturbosina (C8-C16) y diésel verde (C17 y C18). Por otra parte, la purificación de las fracciones renovables de hidrocarburos se dio a través de una secuencia de destilación térmicamente acoplada para disminuir el consumo total de energía del proceso. Esta operación intensificada es sustentable y reduce los costos de los servicios auxiliares [20].

Tabla 2. Productos generados a partir del craqueo de n-heptano (Elaboración propia con datos de [19]).

| ISÓMEROS | CRAQUEO | OTROS |
|----------------------|-----------------|-------------------------|
| 2-metil-hexano | n-propano | Tolueno |
| 3-metil-hexano | n-butano | Olefinas |
| 2, 4-dimetil-pentano | i-butano | 1,3-dimetil-ciclohexano |
| 3,3-dimetil-pentano | n-pentano | 2-metil-heptano |
| 2,2-dimetil-butano | 2-metil-pentano | coque |
| | 3-metil-pentano | |
| | n-hexano | |

OBTENCIÓN DE PROTEÍNAS A PARTIR DE LA BIOMASA RESIDUAL

El residuo se aprovechó para la extracción de proteína como alimento para animales de acuerdo con [22]. A continuación, se describe el proceso:

Se diluyó la biomasa residual en agua destilada a 50 g/kg y pH 7.0 (Etapa I). La solución se agitó durante 2 h a 25 °C, y luego se separó con un filtro de 0.297 mm. El filtrado (partículas < 0.297 mm) se centrifugó a 3000 g durante 30 min a 20 °C, y el sobrenadante se ultrafiltró a través de una membrana de 10 kDa durante 5 h hasta obtener un factor de reducción de volumen igual a 2.

A partir del residuo de filtración de la Etapa I (partículas > 0.297 mm) se procedió a una segunda etapa de extracción (Etapa II). Para ello, el residuo se diluyó nuevamente en agua destilada a 50 g/kg y pH 7.0; la solución obtenida se agitó durante 2 horas a 95 °C, y luego se centrifugó a 3000 g durante 30 minutos a 45 °C. El hidrolizado se llevó a cabo en un reactor. Las enzimas dispuestas para esta etapa experimental fueron *Fungal Protease Concentrate* (Genecor, Arroyito, Argentina) y *Flavourzyme* (Sigma-Aldrich, St.

Louis, MO, EEUU); las condiciones de operación: 55 °C, pH 4.3 y E/S: 5 % (P/P) para *Fungal Protease Concentrate*, y 55 °C, pH 7.0 y E/S: 2 % (P/P) para *Flavourzyme*. El hidrolizado se ejecutó por 3 h con la *Fungal Protease Concentrate*, más 4 h con la enzima *Flavourzyme*. Una vez finalizada la hidrólisis, las enzimas se inactivaron por tratamiento térmico. El hidrolizado obtenido se puso en centrifugación a 2000 g durante 30 min a 4 °C y el sobrenadante fue liofilizado.

OBTENCIÓN DE PIGMENTOS A PARTIR DE LA BIOMASA RESIDUAL

La biomasa residual se secó a 50 °C; consecutivamente se mezcló con éter de petróleo (1:1) p/v, y se centrifugó durante 10 min a 2800 rpm. El sobrenadante contenía los pigmentos: esta operación se iteró varias veces con el pellet hasta extraer todo el color; posteriormente, se pasó por un evaporador rotatorio a 66 °C; por último, el extracto de pigmento se almacenó a -20 °C. En todo el proceso debe evitarse la presencia de oxígeno y luz [23].

OBTENCIÓN DE VITAMINAS A PARTIR DE LA BIOMASA RESIDUAL

A la biomasa residual se le agregó KOH etanólico, y las vitaminas se extrajeron con éter de petróleo.

Para las vitaminas A y E, el éter de petróleo se eliminó al vacío y el residuo se redisolvió en metanol [24].

DISEÑO FINAL

Con base en las operaciones descritas en la sección dos, se integró la biorrefinería para la producción de bioturbosina y productos de valor agregado. El flujo de alimentación de microalgas a la biorrefinería es de 1000 ton/h. En la Figura 1 se muestra la secuencia general del proceso para la obtención de bioturbosina a partir de la microalga, así como los siguientes productos obtenidos:

- 92.1 t/h aceite
- 132 t/h proteínas- suplemento alimenticio
- 44 t/h minerales
- 4.1 t/h fósforo
- 16 t/h agua-agua de riego
- 194 t/h carbohidratos

Aproximadamente el 98.2 % (190.51 t) de los carbohidratos se convierten en monosacáridos (azúcares fermentables y no fermentables) tras una sacarificación ácida diluida. Estos azúcares funcionan como medio de cultivo para la producción de bioetanol con un rendimiento del 79.3 % [21]. Por otra parte, los

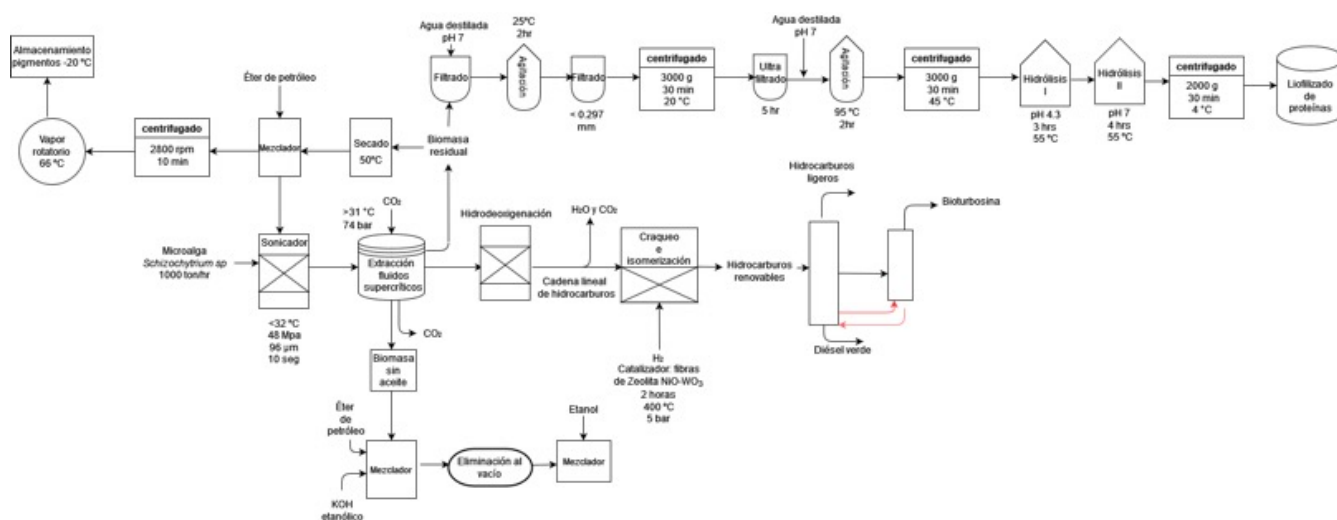


Figura 1. Diseño de la biorrefinería propuesta.



servicios auxiliares en la biorrefinería se detallan a continuación:

- Agua
- Gas
- Electricidad
- Vapor
- Dióxido de carbono

La microalga contiene hasta un 77 % de lípidos [7], se extrajeron aproximadamente 650 ton/h de aceite de las 1000 ton/h del flujo de alimentación. De lo anterior se deduce que se pueden generar al menos 500 ton/h de bioturbosina, junto con productos de alto valor agregado como proteínas y vitaminas. Con estos datos, las microalgas constituyen una materia prima interesante para la producción de bioturbosina, y pueden ayudar a reducir costos y la huella de carbono que dejan los actuales combustibles. Sin embargo, es importante complementar el estudio con un análisis energético que permita reducir el consumo de energía del proceso en aras de que sea más sustentable.

CONCLUSIONES

Se ha propuesto una biorrefinería para la conversión de microalgas en bioturbosina, bioenergía, así como otros productos de valor de agregado, tales como proteínas, minerales y fósforo; de igual manera, los carbohidratos generados se utilizan para producir bioetanol.

La diversidad de los productos generados, su venta y precios individuales, podrían ayudar a que el presente proceso sea redituable. A su vez, esto permitirá reducir los costos de producción y así impulsar el establecimiento de la cadena de suministro para la producción del combustible renovable de aviación.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (Conacyt) así como a la Universidad Autónoma de Querétaro por las becas otorgadas para, V. Caltzontzin Rabell, M. L. Sánchez Estrada y R. Chávez Jaime.

REFERENCIAS

- [1] 2021. Standard Specification for Aviation Turbine Fuel Containing Synthesized Hydrocarbons, ASTM International, West Conshohocken. [Online]. Available: www.astm.org
- [2] C. Gutiérrez-Antonio, A. G. Romero-Izquierdo, F. I. Gómez Castro and S. Hernández. *Production Processes of Renewable Aviation Fuel*, 1st ed., Elsevier. pp. 266, 2021.
- [3] F. Jie, Y. Cuiyue, W. Jianghua, Z. Julia, H. Zhaoyin and L. Xiuyang. "Direct production of aviation fuels from microalgae lipids in water", *Fuel*, vol. 139, pp. 678–683, 2015.
- [4] M. Elmoraghy and I.H. Farag. "Bio-jet fuel from microalgae: reducing water and energy requirements for algae growth", *International Journal of Engineering and Science*, vol. 1, pp. 22-30, 2012.
- [5] R.W. Stratton, H.M. Wong, J.I. Hileman. "Life Cycle Greenhouse Gas Emissions from Alternative Jet Fuels. Partnership for Air Transportation Noise and Emissions Reduction", Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA. 2010.
- [6] L. Brennan and P. Owende. "Biofuels from microalgae; a review of technologies for production, processing, and extractions of biofuels and co-products", *Renewable Sus-*

tainable Energy Reviews, vol. 14, pp. 557–577, 2010.

- [7] J.K. Bwapwaa, A. Akash, C. Trois. "Possibilities for conversion of microalgae oil into aviation fuel: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 80, pp. 1345–1354, 2017.
- [8] K. Kousoulaki. "Microalgae in fish farming". *Aquaculture Europe, Nature and Society*, vol. 40, pp. 5-10, 2015.
- [9] 2017. Hielscher – Ultrasound Technology. [Online]. Available: https://www.hielscher.com/i16000_p.htm
- [10] J. A. Gerde, M. Montalbo-Lombay, L. Yao, D. Grewell, T. Wang. "Evaluation of microalgae cell disruption by ultrasonic treatment", *Biosource Technology*, vol. 125; pp. 175-181, 2012.
- [11] 2017. Applied Separations. Supercritical fluids. [Online]. Available: <http://www.appliedseparations.com/supercritical.html>
- [12] 2017. Chemtron Science Laboratories Pvt. [Online]. Available: <http://www.chemtronlabs.com/supercritical.html#supercritical-co2-extractor>
- [13] A. Fratianni, M. Caboni, M. Irano, et al. "A critical comparison between traditional methods and supercritical carbon dioxide extraction for the determination of tocopherols in cereals", *European Food Research and Technology*, vol. 215, pp. 353–358, 2012.
- [14] I. Montoya, F. Chejne, E. Castillo. *Pirólisis rápida de biomasa*. Universidad Nacional de Colombia. pp. 113-114, 2013.
- [15] E.S. Perez-Cisneros, M. Sales-Cruz, R. Lobo-Oehmichen and T. Viveros-García. "A reactive distillation process for co-hydrotreating of non-edible vegetable oils and petro-diesel blends to produce green diesel

- fuel", *Computers & Chemical Engineering*, 2017.
- [16] C. Pham-Huu, G. Winé, J.P. Tessonnier, M.J. Ledoux, S. Rigolet and C. Marichal. "BETA zeolite nanowire synthesis under non-hydrothermal conditions using carbon nanotubes as template", *Carbon*, vol. 42, pp.1941-1946, 2004.
- [17] A.M. Alsobaai, R. Zakaria and B.H. Hameed. "Gas oil hydrocracking on NiW/usy catalyst: Effect of tungsten and nickel loading", *Chemical Engineering Journal*, vol. 132, pp. 77-83, 2007.
- [18] Y. Rezgui and M. Guemini. "Effect of acidity and metal content on the activity and product selectivity for n-decane hydroisomerization and hydrocracking over nickel-tungsten supported on silica-alumina catalysts", *Applied Catalysis A: General*, vol. 282, pp. 45-53, 2005.
- [19] S. F. Anis, G. Singaravel and R. Hashaikeh. "Electropsun Ni-W/zeolite composite fibers for n-heptane hydrocracking and hydroisomerization", *Materials Chemistry and Physics*, vol. 200, pp. 146-154, 2017.
- [20] C. Gutiérrez-Antonio, F.I. Gómez-Castro, S. Hernández, A. Briones-Ramírez. "Intensification of a hydrotreating process to produce biojet fuel using thermally coupled distillation", *Chemical Engineering and Processing*, vol. 88, pp. 29-36, 2015.
- [21] L.O. Kyung, O. You-Kwan, Y. L. Eun. "Bioethanol production from carbohydrate-enriched residual biomass obtained after lipid extraction of *Chlorella* sp. KR-1", *Bioresource Technology*, vol. 196, pp. 22-27, 2015.
- [22] R. E. Cian. "Aprovechamiento integral del alga *Phorphyra columbina*. Procesos de extracción de ficocomponentes (proteínas y polisacáridos). Estudio de sus propiedades bio y tecno-funcionales" (Doctoral dissertation), 2014.
- [23] F. Miao, D. Lu, Y. Li and M. Zeng. "Characterization of astaxanthin esters in *Haematococcus pluvialis* by liquid chromatography-atmospheric pressure chemical ionization mass spectrometry", *Analytical biochemistry*, vol. 352, pp. 176-181, 2006.
- [24] M. R. Brown, M. Mular, I. Miller, C. Farmer and C. Trenerry. "The vitamin content of microalgae used in aquaculture", *Journal of Applied Phycology*, vol.11, pp. 247-255, 1999.