

LA BIOMASA COMO ALTERNATIVA AL PETRÓLEO PARA LA OBTENCIÓN DE PRODUCTOS QUÍMICOS: ACETONA Y ETANOL COMO MOLÉCULAS PLATAFORMA

THE BIOMASS AS ALTERNATIVE TO PETROLEUM FOR CHEMICAL PRODUCTS OBTENTION: ACETONE AND ETHANOL AS PLATFORM MOLECULES

Jorge Quesada¹, Laura Faba¹, Eva Díaz¹, Salvador Ordóñez¹

(1) Universidad de Oviedo, Departamento de Ingeniería Química y Tecnología del Medio Ambiente,
Av. Julián Clavería s/n, Oviedo-España
(e-mail: sordonez@uniovi.es)

Recibido: 17/12/2013 - evaluado: 10/02/2014 - aceptado: 24/02/2014

RESUMEN

En este trabajo se pretende reflejar el potencial de la biomasa como materia prima para la obtención de productos químicos de elevado valor añadido, integrando su viabilidad económica y técnica dentro del concepto de biorefinería. Considerando el gran número de trabajos existentes acerca de la obtención de biocombustibles, se hace hincapié en el aprovechamiento de los subproductos de estos procesos, abordando la transformación de dos de las moléculas plataforma de mayor proyección: el etanol y la acetona. Si bien gran parte de los procesos químicos que se exponen no son novedosos, la necesidad de sustituir el petróleo por una materia prima renovable ha impulsado de nuevo su estudio y la optimización de los parámetros que actualmente limitan su implantación en la industria, desarrollando nuevos catalizadores y estudiando la influencia de diferentes condiciones de reacción.

ABSTRACT

The potential of biomass as a source of chemical products is presented in this work. The concept of biorefinery is analyzed, considering that the integration of biofuels and chemicals is necessary to guarantee the technical and economic viability. Two main platform molecules are evaluated: the ethanol and the acetone, analyzing the most promising processes to obtain a high variety of products with high value in chemical, pharmaceutical and food industries. Despite most of these processes were firstly proposed more than 50 years ago, the need of petroleum replacement as raw material for most of the chemicals has motivated new researches to focus on some parameters that limit their implementation in an industrial scale. The optimization of heterogeneous catalysts is one of the key parameters in these studies.

Palabras clave: residuos; biorefinería; condensación; revalorización
Keywords: wastes; biorefinery; condensation; revalorization

INTRODUCCIÓN

El término "biomasa" engloba toda la materia orgánica que se encuentra disponible en una base renovable o recurrente. Es, por tanto, un término muy amplio que abarca desde todo tipo de cultivos (destinados a la industria alimentaria, a la maderera o a la energética) hasta los posibles desechos generados, ya sean de origen animal o vegetal (residuos de mataderos, residuos de madera, etc.). Desde el punto de vista industrial, como materia prima se incluyen también los cultivos de plantas acuáticas y los residuos orgánicos potencialmente revalorizables en procesos industriales, como los aceites usados (Zoebelin, 2001).

Desde las últimas décadas del siglo XX existe un importante esfuerzo por impulsar el uso de nuevas materias primas como alternativa al petróleo y sus derivados, debido a los problemas de escasez de reservas y las numerosas desventajas medioambientales que genera el uso de estos recursos fósiles a los niveles actuales. Teniendo en cuenta que la biomasa es la única fuente de energía renovable basada en carbono, su demanda potencial se ve incrementada considerablemente, como única fuente renovable de combustibles líquidos (sustitutos de las gasolinas y gasóleos minerales) (Huber *et al.*, 2006). Se estima que, a nivel mundial, se producen entre 170 y 200 mil millones de toneladas de biomasa al año, por lo que la capacidad productiva estaría garantizada (Leff, 2004).

Existen estudios que ligan la viabilidad económica del aprovechamiento de la biomasa como fuente de energía con la integración en procesos productivos más amplios, en los que la obtención de energía y productos químicos de valor añadido sea simultánea, tal y como se hace actualmente en las refinerías de la industria petroquímica (Centi *et al.*, 2011). La Agencia Internacional de la Energía estima que el consumo mundial de petróleo alcanzó los 3.74 mil millones de toneladas en 2011 y la tendencia sigue siendo ascendente (IEA, 2011). De esta cantidad, un 36 % son destinados a la obtención de productos químicos (Hirsch *et al.*, 2005). Por el contrario, menos de un 10 % de la biomasa se destina actualmente a este fin (Kamm *et al.*, 2006). A pesar del gran potencial de la biomasa como materia prima para productos muy diversos, las industrias alimentaria, papelera y maderera monopolizan el mercado de la biomasa, de forma que menos del 4 % de la biomasa utilizada a nivel industrial (estimada en 6 mil millones de toneladas) se destina a la industria química (Zoebelin, 2001). Estas cifras sugieren que aún queda mucho por hacer hasta conseguir sustituir la demanda del petróleo también como precursor de productos químicos y esta sustitución pasa por el desarrollo de industrias complejas y multiproducto basadas en la biomasa como materia prima: las "biorefinerías". El desarrollo de las biorefinerías implicaría aumentar considerablemente este porcentaje. Además, la flexibilidad de estas industrias permite considerar como materia prima lo que actualmente se considera un residuo (restos de industrias madereras, industrias celulósicas, etc.), por lo que se estaría ofreciendo una doble mejora medioambiental.

En este trabajo se pretende reflejar el potencial de la biomasa como materia prima para la obtención de productos químicos de elevado valor añadido, integrando su viabilidad económica y técnica dentro del concepto de biorefinería. En concreto, se aborda la valorización de dos moléculas obtenidas a partir de la biomasa, el etanol y la acetona.

IMPULSO A LOS BIOPRODUCTOS

En la Unión Europea la obtención de bioproductos, a diferencia de la producción de biocombustibles (Directiva 2009/28/CE, 2009 y sus múltiples directivas derivadas), carece de una base legislativa que establezca objetivos a cumplir a corto o medio plazo. La necesidad de desarrollar estos productos sólo queda sugerida en algunos de sus últimos documentos referentes al uso de recursos renovables. En este contexto destaca el Plan de Acción de la Biomasa, publicado por la Comisión Europea en diciembre de 2005, en la que se recoge la "intención de darle la prioridad más elevada a la investigación sobre biorefinerías, buscando utilidades valiosas a las plantas y haciendo prioritaria también la investigación en el ámbito de la segunda generación de biocombustibles". Se cita expresamente que la Comisión Europea concede una "alta importancia al concepto de biorefinería para maximizar el valor derivado de las materias primas procedentes de la biomasa para hacer un completo uso de

sus componentes y obtener una amplia gama de productos tales como alimentos, piensos, polímeros, productos químicos, combustibles, calor y energía eléctrica" (Plan de Acción de la Biomasa, 2005).

Por el contrario, desde finales del siglo XX, en Estados Unidos, país líder en cuanto al desarrollo de productos y procesos a partir de biomasa, se han promulgado numerosas leyes en materia de utilización de la biomasa como fuente de recursos. A consecuencia de la crisis energética de 1973, el Congreso de Estados Unidos aprobó en noviembre de 1978 la primera normativa que promovía el uso de una industria basada en la biomasa. Esta ley, conocida como PURPA (Public Utilities Regulatory Policy Act), tuvo especial impulso en California, donde se establecieron las primeras bases de industrias de cogeneración a partir de biomasa en las que se estudiaba la posibilidad de integrar también industrias químicas (PURPA, 1978). En el año 2000, como consecuencia de la aprobación de las leyes SFCA (Sustainable Fuels and Chemicals Act) y BRDA (Biomass Research and Development Act), se obligó a los Departamentos de Energía y Agricultura a coordinar sus esfuerzos para desarrollar de una manera eficiente biocombustibles, bioproductos y bioenergía. Entre los principales objetivos de estas leyes estaba el de triplicar la producción de bioproductos y bioenergía para el año 2010 (SFCA, 1999; BRDA, 2000). Estos esfuerzos legislativos se tradujeron en 487 millones de dólares para las actividades de I+D de estos departamentos durante los años 2000 y 2001.

En la última década estas normas se han ido modificando, siendo su máximo exponente la ley EPA (Energy Policy Act), aprobada el 29 de julio de 2005. Esta norma es la base de la actual legislación y supone una guía estratégica para las tecnologías relacionadas con la biomasa, normativizando todas las etapas del proceso productivo: el cultivo y recolección, el fraccionamiento y la diversificación de los productos en las biorefinerías (EPA, 2005). Estos esfuerzos legislativos han ido acompañados por la creación de un Comité Técnico Asesor de la Biomasa (BTAC) en el que se integran las principales industrias energéticas, industrias del maíz y representantes de diferentes asociaciones de defensa de los recursos naturales. Todos ellos han firmado un compromiso para que las industrias de las biorefinerías suministren el 25 % de los productos químicos consumidos en EE.UU para el año 2030, siguiendo los pasos que se indican en la Tabla 1.

Tabla 1: Perspectivas de futuro para las tecnologías basadas en la biomasa. (BRDA, 2000)

Cuota de producción a partir de la biomasa (%)	2002	2010	2020	2030
Generación de energía	2.8	4	5	5
Biocombustible para transporte	0.5	4	10	20
Bioproductos	8	12	18	25

BIOREFINERÍAS

Tal y como se muestra en el esquema de la Figura 1, en las biorefinerías se integra la obtención de energía eléctrica, combustibles líquidos y productos químicos muy variados, desde productos sencillos hasta compuestos de gran complejidad; todo ello a partir de la biomasa.

La composición de la biomasa determina la capacidad con la que puede ser convertida en productos finales o intermedios útiles e influye en la funcionalidad del producto final. A pesar de la heterogeneidad de la materia prima, su composición se puede dividir en cuatro macromoléculas principales, obteniendo una clasificación bastante homogénea. Principalmente, un 75 % de la biomasa total se corresponde a hidratos de carbono (en forma de celulosa, hemicelulosa y almidón) y un 20 % está formado por polímeros aromáticos más complejos (denominados lignina), de forma que sólo un 5 % se correspondería a productos minoritarios, como aceites, grasas y proteínas (Corma *et al.*, 2007). Según el tipo de biomasa que reciban como materia prima, se ha

establecido una clasificación de las biorefinerías, tal y como se recoge en la Tabla 2. De forma general, el primer paso en las biorefinerías implica la separación de cada una de estas fracciones, para posteriormente desarrollar procesos más específicos que permitan su conversión en biocombustibles, productos químicos plataforma y productos químicos finales de elevado valor añadido.

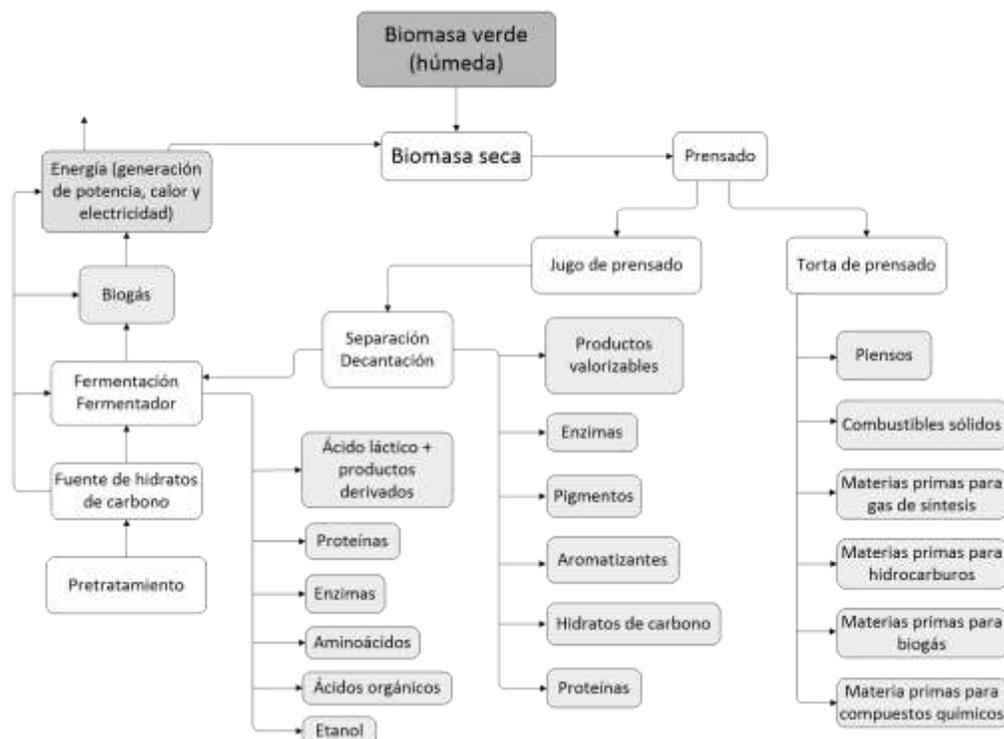


Fig. 1: Esquema de una biorefinería verde a partir de biomasa lignocelulósica genérica. (Adaptado de Zwart, 2006)

Los productos de alto valor mejoran la rentabilidad de las plantas, mientras que los productos de alto volumen (combustibles) ayudan a cubrir las demandas energéticas (Fernando *et al.*, 2006). La separación más comúnmente utilizada permite obtener tres fracciones diferenciadas: el almidón, los aceites, grasas y proteínas y la biomasa lignocelulósica. Cada una de estas fracciones recibe un tratamiento diferenciado orientado a la obtención de diferentes productos.

Almidón

El almidón es un polímero natural formado por glucosas unidas por diferentes tipos de enlaces, dando lugar a dos estructuras diferentes: la amilosa y la amilopectina. Aunque su proporción es variable, llega a alcanzar más de un 80% en cereales como el trigo o la avena. Su extracción es un proceso sencillo consistente en una molienda húmeda tras una etapa de maceración. Estas técnicas están ampliamente implantadas en las industrias alimentarias.

Sin embargo, la estructura azucarada de este polímero favorece su utilización como potencial materia prima en biorefinerías. Mediante una hidrólisis ácida o enzimática es posible romper los enlaces glucosídicos obteniendo monómeros de glucosa. Este azúcar puede ser transformado en combustible líquido (bioetanol mediante fermentaciones) o bioproductos de base azúcar tan variables como tejidos o plásticos. Entre estos bioproductos, destaca la polilactida, termoplástico obtenido a partir del almidón, sustituto biodegradable del poliéster mineral (Visakh *et al.*, 2011).

Tabla 2: Resumen de los diferentes tipos de biorefinerías en función de la materia prima alimentada.
 (Fernando *et al.*, 2006)

Tipo	Biomasa utilizada	Tecnología utilizada	Fase de desarrollo
Biorefinería verde	Biomasa húmeda: pastos y cultivos verdes	Pretratamiento, prensado, fraccionado, separación y digestión	Planta piloto (en I+D)
Biorefinería de cultivo completo	Cultivos completos	Molido seco o húmedo, conversión bioquímica	Planta piloto
Biorefinería lignocelulósica	Madera, residuos agrícolas, cultivos energéticos y residuos municipales	Pretratamiento, hidrólisis química y enzimática, fermentación, separación	I+D Planta piloto
Biorefinería de dos plataformas	Todo tipo de biomasa	Extracción y separación	Planta piloto
Biorefinería marina	Biomasa acuática: micro y macroalgas	Extracción y separación	I+D, Planta piloto
Biorefinería termoquímica	Todo tipo de biomasa	Conversión termoquímica, torrefacción, pirólisis, gasificación, separación de productos, síntesis catalítica	Planta Piloto, I+D

Aceites, grasas y proteínas

Los aceites y proteínas se encuentran presentes en las semillas de ciertas plantas (denominadas oleaginosas). Al igual que el resto de fracciones, la proporción de estos compuestos varía considerablemente llegando a alcanzar más del 50 % en plantas como el girasol o la colza. Mediante procesos de prensado, lavado con diferentes disolventes y destilaciones se pueden extraer prácticamente puros. Aunque la mayor parte de los aceites y proteínas obtenidas a partir de las plantas oleaginosas se utilizan para el consumo humano y/o animal, también pueden servir como fuente de recursos para producir lubricantes, polímeros y otra serie de productos debido a que son moléculas con dos tipos de grupos funcionales muy activos para diversas reacciones químicas: las posibles insaturaciones y los grupos ácido de los ácidos grasos (Biermann *et al.*, 2001).

La integración de esta fracción en una biorefinería tendría como objetivo principal la obtención de biodiesel mediante transesterificación de los triglicéridos. Este proceso, ya implantado a nivel industrial, no puede competir económicamente con el diesel mineral. Hasta la actualidad, la supervivencia de estas industrias se ha visto apoyada por numerosos incentivos públicos, recogidos dentro de los marcos normativos para la obtención de biocombustibles. Sin embargo, el futuro de estas tecnologías está ligado a su integración en industrias multiproducto.

La extracción y purificación de alguno de estos aceites y proteínas ya suponen en sí mismos una posibilidad de revalorización, con valor como suplementos alimenticios o complejos vitamínicos. Así, por ejemplo, el omega 3 es un aceite esencial presente en elevada proporción en algunas plantas oleaginosas con una función muy importante para evitar enfermedades cardiovasculares; algunos aminoácidos que forman parte de las proteínas

no son sintetizables por el ser humano, por lo que resultan muy valiosos como suplementos alimenticios o en la industria alimentaria.

Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica está compuesta, generalmente, por un 30-50 % de celulosa, un 20-30 % de hemicelulosa y un 20-30 % de lignina. La celulosa es un homopolímero de glucosa, de gran cristalinidad. Por el contrario, la hemicelulosa es un polímero menos compacto, que combina la glucosa con diferentes pentosas, por tanto, menos cristalino. Finalmente, la lignina es un polímero de gran complejidad formado por compuestos aromáticos. A diferencia de las fracciones anteriores, la biomasa lignocelulósica no tiene un uso alimentario, por lo que existen numerosas razones socio-económicas para favorecer el uso de este tipo de biomasa como materia prima en las biorefinerías. La composición de la lignina es muy diferente respecto a la de la hemicelulosa y celulosa, por lo que es necesario incorporar etapas de fraccionamiento para diferenciar estas fracciones y tratarlas por separado.

Debido a la mayor cristalinidad de estas estructuras (más compactas que el almidón o los ácidos grasos), los procesos de fraccionamiento tienen que ser más agresivos, con tratamientos térmicos, químicos (hidrólisis, extracción) y enzimáticos (hidrólisis, fermentaciones) para solubilizar y separar selectivamente la hemicelulosa y la lignina de la celulosa. En función de las características principales de la biomasa a tratar, la finalidad del tratamiento y la tecnología disponible, existen una gran variedad de métodos patentados a este fin (Mood *et al.*, 2013).

Actualmente, la celulosa tiene un gran mercado en la producción de papel y otros derivados y la lignina se utiliza para la obtención de principios farmacéuticos y cosméticos. La hemicelulosa, por el contrario, está considerada un residuo sin valor. Las biorefinerías basadas en la transformación conjunta de estas fracciones son las que presentan mayor proyección industrial, ya que tienen como base la obtención de combustibles líquidos de segunda generación, principalmente diesel obtenido por procesos químicos.

Por otra parte, los procesos químicos de obtención de biocombustibles de segunda generación, menos selectivos que los de primera generación, obtienen una gran variedad de moléculas orgánicas de bajo peso molecular, con alta relación oxígeno/carbono y elevado potencial como moléculas plataforma de compuestos más complejos. Los principales compuestos obtenidos como subproductos en la producción de biocombustibles son el ácido acético, acetona, fenoles, furfural, etanol, etc. (Pandey, 2009). La viabilidad económica de estas biorefinerías está supeditada a la revalorización de estas moléculas. Si bien la valorización de estas moléculas está aún en fase de optimización (I+D), existen numerosos estudios acerca de los procesos más prometedores para obtener moléculas complejas a partir de ellas (Werpy & Pedersen, 2005).

MOLÉCULAS PLATAFORMA: EL ETANOL

El etanol o alcohol etílico es uno de los pocos compuestos cuya obtención industrial a partir de biomasa está perfectamente implantada. Si bien se puede obtener por modificación química del etileno, la ruta más extendida es la fermentación de azúcares, partiendo de biomasa rica en sacarosa, como el azúcar de caña o la remolacha. Este compuesto, considerado como un biocombustible equivalente a la gasolina mineral, se denomina bioetanol de primera generación. En el caso de que la materia prima sea la biomasa lignocelulósica, la fermentación requiere unas etapas iniciales de pretratamiento más complejas que dan lugar al bioetanol de segunda generación.

Como compuesto químico, el etanol tiene interés en el mercado de los perfumes, cosméticos, bebidas alcohólicas y como excipiente en productos farmacéuticos. Todas estas alternativas suponen, sin embargo, un porcentaje menor del 15 % del etanol potencialmente producido mundialmente. Por otro lado, el etanol puede ser transformado mediante diferentes reacciones catalíticas en numerosos productos de elevado valor, tal y

como se observa en la Figura 2. Algunos de estos productos, como el acetaldehído han visto reducida su demanda mundial en los últimos años como consecuencia del origen petroquímico de su método de obtención: su uso fundamental es como precursor de otros compuestos y se han desarrollado procesos alternativos que no requieran el uso del ácido acético para disminuir la dependencia del petróleo (Moiseev, 2011). Por tanto, el desarrollo de bioprocesos para su obtención es un gran incentivo para estas industrias. En la Tabla 3 se resumen los principales métodos de obtención de estos productos. De todas estas reacciones, el reformado del etanol y las reacciones de condensación se presentan como los procesos de mayor interés como fuente de compuestos de mayor valor añadido.

En el caso del reformado (reacción del etanol con agua), el proceso está siendo estudiado aún a nivel mecanicista, no existiendo acuerdo en las reacciones individuales por las cuales se obtiene acetona, dióxido de carbono e hidrógeno (Rodrigues *et al.*, 2013). La obtención de hidrógeno mediante este proceso se está posicionando como una alternativa eficiente para producir el que está considerado como uno de los combustibles renovables esenciales. El etanol es un producto mucho menos tóxico que otros posibles reactivos (metanol, etc.), su transporte y almacenamiento es seguro y la eliminación de CO₂ por reacción del etanol no produce contaminación neta (Benito *et al.*, 2005). Sin embargo, aún no se han obtenido catalizadores que aúnen bajo coste, gran selectividad y estabilidad suficiente (Nieto-Márquez *et al.*, 2013).

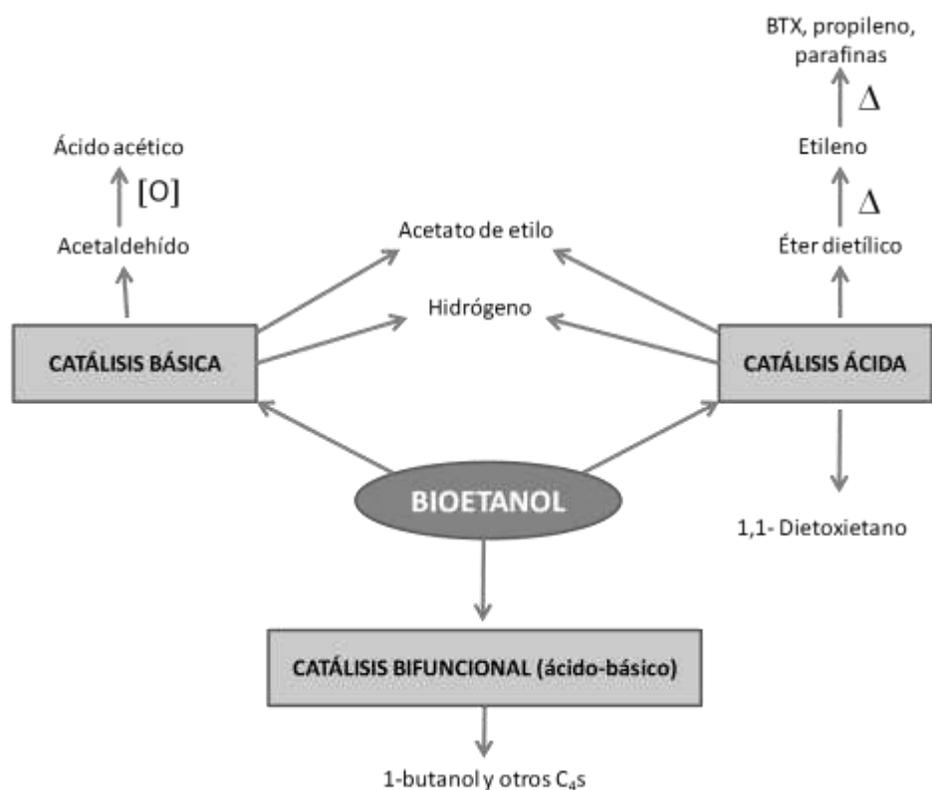


Fig. 2: Esquema de las diferentes alternativas de valorización del bioetanol en función del tipo de catálisis aplicada.

Las reacciones de condensación del etanol dan lugar a moléculas de cuatro átomos de carbono, las cuales pueden ser consideradas compuestos químicos finales (buenas propiedades como disolventes), productos intermedios para la fabricación de fibras sintéticas o combustibles alternativos que, aunque con menor impacto que el bioetanol, están siendo estudiados como alternativas o aditivos a las gasolinas convencionales (León *et al.*, 2011a). Considerando como condensación toda reacción que dé lugar al aumento del número de carbonos,

existen dos tipos de condensaciones fundamentales aplicables para el etanol: las que dan lugar a olefinas lineales o aromáticas y las que dan lugar a alcoholes superiores.

Tabla 3: Principales reacciones de valorización del etanol. (Werpy *et al.*, 2005)

Compuesto	Reacción (Nombre del proceso)	Industria	Referencia
Acetaldehído	Oxidación en fase líquida (Proceso Wacker-Hoechst)	Química	Moiseev (2011)
Ácido acético	Oxidación completa (Proceso de Cativa)	Química	Kirk-Othmer (2007)
1-butanol	Condensación (Reacción de Guerbet)	Combustibles	Ndou <i>et al.</i> (2003)
1,3-butadieno	(Reacción de Levedev)	Plásticos	Tsuchida <i>et al.</i> (2006)
Dietiléter	Deshidratación	Combustibles	Dogu <i>et al.</i> (2009)
Dietoxietano	Acetilización de etanol y ácido acético	Farmacéutica, cosmética	Abelló <i>et al.</i> (2001)
Acetato de etilo	Esterificación de Fisher	Química	Riitonen <i>et al.</i> (2013)
Etileno	Condensación	Síntesis de polímeros	León <i>et al.</i> (2011a)
Hidrógeno	Reformado	Combustibles	Rodrigues <i>et al.</i> (2013)

La condensación de etanol para obtener olefinas (propeno, buteno y butadieno, principalmente) se ha visto impulsada por la creciente demanda de productos derivados de estos hidrocarburos, como el ácido acrílico o el polipropileno, cuya demanda supera actualmente los 50 mil millones de toneladas (True, 2010). La ruta clásica de obtención de estos monómeros es la purificación de las corrientes laterales del craqueo de las naftas del petróleo. Los procesos a partir del etanol se desarrollaron a finales de los años 40, pero su optimización para la implantación industrial ha cobrado gran relevancia en los últimos años, siendo numerosos los estudios publicados al respecto.

La obtención de etileno, propeno y buteno ocurre conjuntamente mediante condensaciones consecutivas del etileno. Uno de los principales problemas aún no solventados en este proceso es la heterogeneidad de los productos obtenidos, siendo necesario elevadas temperaturas y largos tiempos para conseguir selectividades considerables hacia los hidrocarburos de mayor peso molecular. En general, los mejores resultados experimentales se han obtenido utilizando diferentes zeolitas mesoporosas, mientras que con materiales microporosos la formación de coque limita considerablemente la actividad catalítica. El etileno se obtiene de forma efectiva a temperaturas cercanas a los 250 °C, siendo necesarios 300 °C para obtener mezclas propeno-buteno y alcanzar los 500 °C para superar el 75 % de selectividad hacia buteno (Gayubo *et al.*, 2010). Por el contrario, el 1,3-butadieno requiere dos reacciones consecutivas: una primera deshidrogenación parcial del etanol a acetaldehído y una posterior transformación de la mezcla etanol-acetaldehído en 1,3-butadieno (proceso Ostromislensky). Este proceso está patentado utilizando TiO₂/SiO₂ como catalizador, obteniendo productividades de 30-35 % y selectividades superiores al 60 % (Toussaint & Dunn, 1947). Modificando las condiciones de operación y utilizando catalizadores bifuncionales (MgO/SiO₂) se han alcanzado selectividades del 84 %, con una conversión del 50 %, en un proceso de una única etapa a 350 °C (Ohnishi *et al.*, 1985).

Por otro lado, la condensación orientada hacia alcoholes permite obtener productos que, además de tener mercado propio, mantienen grupos funcionales con capacidad de reaccionar para dar lugar a compuestos más complejos. El esquema general de este tipo de condensaciones se recoge en la Figura 3. Tal y como se muestra, el proceso implica diferentes reacciones en serie y paralelo que dan lugar a una considerable variedad de productos. La distribución de selectividades está supeditada, por tanto, a la elección de las condiciones de reacción y el catalizador. De los posibles productos de esta reacción, cabe destacar el 1-butanol (relevante aditivo de gasolinas y disolvente de acrílicos) y el 1,3-butadieno (utilizado como monómero para la síntesis de gomas sintéticas). El interés por desarrollar estos procesos nace a partir de la Revolución Industrial, momento en el que se sentaron las bases para obtener selectivamente estos productos a nivel industrial. La obtención del 1-butanol mediante este proceso se publicó por primera vez en 1909, utilizando hidróxido de sodio como catalizador a 220 °C (Guerbet, 1909). Durante los primeros años del siglo XX, esta reacción, conocida como Reacción de Guerbet, se generalizó para la obtención de dímeros alquilados a partir de alcoholes primarios. La obtención del 1,3-butadieno por deshidromerización directa del etanol a 400 °C se conoce como proceso Lebedew, surgió en la antigua Unión Soviética y aún hoy se utiliza en su forma original en países como la India y Brasil, con un rendimiento de un 50 %, utilizando MgO-SiO₂ como catalizador a 400 °C.

El interés por estos procesos ha resurgido en los últimos años, estudiándose diferentes alternativas para optimizar los rendimientos utilizando catalizadores heterogéneos, más seguros medioambientalmente. La condensación del etanol se ha estudiado utilizando diferentes catalizadores básicos, entre los que destacan los óxidos mixtos obtenidos por calcinación de las hidrotalcitas (MgAl). Estos catalizadores, de gran interés en las últimas décadas en numerosas reacciones catalíticas (Ordóñez *et al.*, 2011), tienen una elevada superficie específica, centros activos tanto ácidos como básicos y una elevada estabilidad térmica. Estas propiedades permiten trabajar en un amplio intervalo de condiciones de reacción, tal y como exige la obtención de los C4. Tal y como se recoge en la Figura 4, la distribución de los productos está directamente relacionada con la temperatura de reacción, alcanzando un 38 % de 1-butanol a 500 °C (con conversión completa del etanol) y con una selectividad máxima de 1,3-butadieno de 14 %, valor alcanzado a temperaturas más suaves 400 °C (con conversión del etanol entorno al 50 %). La actividad de estos catalizadores está fuertemente condicionada por el pretratamiento y las condiciones de síntesis (León *et al.*, 2011a). Además, modificaciones en la superficie de estos óxidos, como la sustitución de Mg o Al por cationes como Fe²⁺ o Fe³⁺, proporciona una selectividad al 1,3-butadieno sensiblemente superior (cercana al 20 %), pero para una conversión de entre el 10 y el 20 % (León *et al.*, 2011b).

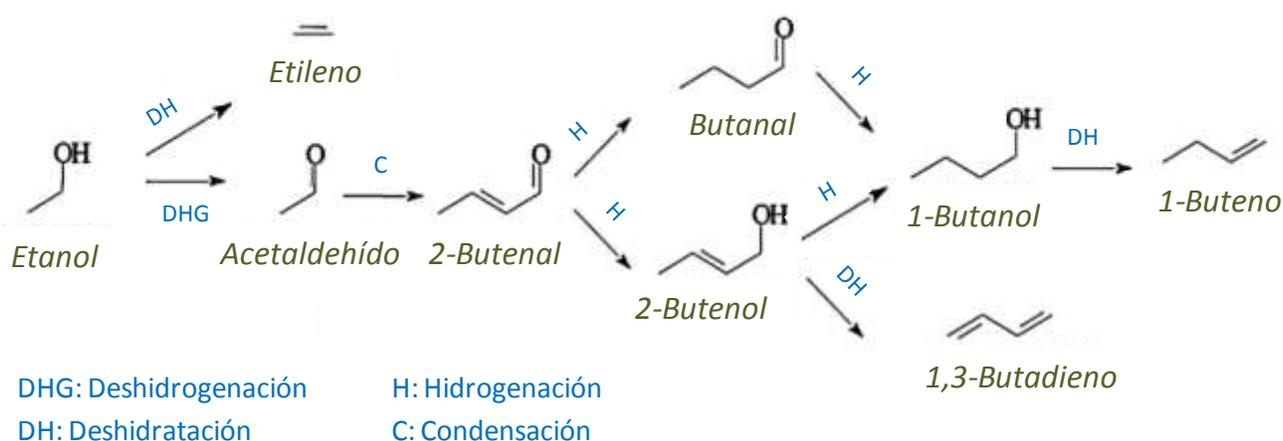


Fig. 3: Esquema de reacción de condensación de etanol catalizada por hidrotalcitas. (León *et al.*, 2011a)

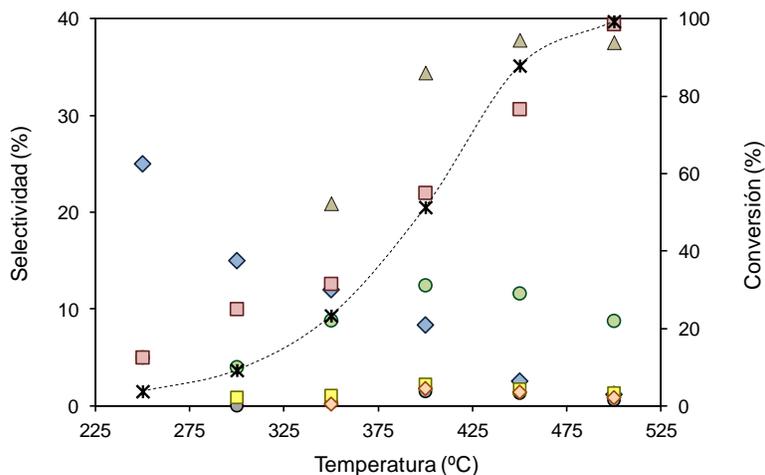


Fig. 4: Influencia de la temperatura de reacción en la conversión de etanol (*) y la selectividad a los diferentes productos: ◆ 1-butanol; ■ acetaldehído; ● 1,3-butadieno; ■ 2-buten-1-ol; ● 2-butenal; ◆ butanal; ▲ etileno. (León *et al.*, 2011a)

MOLÉCULAS PLATAFORMA: LA ACETONA

La acetona es un producto de gran interés industrial por su elevado valor como disolvente o precursor de plásticos, fibras o medicamentos, cuyo consumo anual alcanza las 7 mil millones de toneladas (CMAI, 2005). La variedad de sus usos hace que el consumo de acetona se considere uno de los indicadores del crecimiento económico de un país, ya que la acetona y sus derivados están presentes en numerosos sectores, como el de la construcción, industria del automóvil o lamicro-tecnología. Industrialmente se produce principalmente como subproducto en la obtención del fenol a partir del cumeno, mediante el proceso descubierto por Hock en 1944. Esta ruta supone más de un 90 % de la producción actual de acetona, siendo la deshidrogenación catalítica del alcohol isopropílico el segundo método más extendido. En ambos casos, el producto de partida es un derivado obtenido del petróleo, por lo que estas vías se oponen a los principios de sostenibilidad.

Actualmente se están estudiando procesos alternativos que permitan la obtención de este producto a partir de fuentes renovables, siendo una variable de las fermentaciones de los azúcares, la fermentación ABE (acetona, butanol, etanol) la que mejores expectativas ofrece como alternativa industrial. Este proceso de obtención, cuyo esquema se muestra en la Figura 5, fue descubierto por Pasteur en 1861 y tuvo un gran desarrollo en los primeros años del siglo XX debido a la elevada demanda del butanol. Sin embargo, la irrupción del petróleo en el mercado se planteó como una opción económicamente mucho más viable y, a partir de los años 50, este método fue totalmente abandonado. El impulso de los procesos renovables ha favorecido su actualización, con numerosos estudios para optimizar las levaduras y condiciones utilizadas durante esta fermentación de forma que se maximice su producción (Moradi *et al.*, 2013).

Tal y como se comentó anteriormente, la acetona tiene un valor industrial directo; su elevada volatilidad y escasa toxicidad lo posicionan como uno de los disolventes más utilizados en la industria química y en la fabricación de muchas pinturas. Sin embargo, su uso directo supone menos del 20 % de consumo total, mientras que gran parte de la acetona producida se transforma en otros compuestos. Entre las reacciones de la acetona, destacan la polimerización y la condensación.

Mediante la polimerización, la acetona reacciona con otras moléculas (ácido cianhídrico y etanol) un número indeterminado de veces, alcanzando pesos moleculares del orden de los millones, obteniéndose un polímero plástico denominado polimetacrilato. Este plástico, transparente, duro, muy resistente, está ampliamente

extendido como sustituto del vidrio en ventanas, superficies transparentes, etc. La acetona está involucrada en la obtención del monómero (metacrilato de metilo). Su fabricación comenzó a finales de los años 20 y el proceso actual, en lo que a la obtención del monómero (y, por tanto, en lo que incumbe a la acetona) se considera perfectamente optimizado (proceso Bauer).



Fig. 5: Proceso de fermentación acetona-butanol-etanol (ABE) catalizada por enzimas.

Mediante reacciones de condensación, la acetona reacciona consigo misma o con otros compuestos para dar lugar a moléculas de mayor tamaño. La elevada capacidad de condensación de la acetona radica en la gran acidez de los dos hidrógenos α contiguos al grupo cetona que, tras ser abstraídos por interacción con un grupo básico, dan lugar a un intermediario enólico muy reactivo, capaz de interaccionar con numerosos grupos funcionales (Faba *et al.*, 2012). Esta gran actividad permite que la condensación se pueda llevar a cabo en presencia de diferentes reactivos, con diferentes catalizadores y en un intervalo de temperatura tan amplio que incluye tanto reacciones en fase líquida como en fase gaseosa. El grado de estudio de cada uno de los procesos es diferente, de forma que algunos de ellos se encuentran perfectamente implantados en la industria pero otros aún están en fase de optimización, presentándose en muchos casos como una alternativa renovable a la obtención de muchos productos por vía petroquímica.

La condensación de acetona con furfural o su equivalente de seis carbonos, el 5-hidroximetilfurfural (5-HMF) es la reacción clave en una de las alternativas de mayor proyección para la obtención de diesel renovable a partir de residuos hemicelulósicos. El proceso completo, cuyo esquema se muestra en la Figura 6, se propuso por primera vez por el Profesor Dumesic. Consta de una fase de hidrólisis y deshidratación para obtener aldehídos, la condensación de éstos con acetona y la posterior hidrogenación total de los aductos condensados para la obtención de alcanos lineales en el rango óptimo del diesel mineral (8-15 átomos de carbono) (Chheda *et al.*, 2007). La condensación influye directamente en la calidad del diesel final (el diesel será de mayor calidad cuanto más largos sean los alcanos finales y menor sea el intervalo de átomos de carbono). Es una reacción llevada a cabo en fase líquida, generalmente con disolvente acuoso y en condiciones de temperatura y presión suaves, por lo que no supone un elevado coste energético. Actualmente se encuentra en fase de optimización, siendo numerosos los estudios publicados en los últimos años. El punto de mayor controversia es la elección de un catalizador lo suficientemente estable, activo y seguro como para poder considerar el proceso a escala industrial. A pesar de la buena actividad de catalizadores homogéneos como el KOH o el NaOH, estos materiales se han descartado debido a los problemas de purificación que derivan del uso de catalizadores homogéneos. En cuanto a los catalizadores heterogéneos, se han obtenido buenas selectividades utilizando óxidos mixtos como catalizadores, superando el 60 % de C13 en el caso del MgZr, tal y como se puede observar en la Figura 7 (Faba *et al.*, 2012).

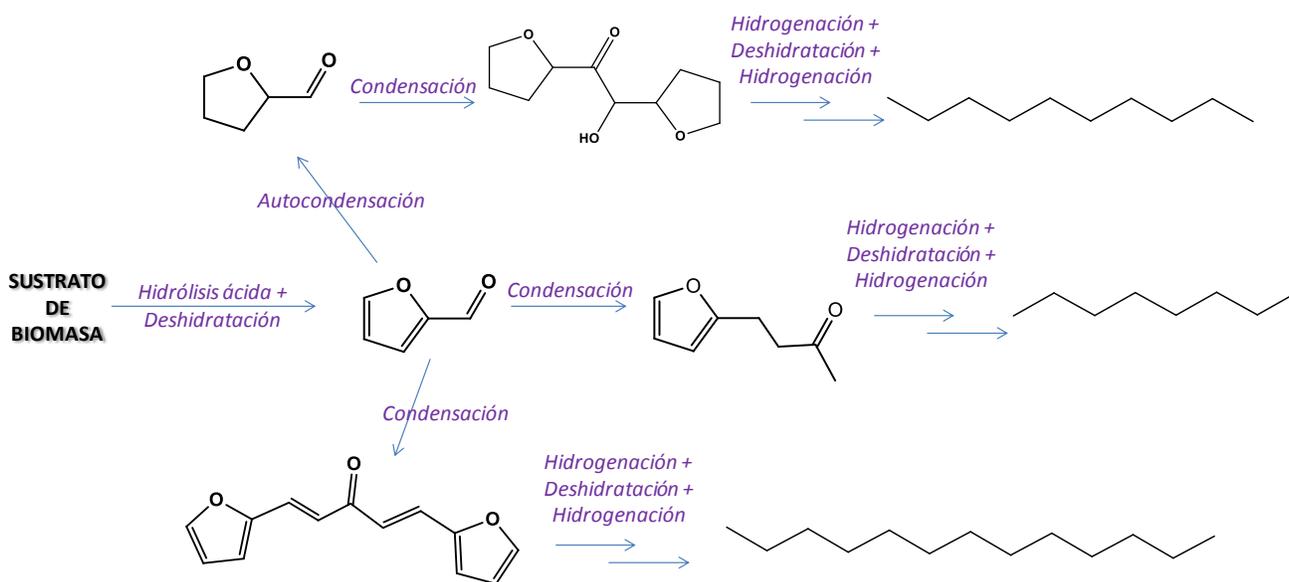


Fig. 6: Conversión de polisacáridos en combustibles líquidos mediante reacciones de condensación. (Chheda *et al.*, 2007)

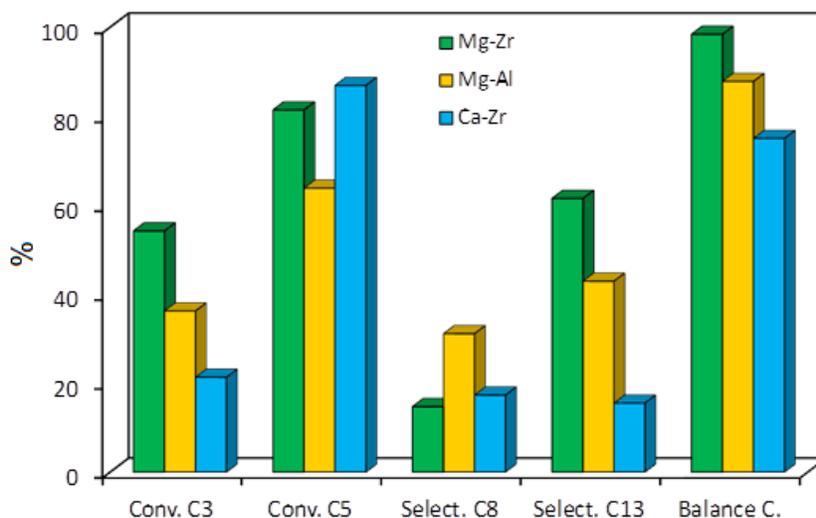


Fig. 7: Resultados obtenidos tras 24 h de condensación aldólica de furfural y acetona a 50 °C utilizando como catalizadores diferentes óxidos mixtos básicos. (Faba *et al.*, 2012)

Otra condensación relevante en fase líquida es la de la acetona y el citral, cuyo esquema se muestra en la Figura 8. Esta condensación da lugar a unos productos intermedios (pseudoionas) que sufren una rápida ciclación, obteniéndose α y β iononas. Estos compuestos tienen gran interés como principios activos en la industria farmacéutica y cosmética (olor a violetas) y como precursores de la Vitamina A. A nivel industrial se obtienen principalmente por extracción del aceite de algunas plantas o por este proceso catalizado por KOH o NaOH, con los inconvenientes mencionados anteriormente del uso de catálisis homogénea. Actualmente se están optimizando catalizadores heterogéneos para llevar a cabo este proceso de una forma más económica y medioambientalmente eficiente. Como la mayor parte de las condensaciones, existen diferentes mecanismos de reacción, de forma que

existen una gran variedad de materiales sólidos, básicos y ácidos, que presentan actividad como catalizador en este proceso. Sin embargo, alcanzar valores elevados de selectividad a pseudoiononas presenta mayores dificultades, ya que la autocondensación de acetona hacia alcohol de diacetona es una reacción secundaria catalizada por el mismo tipo de centros. Consecuentemente, las selectividades alcanzadas con zeolitas ácidas y aluminofosfatos (materiales bifuncionales) son muy bajas. Por el contrario, se han utilizado hidrotalcitas rehidratadas ($Mg_xAl_yO_z$) con diferentes relaciones Mg/Al obteniendo selectividades mucho mayores. En la Figura 9 se resumen algunos de los resultados obtenidos con este tipo de materiales.

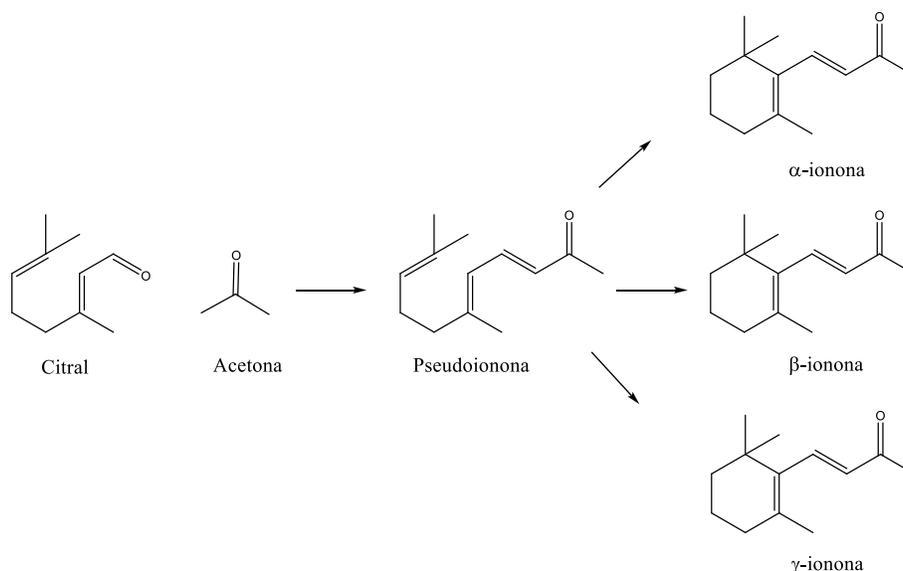


Fig. 8: Esquema de reacción de la condensación de acetona y citral. (Díez *et al.*, 2008)

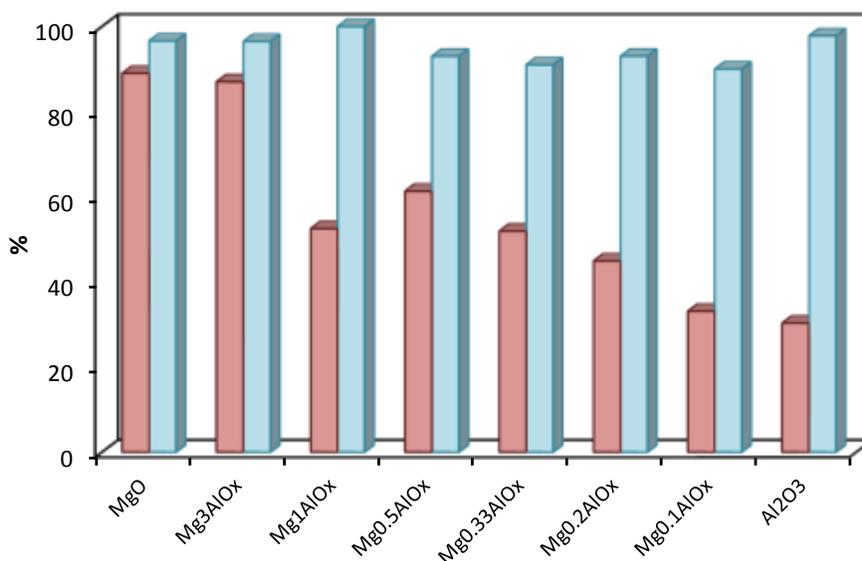


Fig. 9: Estudio de la condensación de citral y acetona catalizada por diferentes óxidos mixtos de Mg y Al. Resultados en términos de conversión de citral (rojo) y selectividad de pseudoiononas (azul). (Resultados adaptados de Díez *et al.*, 2008)

La autocondensación de acetona es la opción que mayor variedad de productos genera. El amplio intervalo de condiciones de reacción y la cantidad de reacciones individuales que están involucradas facilita la adaptación de este proceso hacia la producción de uno u otro compuesto. El esquema general de esta reacción se puede observar en la Figura 10.

En fase líquida este proceso tiene tres puntos de interés: la obtención del alcohol de diacetona, la del óxido de mesitilo e, indirectamente, la del metil-isobutilcetona (MBIK). El alcohol de diacetona se utiliza como disolvente para pinturas acrílicas y vinílicas. El óxido de mesitilo es un importante extractante y se utiliza en la formación de fármacos, plásticos y pinturas. El MBIK se obtiene por hidrogenación del óxido de mesitilo y tiene un importante papel en la generación de antiozonizantes para los vehículos, como agente extractante para metales preciosos y como disolvente de lacas y polímeros. El mercado de este producto supera los 440 millones de euros anuales (Hoffman, 2003). La obtención de estos productos mediante condensaciones con catálisis homogénea (hidróxidos) está optimizada industrialmente de forma que se purifican también las corrientes de subproductos, obteniéndose isopropanol, ácido acético y buteno como principales subproductos de interés (Nicolopoulos *et al.*, 2005).

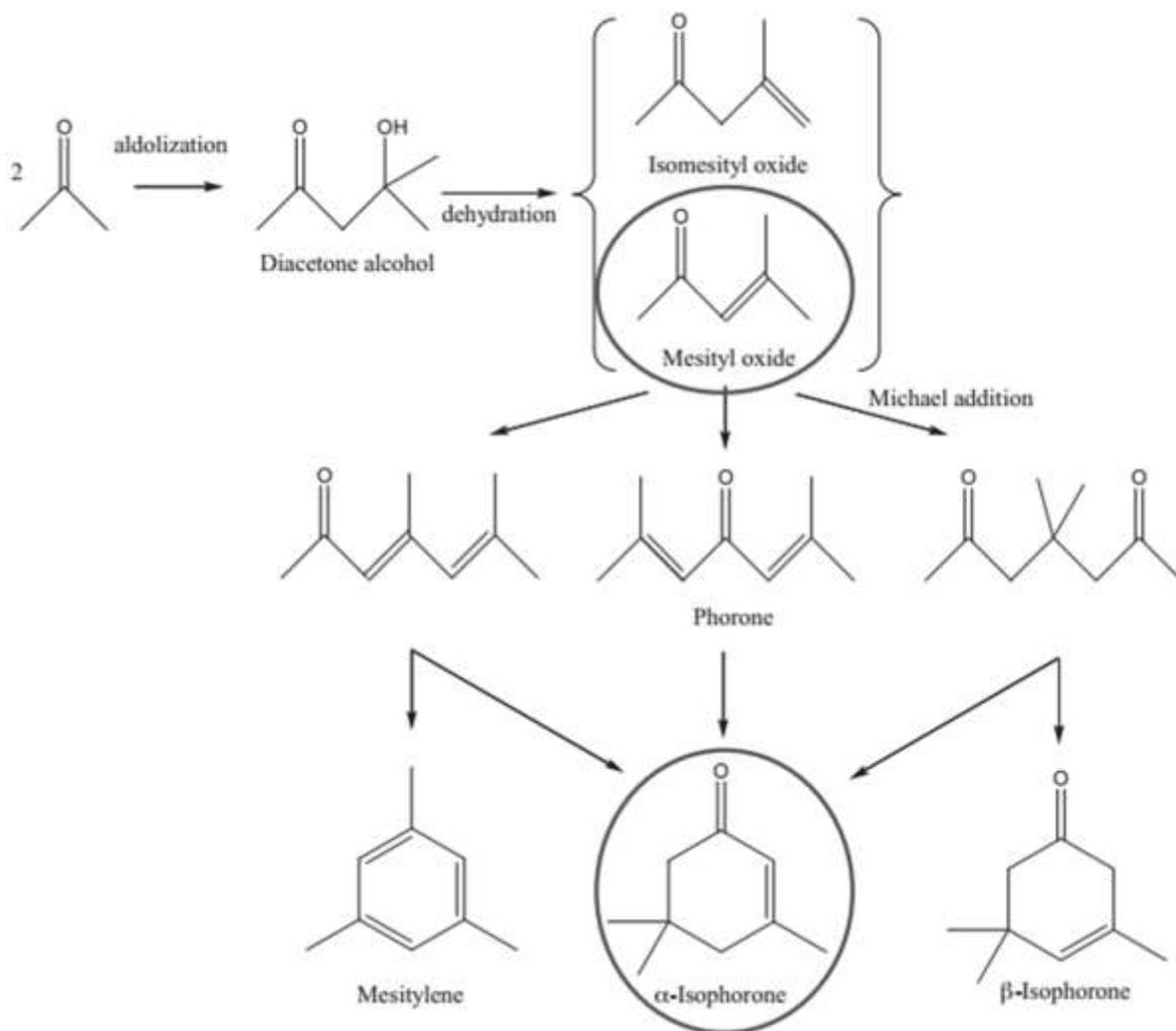


Fig. 10: Esquema de reacción de la autocondensación de acetona. (Ordóñez *et al.*, 2011)

Al aumentar la temperatura de reacción y alcanzar la fase gaseosa, la condensación no se detiene en los dímeros, obteniéndose una amplia familia de trímeros lineales y cíclicos (foronas, isoforonas y mesitileno). De todos ellos, las isoforonas son el producto de mayor interés industrial; su demanda crece anualmente gracias a sus buenas propiedades como disolvente de lacas y pinturas y su actividad como intermedio en la síntesis de numerosos productos de gran complejidad, como aromatizantes alimenticios (olor a menta). El mayor inconveniente de la condensación en fase gaseosa es la dificultad para dirigir la reacción hacia uno u otro producto, existiendo numerosas reacciones en serie y paralelo que dificultan la identificación de los factores que influyen en uno u otro sentido. En los últimos años se ha profundizado en el estudio del mecanismo de reacción con la finalidad de optimizar catalizadores y condiciones de operación que minimicen la aparición de los subproductos. Al igual que en el resto de condensaciones, los óxidos básicos ofrecen buenos resultados de actividad, siendo numerosos los estudios de este proceso catalizado por Mg-Zr o Mg-Al. El mayor problema en este proceso es optimizar las propiedades de estos materiales para maximizar la selectividad hacia los productos de interés. A temperaturas moderadas la selectividad hacia el óxido de mesitilo supera el 80 %, producto de interés pero que se puede obtener mediante condensación en fase líquida. El mayor interés de llevar a cabo esta reacción en fase gaseosa es la obtención de las isoforonas y, sin embargo, la selectividad a este producto suele ser menor del 20 % trabajando por debajo de 500 °C. Por ello, recientemente se han publicado diferentes trabajos en los que se estudia el efecto de modificar las propiedades de estos materiales a fin de maximizar esta selectividad. En este aspecto destacan estudios cuya finalidad es maximizar la superficie específica y favorecer una mayor dispersión y distribución de los centros básicos y ácidos. Para ello, se han considerado diferentes procedimientos de preparación y pretratamiento (León *et al.*, 2014) y se ha estudiado la influencia de soportar el óxido mixto sobre diferentes materiales mesoporosos (Faba *et al.*, 2013). Con estos procedimientos se han alcanzado conversiones superiores al 55 % de acetona a 450 °C con selectividades del 49 % de isoforonas y mesitileno. En las Figuras 11 y 12 se recogen algunos de los principales resultados de estos estudios. En la Figura 11 se recogen las selectividades obtenidas en la condensación catalizada por MgO, comparando los resultados obtenidos con el material comercial (MgO(I)), el catalizador preparado a partir de carbonato de magnesio (MgO(II)) y los correspondientes materiales obtenidos cuando ambos catalizadores se someten a un proceso de hidratación y tratamiento térmico (etiquetadas con "hs") para aumentar su superficie específica. Los resultados muestran como el aumento de superficie específica influye directamente en la distribución de centros activos expuestos en la superficie, favoreciendo considerablemente la actividad de los materiales originales. Por el contrario, en la Figura 12 se comparan los resultados obtenidos al soportar el óxido mixto MgZr (Mg/Zr = 4) sobre diferentes materiales carbonosos. De estos resultados se puede concluir que la dispersión de la fase activa sobre materiales mesoporosos influye positivamente en su actividad catalítica, favoreciendo que la concentración de centros básicos accesibles a los reactivos y productos sea mayor. Consecuentemente, la concentración de trímeros aumenta de forma notable.

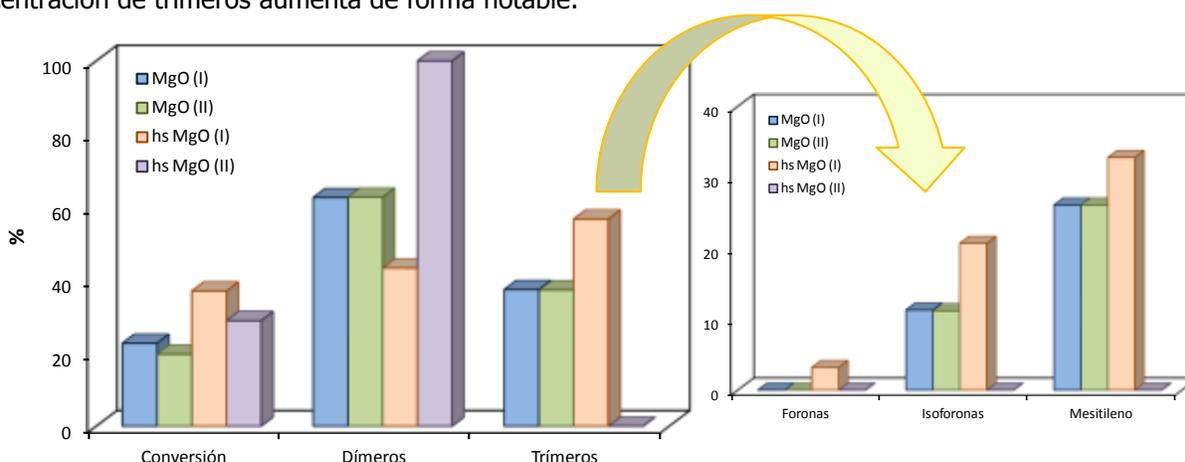


Fig. 11: Conversión de acetona y selectividades a los diferentes productos de reacción en la condensación de acetona en fase gaseosa catalizada por diferentes óxidos de magnesio. (Resultados adaptados de León *et al.*, 2014)

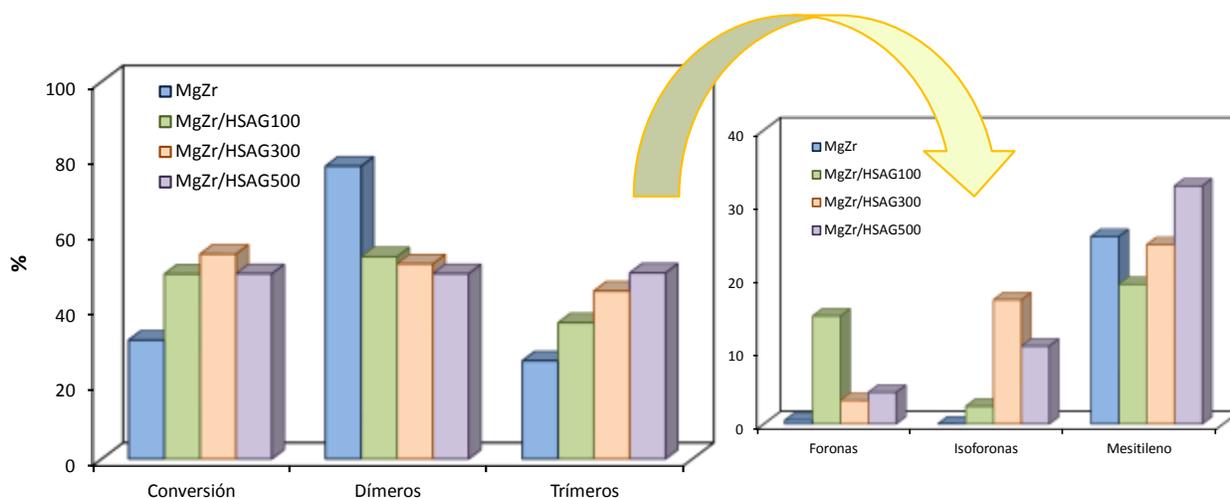


Fig. 12: Conversión de acetona y selectividades a los diferentes productos de reacción. Reacción de condensación catalizada por óxidos mixtos MgZr soportados sobre grafitos de alta superficie (HSAG). (Resultados adaptados de Faba *et al.*, 2013)

CONCLUSIONES

Ambos compuestos considerados en este trabajo, el etanol y la acetona, presentan un gran potencial en las biorefinerías. El bioetanol es uno de los biocombustibles de mayor desarrollo y la acetona está involucrada en la obtención de diesel de segunda generación. Además, a partir de estas moléculas se pueden obtener importantes compuestos como el 1,3-butadieno o el 1-butanol (en el caso del etanol) o isoforonas, iononas (en el caso de la acetona). La mayor parte de los estudios actuales están centrados en la optimización de catalizadores heterogéneos para maximizar la selectividad hacia los productos deseados, ya que la mayor parte de estos procesos están caracterizados por una gran diversidad de subproductos.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por el Ministerio Español de Economía y Competitividad (Proyecto CTQ2011-29272-C04-02). J. Quesada agradece a la Universidad de Oviedo por la beca de Retención de Jóvenes Talentos.

REFERENCIAS

1. Abelló, M.C., Gómez, M.F. & Arima, L.A. (2001). Synthesis of 1,1-diethoxyethane from bioethanol. Influence of catalysts acidity. *React. Kinet. Catal. Lett.*, *73*, 143-149.
2. Benito, M., Sanz, J.L., Isabel, R., Padilla, R., Arjona, R. & Daza, L. (2005). Bio-ethanol steam reforming: insights on the mechanism for hydrogen production. *J. Power Sour.*, *151*, 11-17.
3. Biermann, U., Fürmeier, S. & Metzger, JO. (2001). New chemistry of oils and fats, oleochemical manufacture and applications. Sheffield Academic Press and CRC press.
4. Biomass Research and Development Act, BRDA (2000). Agricultural Risk Protection Act of 2000. Department of the Agriculture of U.S.
5. Centi, G., Lanzafame, P. & Perathnoer, S. (2011). Analysis of the alternative routes in the catalytic transformation of lignocellulosic materials. *Catal. Today*, *167*(1), 14-30.

6. Chheda, J.N., Huber, G.W. & Dumesic, J.A. (2007). Liquid-phase catalytic processing of biomass derive oxygenated hydrocarbons to fuels and chemicals. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46 (38), 7164-7183.
7. Chemical Market Associates Inc. (CMAI) (2010). Annual World Petrochemical Conference and Workshop, Texas. <http://www.cmaiglobal.com/marketing/2011wpcfullbrochure.pdf> (consultado: 06/12/2013)
8. Corma, A., Iborra, S. & Velti, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chem. Rev.*, 107 (6), 2411-2502.
9. Díez, V.K., Di Cosimo, J.I. & Apesteguía, C.R. (2008). Study of the citral/acetone reaction on Mg_yAlO_x oxides: effect of the chemical composition on catalysts activity, selectivity and stability. *Appl. Catal. A*, 345(2), 143-151.
10. Directiva 2009/28/CE del Parlamento Europeo y del Consejo de 23 de abril de 2009, relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables (2009). Diario Oficial de la Unión Europea del 5 de junio de 2009. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=L:2009:140:0016:0062:es:PDF> (consultado: 13/12/2013).
11. Dogu, G., Dogu, T. & Vaisli, D. (2009). Novel mesoporous nanocomposite WO_x-silicate acidic catalysts: ethylene and diethylether form ethanol. *Ind. Eng. Chem. Res.*, 48, 9394-9401.
12. Energy Policy Act (EPA) (2005). 109th Congress Public Law, U.S. Government Printing Office.
13. Faba, L., Díaz, E. & Ordóñez, S. (2012). Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides. *Appl. Catal. B*, 113-114, 201-211.
14. Faba, L., Díaz, E. & Ordóñez, S. (2013). Gas phase acetone self-condensation over unsupported and supported Mg-Zr mixed oxides catalysts. *Appl. Catal. B*, 142-143, 387-395.
15. Fernando, S., Adhikari, S., Chandrapal, C. & Murali, N. (2006). Biorefineries: Current Status, Challenges and Future Direction. *Energy & Fuels*, 20 (4), 1727-1737.
16. Gayubo, A.G., Alonso, A., Valle, B. Aguayo, A.T. & Bilbao, J. (2010). Selective production of olefins from bioethanol on HZSM-5 zeolyte catalysts treated with NaOH. *Appl. Catal. B*, 97(1-2), 299-306.
17. Guerbet, M. (1909). Condensation de l'alcoholisopropylique avec son derive sodé; formation du méthylisobutylcarbinol et du diméthyl-2,4-heptanol-6. *Comptesrendus de L'Académie des Sciences*, 149, 129-132.
18. Hirsch, R.L., Bezdek, R. & Wendling, R. (2005). Peaking of world oil production: impacts, mitigation & risk management. National Energy Technology Laboratory. Department of Energy, US. http://www.mnforsustain.org/oil_peaking_of_world_oil_production_study_hirsch.htm (consultado: 11/12/2013).
19. Hoffman, J. (2003). Chemical Market Reporter. ICIS Chemical Business Americas. www.icis.com (consultado: 24/11/2013).
20. Huber, G.W., Iborra, S. & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: chemistry, catalysts and engineering. *Chem. Rev.*, 106, 4044-4098.
21. International Energy Agency (IEA) (2011). Deploying Renewables. Best and Future Policy Practice. París. http://www.iea.org/publications/freepublications/publication/Renew_Policies.pdf (consultado: 11/12/2013).

22. Kamm, B., Gruber, P.R. & Kamm, M. (2006). Biorefineries - Industrial Processes and Products: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH-Wiley, Nueva Jersey.
23. Kirk-Othmer. (2007). Concise encyclopedia of chemical technology, Hoboken, John Wiley & Sons, Nueva Jersey.
24. Leff, E. (2004). Racionalidad ambiental. La reapropiación social de la Naturaleza. Siglo XXI, España.
25. León, M., Díaz, E. & Ordóñez, S. (2011a). Ethanol catalytic condensation over Mg-Al mixed oxides derived from hydrotalcites. *Catal. Today*, 164 (1), 436-442.
26. León, M., Díaz, E., Vega, A., Ordóñez, S. & Auroux, A. (2011b). Consequences of the iron-aluminium exchange on the performance of hydrotalcite-derived mixed oxides for ethanol condensation. *Appl. Catal. B*, 102 (3-4), 590-599.
27. León, M., Faba, L., Díaz, E., Bennici, S., Vega, A., Ordóñez, S., *et al.* (2014). Consequences of MgO activation procedures on its catalytic performance for acetone self-condensation. *Appl. Catal. B*, 147, 796-804.
28. Moiseev, I.I. (2011). Green chemistry in the bulk chemical industries. *Kinet. Catal.*, 52 (3), 337-347.
29. Moradi, F., Amiri, H., Soleimani-Zad, S., Ehsani, M.R. & Karimi, K. (2013). Improvement of acetone, butanol and ethanol production from rice straw by acid and alkaline pretreatment. *Fuel*, 112, 8-13.
30. Mood, S.H., Golfeshan, A.H., Tabatabaei, M., Jouzani, G.S., Najafi, G.H., Gholami, M., *et al.* (2013). Lignocellulosic biomass to bioethanol, a comprehensive review with a focus on pretreatment. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 27, 77-93.
31. Ndou, A.S., Plint, N. & Coville, N.J. (2003). Dimerisation of ethanol to butanol over solid-base catalysts. *Appl. Catal. A*, 251 (2), 337-345.
32. Nieto-Márquez, A., Sánchez, D., Miranda-Dahl, A., Dorado, F., de Lucas-Consuegra, A. & Valverde, J.L. (2013). Autothermal reforming and water-gas shift double bed reactor for H₂ production from ethanol. *Chem. Eng. Process.*, 74, 14-18.
33. Nikolopoulos, A.A., Jang, B.W. & Spivey, J.J. (2005). Acetone condensation and selective hydrogenation to MIBK on Pd and Pt hydrotalcite-derived Mg-Al mixed oxide catalysts. *Appl. Catal. A*, 296 (1), 128-136.
34. Ohnishi, R., Akimoto, T. & Tanabe, K. (1985). Pronounced catalytic activity and selectivity of MgO-SiO₂-Na₂O for synthesis of buta-1,3-diene from ethanol. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1 (22), 1613-1614.
35. Ordóñez, S., Díaz, E., León, M. & Faba, L. (2011). Hydrotalcite-derived mixed oxides as catalysts for different C-C bond formation reactions from bioorganic materials. *Catal. Today*, 167 (1), 71-76.
36. Plan de Acción de la Biomasa, (2005). Comunicado de la Comisión Europea. Diario Oficial del 28 de febrero de 2006. <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=COM:2005:0628:FIN:ES:PDF> (consultado: 04/12/2013).
37. Pandey, A. (2009). Handbook of Plant-Based Biofuels, Taylor & Francis, Boca Ratón, Florida.
38. Public Utility Regulatory Policies Act (PURPA), (1978). 109th Congress Public Law, U.S. Government Printing Office.

39. Riitonen, T., Eta, V., Hyvärinen, S., Jönsson, L.J. & Mikkola, J.P. (2013). Engineering aspects of bioethanol synthesis. *Adv. Chem. Eng.*, *42*, 1-73.
40. Rodrigues, C.P., Zonetti, P.C., Silva, C.G., Gaspar, A.B. & Appel, L.G. (2013). Chemicals from ethanol – The acetone one-pot synthesis. *Appl. Catal. A*, *458*, 111-118.
41. Sustainable Fuels and Chemicals Act (SFCA), (1999) 106th Congress Public Law, U.S. Government Printing Office.
42. Toussaint, W.J. & Dunn J.T. (1947). US Patent 2, 241, 361.
43. True, W.R. (2010). Global ethylene production continues in advance in 2009. *Oil Gas J.*, *108*, 34-44.
44. Tsuchida, T., Sakuma, S., Takeguchi, T. & Ueda, W. (2006). Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite. *Ind. Eng. Chem. Res.*, *45* (25), 8634-8642.
45. Visakh, P.M., Thomas, S. & Pothan, L.A. (2011). Fully Green Bionanocomposites. *Handbook of Applied Biopolymer Technology*, *4*, 102-128.
46. Werpy, T. & Pedersen, G. (2005). Top value added chemicals from biomass, vol. 1. Departamento de Energía de Estados Unidos. <http://www1.eere.energy.gov/bioenergy/pdfs/35523.pdf> (consultado: 04/12/2013).
47. Zoebelin, H. (2001). Dictionary of renewable resources. Wiley-VCH, Weinheim.
48. Zwart, R.W.R. (2006) Biorefinery, The worldwide status at the beginning of 2006. www.biorefinery.nl, 0603.

