



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

---

---

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**BIOPOLÍMEROS Y CELDAS PEM :  
ALTERNATIVAS TECNOLÓGICAS A PARTIR DE  
FUENTES RENOVABLES**

**T E S I S**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRO EN INGENIERÍA  
INGENIERÍA QUÍMICA  
(PROCESOS)**

**PRESENTA:**

**JORGE IVÁN ESTRADA JIMÉNEZ**



**MÉXICO, D.F.**

**2010**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

# **Biopolímeros y Celdas PEM: Alternativas tecnológicas a partir de fuentes renovables**

*Jorge Iván Estrada-Jiménez*

Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México  
Ciudad Universitaria, México D.F., 04510, México

Agosto, 2010

# Prólogo

---

En el presente trabajo se describe el diseño teórico y la simulación de una biorefinería basada en la reutilización de desechos orgánicos o como es conocido actualmente en una biorefinería de segunda generación; así como la simulación de una celda PEM para la producción de energía. Teóricamente, esta reutilización representa una gran solución a los desechos orgánicos producidos en masa en muchos procesos industriales e inclusive en el sector agrícola. En esta reutilización, la cual parece tan sencilla; sin embargo, debemos tomar en cuenta muchos aspectos importantes los cuales dictaminaran la directriz y el costo de cada determinado proceso.

El objetivo principal de la primera parte del trabajo es la obtención de los monómeros de hexametildiamina y ácido adípico para la producción de nylon 66 el cual es un polímero de gran importancia industrial. Se utilizaron tres tipos diferentes de materias primas además de utilizar diferentes cantidades de agua necesaria para una hidrólisis teórica. Estos dos efectos determinan la trayectoria del proceso, por lo tanto se puede utilizar como un método optativo para obtener resultados mediáticos, ya que la eficiencia de separación de los componentes principales en la biomasa lignocelulósica en gran medida está determinada por estos dos factores. El estudio se llevo a cabo utilizando el paquete de simulación Aspen Plus; para esto, se diseño y simuló los procesos propuestos. En este caso, la diferencia de rendimientos se consigue principalmente con la utilización de diferentes materias primas. Para realizar la simulación del proceso fue necesario basarse en estudios reportados en la hidrólisis de materiales lignocelulósicos principalmente, así como en otras referencias para el desarrollo completo del proceso.

Otro enfoque actualmente importante en el uso de materia lignocelulósica es la producción de bioenergía. El diseño y fabricación eficaz de celdas PEM, las cuales funcionen con biohidrógeno y aire podrían darnos la energía necesaria para resolver el problema de los combustibles fósiles. En

esta segunda parte decidimos enfocarnos a la simulación de una celda PEM para tener conocimiento de los posibles problemas presentados durante el desarrollo de esta tecnología y sus efectos así como sus posibles limitaciones que podrían llevar a que no fuesen la solución que actualmente se espera. Para la simulación de la celda PEM se trabajó en colaboración con el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), se utilizó el entorno de Matlab para desarrollar algunos programas e implementar un modelo que representara fielmente sus resultados, basándose en sus datos experimentales así como en referencias bibliográficas.

---

# Agradecimientos

---

A Dios, por prestarme el tiempo de vida suficiente para lograr uno de mis sueños, por demostrarme que no estaba solo cuando así me sentía y por darme las fuerzas para no renunciar a esto.

A mis hermanos (May, Albert, Dani y Derling) por estar siempre conmigo a pesar de la distancia, por sentirme querido cuando estaba en casa y por alegrar mis días, los cuales para los que me conocen sabrán que es bastante difícil.

A mi mamá Delfina por rezar por mi cada día, para no sentirme solo, para que todo me saliera bien, para que no perdiera mis cosas como acostumbro hacerlo y en especial por su incansable amor de madre.

A mi papá por su amistad y por demostrarme lo importante que soy para él cuando estoy en casa.

A mis tías Sonia, Norma y Juanita por darme siempre su apoyo.

A Coldplay por venir a México cuando necesitaba más inspiración (escribir la tesis).

A Emilio (mi gato) simplemente porque lo quiero mucho.

Al Dr. Antonio Flores Tlacuahuac, por brindarme la oportunidad de participar en este proyecto y al Dr. Rubén Vázquez Medrano por su inmenso apoyo y amistad durante el desarrollo de este.

A mis revisores el Dr. David Juárez Romero, Dr. Mauricio Sales Romero y al Dr. Salvador Granados Aguilar por sus invaluable aportaciones.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de mis posgrado. No. de Registro CONACyT: 221921.

México D.F.  
8 de Mayo, 2010

Jorge Iván Estrada Jiménez

# Indice

---

<b>1. Introducción</b>	<b>10</b>
1.1. Objetivos . . . . .	12
1.2. Justificación . . . . .	12
<b>2. Fundamentos Teóricos</b>	<b>14</b>
2.1. Composición y estructura de la biomasa lignocelulósica . . .	14
2.1.1. Polisacáridos. . . . .	14
2.1.1.1. Celulosa. . . . .	14
2.1.1.2. Hemicelulosa. . . . .	15
2.1.2. Lignina. . . . .	17
2.1.3. Otras sustancias. . . . .	19
2.2. Hidrólisis de la biomasa . . . . .	19
2.2.1. Conversión ácida . . . . .	20
2.3. Pretratamiento de la biomasa lignocelulósica. . . . .	21
2.3.1. Pretratamientos físicos. . . . .	22
2.3.1.1. Trituración mecánica . . . . .	22
2.3.1.2. Radiación de alta energía . . . . .	22
2.3.2. Pretratamientos físico-químicos. . . . .	22
2.3.2.1. Explosión por vapor . . . . .	22
2.3.2.2. Proceso de explosión por vapor con amoníaco (AFEX). . . . .	24
2.3.2.3. Explosión con CO <sub>2</sub> . . . . .	25
2.3.3. Pretratamientos químicos. . . . .	25
2.3.3.1. Tratamiento con agua caliente líquida . . . . .	25
2.3.3.2. Oxidación húmeda . . . . .	25
2.3.3.3. Tratamientos con ozono . . . . .	26
2.3.3.4. Hidrólisis con álcalis. . . . .	26
2.3.3.5. Tratamiento con organosolventes. . . . .	26
2.3.4. Pretratamientos biológicos. . . . .	27

---

2.4. La biomasa como materia prima . . . . .	27
2.4.1. El maíz como materia prima para la producción de biocombustibles. . . . .	28
2.4.2. Corn Stover como fuente de energía renovable . . . . .	29
2.5. Furfural . . . . .	30
2.6. Nylon 6,6 . . . . .	31
<b>3. Biorefinerías</b>	<b>33</b>
3.1. Inicio de las biorefinerías . . . . .	34
3.2. Fundamentos y definición del concepto. . . . .	37
3.2.1. Definición del término biorefinería . . . . .	38
3.3. Visión Mundial y Objetivos . . . . .	40
<b>4. Celda PEM</b>	<b>42</b>
4.1. Antecedentes de las celdas . . . . .	42
4.2. Tipos de celdas de combustibles . . . . .	43
4.3. Funcionamiento de las celdas PEM . . . . .	45
4.4. Aspectos interesantes de las celdas de combustible . . . . .	47
4.5. Aplicaciones de las celdas de combustible . . . . .	48
4.6. Termodinámica y química básica de las celdas de combustible	49
4.6.1. Reacciones Básicas . . . . .	49
4.6.2. Trabajo Eléctrico Teórico . . . . .	49
4.6.3. Potencial teórico de la celda de combustible . . . . .	50
4.6.4. Eficiencia teórica de la celda . . . . .	51
4.6.5. Efecto de la temperatura y presión . . . . .	52
4.7. Relación entre el Potencial de corriente y la ecuación de Butler-Volmer . . . . .	53
4.7.1. La densidad de corriente de intercambio . . . . .	54
4.8. Pérdidas de voltaje . . . . .	55
4.8.1. Pérdidas de Activación . . . . .	55
4.8.2. Pérdidas por corrientes y cruces internos . . . . .	56
4.8.3. Pérdidas Óhmicas . . . . .	56
4.8.4. Pérdidas por Concentración . . . . .	57
4.9. Curva de polarización . . . . .	58
<b>5. Diseño y simulación de una biorefinería para la producción de los monómeros de nylon 6,6</b>	<b>60</b>
5.1. Fundamentos . . . . .	60
5.2. Aspectos importantes para el diseño y simulación en Aspen	61
5.3. Descripción técnica del proceso . . . . .	63

---



---

5.4. Diagrama de flujo y consideraciones de la simulación . . . .	64
5.4.1. Hidrólisis ácida . . . . .	65
5.4.2. Recuperación de Furfural . . . . .	65
5.4.3. Producción de los monómeros . . . . .	66
<b>6. Simulación de la celda PEM</b>	<b>70</b>
6.1. Capa del catalizador . . . . .	70
6.2. Placas de flujo . . . . .	74
<b>7. Resultados y Conclusiones</b>	<b>77</b>
7.1. Producción de los monómeros de nylon 6.6 . . . . .	77
7.1.1. Caso 1: Proceso Base . . . . .	77
7.1.2. Caso 2: Efecto de la materia prima . . . . .	83
7.1.3. Caso 3: Efecto del metanol . . . . .	88
7.1.4. Caso 4: Efecto del agua de exceso . . . . .	93
7.1.5. Comparación de la recuperación de furfural en nuestro trabajo con otros reportados. . . . .	98
7.2. Simulación de la celda PEM . . . . .	99
7.2.1. Curva de polarización . . . . .	99
7.2.2. Perfil de velocidad . . . . .	105
7.2.3. Perfil de la densidad de corriente . . . . .	107
7.2.4. Perfil del flujo de $O_2$ . . . . .	107
7.2.5. Perfil de concentración de $O_2$ , $H_2O$ y $H_2$ . . . . .	107
7.3. Conclusiones . . . . .	110

---

# Indice de figuras

---

2.1. Estructura primaria de la celulosa . . . . .	15
2.2. Estructura del O-acetil-4-O-metilglucuronoxilano . . . . .	16
2.3. Estructura del glucomanano . . . . .	16
2.4. Estructura del arabino-4-O-metilglucuronoxilano . . . . .	17
2.5. Estructura del O-acetil-galactoglucomanano . . . . .	17
2.6. Estructura de la lignina . . . . .	18
2.7. Alcoholes cinamílicos precursores de la lignina . . . . .	19
3.1. Diagrama de los posibles productos de base biológica en una biorefinería . . . . .	38
4.1. Desarrollo histórico de las celdas de combustible . . . . .	43
4.2. Principios básicos de la operación de una celda PEM . . . . .	46
5.1. Simulación del subsistema de Hidrólisis ácida . . . . .	66
5.2. Simulación del subsistema de Recuperación del Furfural . . . . .	67
5.3. Simulación del subsistema para la Producción de los Monómeros . . . . .	69
7.1. Simulación Caso 1: Proceso Base. . . . .	79
7.2. Resultados simulación Caso 1 . . . . .	80
7.3. Resultados simulación Caso 1 (Continuación) . . . . .	80
7.4. Resultados simulación Caso 1 (Continuación) . . . . .	81
7.5. Resultados simulación Caso 1 (Continuación) . . . . .	81
7.6. Simulación Caso 2: Efecto de la materia prima. . . . .	84
7.7. Resultados simulación Caso 2 . . . . .	85
7.8. Resultados simulación Caso 2 (Continuación) . . . . .	86
7.9. Resultados simulación Caso 2 (Continuación) . . . . .	86
7.10. Resultados simulación Caso 2 (Continuación) . . . . .	87
7.11. Simulación Caso 3: Efecto de los grupos de ácidos urónicos . . . . .	89

---

7.12. Resultados simulación Caso 3 . . . . .	90
7.13. Resultados simulación Caso 3 (Continuación) . . . . .	91
7.14. Resultados simulación Caso 3 (Continuación) . . . . .	91
7.15. Resultados simulación Caso 3 (Continuación) . . . . .	92
7.16. Simulación Caso 4: Efecto del agua de exceso . . . . .	94
7.17. Resultados simulación Caso 4 . . . . .	95
7.18. Resultados simulación Caso 4 (Continuación) . . . . .	96
7.19. Resultados simulación Caso 4 (Continuación) . . . . .	96
7.20. Resultados simulación Caso 4 (Continuación) . . . . .	97
7.21. Curva de polarización con un valor de $i_0 = 1,06 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	101
7.22. Curva de polarización con un valor de $i_0 = 1,06 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	102
7.23. Curva de polarización proporcionada por el CIDETEQ. . . . .	102
7.24. Curva de polarización con un valor de $i_0 = 1,06 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ . . . . .	103
7.25. Curva de polarización completa . . . . .	104
7.26. Curva de polarización obtenida proponiendo $i_0$ como variable desconocida . . . . .	106
7.27. Perfil de velocidad de los reactivos en el canal . . . . .	106
7.28. Perfil de la densidad de corriente . . . . .	108
7.29. Perfil de flujo del Oxígeno . . . . .	108
7.30. Perfil de concentración del Oxígeno . . . . .	109
7.31. Perfil de concentración del Agua . . . . .	109
7.32. Perfil de concentración del Hidrógeno . . . . .	110

---

# Indice de tablas

---

2.1. Principales países productores de bioetanol en años recientes	28
2.2. Producción Mundial de Maíz 2009/2010 . . . . .	29
2.3. Consumo mundial de furfural . . . . .	31
3.1. Primeras biorefinerías sobresalientes en el siglo XX . . . . .	37
3.2. Objetivos de los EUA para la tecnología de la biomasa por el Biomass Technical Advisory Committee. 1 quad = 1 cuadribillon de btu. . . . .	41
4.1. Entalpías y Entropías de Formación para Reactivos y Productos en Celdas de Combustibles. . . . .	50
7.1. Composición de la biomasa lignocelulósica (en base seca, % en peso). . . . .	78
7.2. Principales productos de la simulación del Proceso Base. . .	78
7.3. Principales productos de la simulación del efecto de la materia prima . . . . .	85
7.4. Principales productos de la simulación del efecto de los grupos de ácidos urónicos . . . . .	90
7.5. Principales productos de la simulación del efecto del agua de exceso . . . . .	95
7.6. Valores de las variables usadas proporcionadas por el CIDETEQ100	
7.7. Valores de las variables usadas obtenidas de referencias bibliográficas . . . . .	100
7.8. Valores obtenidos a partir de la serie de ecuaciones propuestas	104
7.9. Valores obtenidos a partir de la serie de ecuaciones propuestas	105
7.10. Valores obtenidos a partir del análisis del perfil de velocidad	107

---

## Capítulo 1

# Introducción

---

La creciente preocupación por la seguridad de las reservas mundiales de petróleo las cuales rápidamente se agotan y el impacto negativo de los combustibles sobre el medio ambiente, en particular las emisiones de gases de efecto invernadero, han orillado a la sociedad a encontrar alternativas a los combustibles renovables. En años recientes la biomasa lignocelulósica ha emergido como la más importante fuente de combustible líquido y ha generado un gran interés en la investigación de su maximización para la producción de dichos combustibles. La investigación en las mejoras de la utilización de la biomasa lignocelulósica ha sido acelerada por dos razones importantes, como son la ecológica y la económica. Los campos de cultivo ofrecen una fuente potencial de combustible, ofreciendo prometedoras energías a gran escala, basados en su diversidad, la adaptación climática, su biomasa y producción de azúcares. La Biomasa lignocelulósica es la más abundante materia prima orgánica en el mundo. La producción de muchos productos a través de fuentes lignocelulósicas renovables mejorarán la disponibilidad de energía, la disminución de la contaminación del aire y disminuirá la acumulación de  $CO_2$  en la atmósfera.

La implementación de una Biorefinería presenta nuevos aspectos que incorporan el procesamiento verde y el desarrollo sostenible. En el espíritu de una biorefinería de verdad, el objetivo es convertir los residuos agrícolas y otras materias primas de la biomasa en productos de valor añadido, como el etanol como combustible, disolución de la celulosa y lignina para la producción de resina. Al igual que una refinería de petróleo, una biorefinería tendrá que ofrecer una variedad de combustibles y de productos químicos para maximizar el beneficio. El continuo proceso de fraccionamiento de la biomasa puede producir una corriente líquida rica en azúcares hemicelulósicos, una corriente líquida rica en lignina

y una corriente de celulosa sólida [99], sin embargo también se puede producir la transformación de la celulosa en otros productos como el Hidroximetilfurfural (HMF). El presente trabajo analiza en general las posibles aplicaciones de la primera corriente y concretamente, ofrece resultados sobre la evaluación de la hemicelulosa de residuos de maíz como una fuente para la producción de ácido adípico y hexametildiamina, los cuales pueden tener incluso mayor potencial como una “plataforma” para producir polímeros (nylon 6,6) y otras sustancias de alto valor. Por esta razón se decidió enfocarse en los productos químicos que en los combustibles debido a la mayor amplitud de sus márgenes y a las oportunidades más grandes para trabajar en ellos. En la actualidad el término “BIO” se le da a todos los productos obtenidos a partir de una base biológica (bioetanol, biohidrógeno, biopolímeros).

Por otro lado el hidrógeno ofrece amplias posibilidades como fuente de energía limpia y renovable, dado que es potencialmente más eficaz que los otros combustibles conocidos. Actualmente la producción de biohidrógeno es uno de los procesos más estudiados, el término biohidrógeno hace referencia a la producción de hidrógeno por microorganismos, sin utilizar energía para romper la molécula de agua, lo que supondría un avance muy importante. Existen muchas maneras para su obtención. La mejor forma de producir hidrógeno es en ausencia de oxígeno, a través de organismos fotosintéticos en lo que se llama la fermentación oscura, sin luz, o también por bacterias, un proceso en el que intervienen dos tipos de enzimas, que son hidrogenasas y nitrogenasas. Sin embargo el hidrogeno también se puede a través del reforming en fase acuosa de los derivados oxigenados de la biomasa [54]. El presente trabajo se limita a evaluar el uso del funcionamiento de las celdas PEM a través del uso posible de biohidrógeno [76] y no el proceso para obtenerlo.

Uno de los objetivos del este trabajo es realzar la importancia de los residuos agrícolas, industriales y urbanos importantes, que podrían ser utilizados para la producción de diversos productos químicos de una manera amigable y rentable. Mediante el uso de materias primas no alimentarias; es decir, de segunda generación para la obtención de biocombustibles o bioenergía, estos no compiten con los cultivos alimentarios y ofrecen una manera eficaz de emplear los residuos agrícolas. La bioenergía se refiere principalmente a los combustibles gaseosos utilizados para aplicaciones estacionarias como la generación de calor o electricidad, mientras que el término biocombustible se refiere a los combustibles líquidos utilizados

---

principalmente para el transporte. En primer lugar, la utilización de estos residuos para la producción de dichos productos reducirá la dependencia del petróleo y en segundo lugar, se removerá el problema del manejo de residuos y de esta manera hacer un ambiente más saludable. Este trabajo ofrece una panorámica del empleo de la biomasa lignocelulósica para la producción industrial de ciertos compuestos que actualmente se producen a partir del petróleo. Algunos de los principales desafíos son: optimizar la integración de la ingeniería de procesos, la tecnología de fermentación, ingeniería de enzimas y de ingeniería metabólica.

## 1.1. Objetivos

- Diseñar y simular una biorefinería de segunda generación para la obtención de los monómeros hexametildiamina y ácido adípico para la producción de nylon 66.
- Identificar los factores principales que dictan la directriz del proceso.
- Determinar la eficiencia de los procesos propuestos para la obtención de los monómeros de hexametildiamina y ácido adípico para la producción de nylon 66.
- Obtener la curva de polarización de una celda PEM.
- Determinar el impacto de la densidad de intercambio de referencia en una celda PEM.
- Obtener el perfil de velocidad de los reactivos en los placas de flujo.
- Simular los procesos desarrollados en la capa del catalizador.

## 1.2. Justificación

La Biomasa representa una abundante fuente renovable para la producción de biomateriales y bioenergía, el proceso dado para convertir esta biomasa renovable en combustibles y productos valiosos generalmente se refiere como Biorefinería. De entre todos los tipos de biomasa los materiales lignocelulósicos son los que ofrecen un mayor potencial para ser empleados como materia prima para la obtención de ciertos productos químicos que tradicionalmente han sido obtenidos de fuentes o materiales no renovables. Estos residuos pueden ir desde la paja de cereal a las "limpias" forestales,

---

---

pasando por los Residuos Sólidos Urbanos (RSU) o las cáscaras de cereal o de arroz. Los residuos tienen la ventaja de su bajo costo, ya que son la parte no necesaria de otros productos o procesos, salvo cuando son utilizados en la alimentación del ganado. Los RSU tienen un alto contenido en materia orgánica, aunque debido a su procedencia diversa pueden contener otros materiales cuyo preproceso de separación incrementa mucho el precio de la obtención del producto deseado. Muchos de los residuos no sólo tienen valor económico en el contexto donde se generan sino que pueden ser causa de problemas ambientales durante su eliminación.

Las biorefinerías son una propuesta mundial novedosa, y por lo tanto, es importante su difusión para el aprovechamiento de sus potencialidades en varias áreas, incluyendo la ingeniería química. Un paquete de simulación como Aspen Plus puede ser utilizado para mostrarnos de una manera clara los aspectos y características principales del proceso en el desarrollo de la obtención de un determinado producto. Por otra parte, la programación a través de un lenguaje como Matlab nos permite poder desarrollar de una mejor manera una simulación de acuerdo a los parámetros experimentales que se tienen en el caso de las celdas PEM, así como también nos da la posibilidad de obtener algunos parámetros los cuales son prácticamente imposibles de medir de forma experimental.

---



# Fundamentos Teóricos

---

Los materiales lignocelulósicos tienen tres componentes fundamentales, los polisacáridos, la lignina y otras sustancias que no forman parte de la pared celular. Para el máximo rendimiento de los materiales lignocelulósicos existen actualmente un sin número de pre-tratamientos enfocados a ellos en función de las características del producto deseado. Actualmente existen muchas tendencias en el campo del uso de los materiales lignocelulósicos, entre estas podemos mencionar la producción de bioenergía, de biocombustibles y bioproductos.

## 2.1. Composición y estructura de la biomasa lignocelulósica

### 2.1.1. Polisacáridos.

El componente polisacárido comprende carbohidratos de alto peso molecular (celulosa y hemicelulosa), que representan entre el 60% - 80% del total de los materiales lignocelulósicos.

#### 2.1.1.1. Celulosa.

La celulosa es un polisacárido lineal de residuos de glucosa unidas por enlaces  $\beta$ -1, 4. Por naturaleza la celulosa es cristalina, insoluble en agua y se presenta como fibras densas, con puentes de hidrógeno, las cadenas de anhidroglucosa son de 15 a 10,000 unidades de glucosa. Su densidad y complejidad resiste a la hidrólisis, sin pretratamiento químico o degradación mecánica. En la naturaleza, la celulosa se asocia generalmente con otros

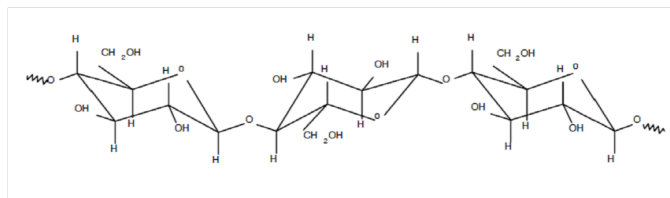


Figura 2.1: Estructura primaria de la celulosa

polisacáridos como xilano o la lignina. Es la base del esqueleto de las paredes celulares de las plantas.

El anillo de piranosa está en conformación  ${}^4C_1$ , es decir, que los grupos  $-CH_2OH$  y  $-OH$ , así como los enlaces glucosídicos, están en posición ecuatorial con respecto al plano medio del anillo, y los átomos de hidrógeno en posición axial. (Ver Fig. 2.1)

Cuando la molécula de celulosa está completamente extendida y toma forma de cinta aplanada, con los grupos  $-OH$  sobresaliendo lateralmente, se pueden formar puentes de hidrógeno inter e intramoleculares. La superficie de la cinta, compuesta por átomos de hidrógeno unidos directamente a carbono, es hidrofóbica. Estas dos características de la estructura molecular son las responsables de su estructura supramolecular, y determina muchas de las propiedades físicas y químicas de la celulosa.

### 2.1.1.2. Hemicelulosa.

La hemicelulosa se compone de breves ramificaciones de cadenas de azúcares, principalmente xilosa. Contiene azúcares de cinco carbonos (D-xilosa y L-arabinosa), azúcares de seis carbonos (D-glucosa, D-galactosa y D-manosa), y ácido urónico. El xilano natural está altamente sustituido con ácido acético, por ejemplo, 35% - 70% de xilosa es acetilado en maderas y pastos. Su naturaleza ramificada hace amorfa la hemicelulosa y relativamente fácil de hidrolizar en sus azúcares constituyentes. Como la fracción de xilano acetilado se desacetiliza cada vez más, esta se hace más digerible, y a su vez hace que la fracción de celulosa sea más accesible a las enzimas de celulosa y por lo tanto más fáciles de digerir [67].

Su papel es suministrar la unión entre la lignina y la celulosa. En estado natural existe en forma amorfa con un grado de polimerización (G.P.) que no excede de 200. Existen dos tipos de hemicelulosas que se encuentran tanto en las maderas duras como en las blandas: los

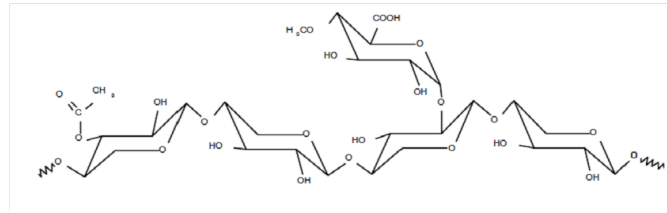


Figura 2.2: Estructura del O-acetil-4-O-metilglucuronoxilano

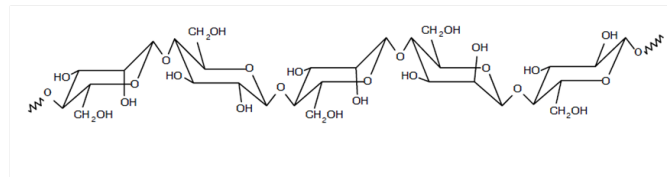


Figura 2.3: Estructura del glucomanano

xilanos y los glucomananos. En las maderas duras, las hemicelulosas predominantes son los xilanos, un polímero de unidades de  $\beta$ -xilopiranosas unidas por enlaces  $\beta$ -(1,4), que presenta ligeras ramificaciones. En los xilanos los grupos hidróxilo pueden estar sustituidos por grupos 4-O-metilglucurónico unidos por enlaces  $\alpha$ -(1,2), y por grupos acetilo unidos a través de enlaces éster a posiciones 2 y 3 del anillo de pentosa (Ver Fig. 2.2).

Los glucomananos de maderas duras son polímeros lineales de glucosa y manosa unidos por enlaces  $\beta$ -(1,4), con predominio de las manosas, y que no presentan ramificaciones, ni grupos sustituyentes laterales (Ver Fig. 2.3).

En los xilanos de maderas blandas el esqueleto del polímero es idéntico al de maderas duras, los sustituyentes son los grupos 4-O-metilglucurónico, unidos por enlaces  $\alpha$ -(1,2) y restos de arabinosa unidas por enlaces  $\alpha$ -(1,3) (Ver Fig. 2.4).

Los glucomananos de maderas blandas, con mayor cantidad de manosa que los de maderas duras, tienen dos tipos de sustituyentes; los grupos O-acetil unidos por enlaces éster a las posiciones 2 y 3 del esqueleto del azúcar; y la galactosa unida por enlaces  $\alpha$ -(1,6). Estos glucomananos se denominan galactoglucomananos (Ver Fig. 2.5).

La celulosa y hemicelulosa son las fuentes orgánicas más abundante de

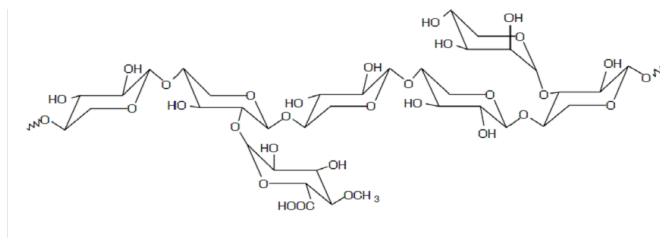


Figura 2.4: Estructura del arabino-4-O-metilglucuronoxilano

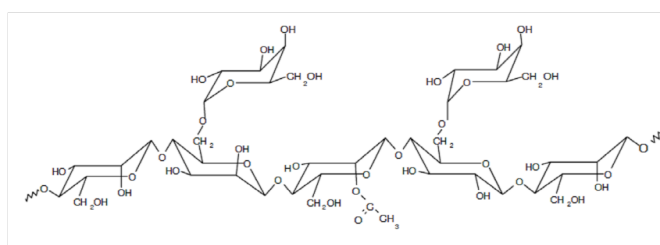


Figura 2.5: Estructura del O-acetil-galactoglucomanano

alimentos, combustible y productos químicos [55]. Sin embargo, su utilidad depende de la digestibilidad de la glucosa y la xilosa.

### 2.1.2. Lignina.

La lignina es un polímero altamente cruzado de fenilpropileno vinculado [6]. Ello desempeña un papel importante en la estructura de la pared celular como agente de enlace permanente entre las células de la planta. Está siempre asociada con la hemicelulosa en la pared celular [82] y es la tercera fracción mayoritaria de la biomasa lignocelulósica. Se trata de un polímero tridimensional amorfo formado por la polimerización deshidrogenativa de unidades de fenilpropano ligadas por diferentes tipos de enlaces que se alternan de manera desordenada (Ver Fig. 2.6).

Los monómeros que forman la lignina son los denominados alcoholes cinámicos (Ver Fig. 2.7), diferenciados entre sí por las diferentes sustituciones que presenta el anillo aromático. Así, el alcohol p-cumarílico que da lugar a las unidades p-hidroxifenilo (unidades H) no presenta ningún sustituyente; el alcohol coniferílico que da lugar a las unidades guayacilo (unidades G) presenta un grupo metoxilo en la posición 3 del anillo aromático y el alcohol sinapílico que da lugar a las unidades siringilo

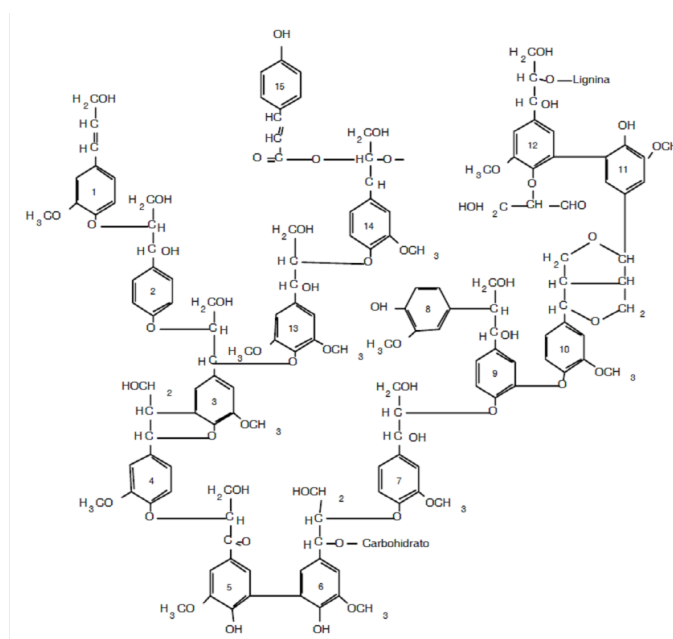


Figura 2.6: Estructura de la lignina

(unidades S) presenta dos grupos metoxilo en posiciones 3 y 5 de dicho anillo. La polimerización de estos precursores durante la formación de la pared celular se produce mediante la sucesión de una etapa enzimática y una etapa química. En la primera los precursores son oxidados por peroxidasas de la pared dando radicales fenoxilo [4] que, a continuación y durante la etapa química reaccionan al azar entre ellos. En este proceso se originan una gran variedad de formas resonantes que pueden reaccionar unas con otras, por ello la lignina no presenta una única estructura [8]. Las uniones pueden ser de tipo condensado (enlaces C-C) o de tipo no condensado (enlace aril-alquil éter) en las que intervienen tanto los anillos aromáticos como las cadenas propílicas [1]. Los enlaces que van a condicionar una alta condensación de la lignina son los enlaces C-C que sólo pueden establecerse entre unidades H o G, ya que las unidades S al tener dos grupos metoxilo en posiciones 3 y 5 no puede establecer este tipo de enlaces.

La proporción de las tres unidades que forman la lignina y el tipo de enlace difiere según el tipo de planta, así como del grupo taxonómico, tejido o capa de la pared celular, estado de desarrollo y condiciones ambientales. Así, se puede hacer una diferenciación de la lignina dependiendo del grupo taxonómico [8]. La lignina de gimnospermas (maderas blandas), está formada

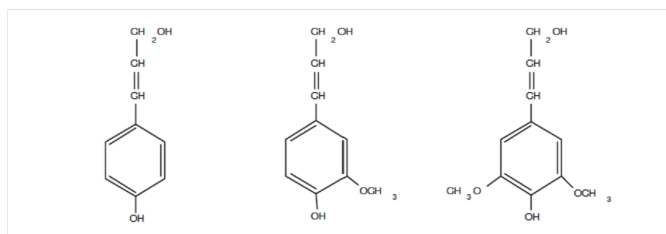


Figura 2.7: Alcoholes cinamílicos precursores de la lignina

mayoritariamente por unidades de tipo guayacilo, mientras que la lignina de las angiospermas leñosas (maderas duras) está formada por unidades guayacilo y siringilo. Esta alta proporción de unidades derivadas del alcohol sinapílico en las maderas duras determina la estructura y características de este tipo de lignina, ya que la presencia de los dos grupos metoxilo en posiciones 3 y 5 del anillo aromático reduce la formación de enlaces tipo éter y sobre todo los enlaces C-C, lo que se traduce en una reducción del grado de polimerización y en un menor grado de condensación. De esta forma las maderas duras son más fáciles de deslignificar que las maderas blandas.

### 2.1.3. Otras sustancias.

No forman parte de la estructura de la pared vegetal, y la mayoría son solubles en solventes neutros. Los componentes solubles en solventes neutros, representan entre el 4% - 10% del peso seco de la madera. Hay una gran variedad de compuestos orgánicos, grasas, ceras, alcaloides, proteínas, fenoles simples y complejos, azúcares simples, pectinas, mucílagos, gomas, resinas, terpenos, etc. Actúan como intermediarios metabólicos, reserva de energía o parte de los mecanismos de defensa contra los ataques microbianos. Contribuyen al color, olor y resistencia al marchitamiento. Las cenizas, son residuos inorgánicos que permanecen después de quemar la biomasa a altas temperaturas, suelen ser menos del 2% de peso seco de la madera.

## 2.2. Hidrólisis de la biomasa

El alto nivel actual de interés en la tecnología de transformación de biomasa lignocelulósica es impulsado por su potencial para producir combustibles y productos químicos y de esta forma reducir la dependencia del

petróleo, mejorar la calidad del aire y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Los esfuerzos de investigación y desarrollo, y los intentos de comercializar la tecnología de la hidrólisis de la biomasa iniciaron en el año 1900. En este capítulo se mencionan algunos de los primeros trabajos, que sentaron las bases de los esfuerzos actuales para llevar a buen término el desarrollo de una biorefinería que emplee como materia prima material lignocelulósico. Destacamos los esfuerzos iniciales para poner a prueba y comercializar la tecnología de conversión de biomasa lignocelulósica mediante procesos de hidrólisis ácida y de hidrólisis basados en enzimas de la celulosa

La producción de cualquier producto químico a partir de biomasa lignocelulósica depende de la conversión de las cadenas de polisacáridos como la hemicelulosa y celulosa en sus monómeros elementales. En esta parte solo se examinará brevemente el método ácido.

### 2.2.1. Conversión ácida

La hidrólisis ácida de los materiales lignocelulósicos es un proceso conocido desde 1819 [10], que alcanzó su mayor desarrollo durante las dos Guerras Mundiales, períodos en los que la escasez de petróleo hizo que se empleara masivamente la madera para la producción de etanol. Durante este período se desarrollaron numerosos procesos (Scholler, Madison, Bergius) cayendo posteriormente en desuso por razones económicas.[14]

La hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa (principalmente xilano) de azúcares puede ser catalizada por una variedad de ácidos como sulfúrico, sulfuroso, fosfórico, clorhídrico, fórmico, fluorhídrico y nítrico. Los procesos de conversión ácida son los más estudiados debido a su bajo costo, destacando entre ellos el ácido sulfúrico, el cual es el más utilizado industrialmente. Actualmente los procesos industriales de hidrólisis ácida suelen usar ácidos concentrados y/o ácidos diluidos. La biomasa se impregna con una solución diluida de ácido sulfúrico y se trata con vapor a temperaturas que oscilan entre 140°C-260 °C. A temperaturas menores de 140°C-180 °C, el xilano se hidroliza rápidamente en xilosa con poca degradación de la celulosa. A temperaturas más altas, la celulosa también se hidroliza rápidamente en glucosa y el xilano se convierte rápidamente en furfural y alquitranes. Entre sus principales ventajas está el relativamente bajo consumo de ácido. Sin embargo, provocan una mayor corrosión de los equipos debido a las altas temperaturas y aumentan la cantidad de hemicelulosa degradada, la cual puede afectar las posteriores etapas si se emplea un proceso de fermentación.

---

Los ácidos concentrados se utilizan también para hidrolizar la celulosa y hemicelulosa en azúcares, debido a las bajas temperaturas (100°C-120 °C) estos suelen utilizarse normalmente; una alta producción de azúcar se obtienen con poca producción de productos de degradación. La viabilidad económica de este proceso depende, sin embargo, del éxito de la recuperación de ácido a bajo costo, además de que la inversión inicial en los equipos es alta debido a los efectos corrosivos de los ácidos concentrados y en algunos casos es necesario una etapa de neutralización para el ácido en exceso.

Sin embargo, los procesos que utilizan ácidos concentrados han adquirido un renovado interés debido a nuevos métodos que mejoran la economía de recuperación de los ácidos desarrollados por varias compañías como Masada Resource Group (Birmingham, Ala), Arkenol (Mission Viejo, California) y APACE (Australia) [14]. En algunos casos actualmente se maneja dependiendo el procesos una mezcla de ambos procesos, en la cual la primera etapa es llevada a condiciones suaves; es decir con ácido diluido con la finalidad de hidrolizar solamente la hemicelulosa y posteriormente una segunda etapa a condiciones severas, utilizando ácidos concentrados para la hidrólisis de la celulosa.

En Suecia, The Bioalcohol Fuel Foundation junto con St. Lawrence de Canada y Tennessee Valley Authority de Estados Unidos, desarrollaron un proceso en dos etapas con ácido diluido, conocido como el proceso CASH [75]. Se basa en una primera hidrólisis a temperatura moderada impregnando la madera con dióxido de azufre, seguido de una segunda hidrólisis utilizando ácido hidroclorhídrico diluido [12].

### 2.3. Pretratamiento de la biomasa lignocelulósica.

Los objetivos fundamentales del pretratamiento van encaminados a: reducir la cristalinidad de la celulosa, disociar el complejo celulosa-lignina, aumentar el área superficial del material y disminuir la presencia de aquellas sustancias que dificulten la hidrólisis. Además, un pretratamiento eficaz debe reunir otras características como: bajo consumo energético, bajos costos de inversión, uso de reactivos baratos y fácilmente recuperables y debe ser aplicable a diversos sustratos. Por su naturaleza, los pretratamientos se pueden dividir en cuatro grupos: físicos, físico-químicos, químicos y biológicos [13].

---



### 2.3.1. Pretratamientos físicos.

#### 2.3.1.1. Trituración mecánica

La trituración de los materiales lignocelulósicos mediante una combinación de astillado y molienda, reduce la cristalinidad de la celulosa, aumenta la superficie específica y la densidad aparente, facilitando la hidrólisis posterior. Existen diferentes tipos de molinos (molino de bolas, martillos, cuchillas, rodillos). Los molinos de bolas vibratorias se han mostrado más efectivos que los molinos de bolas ordinarios en la reducción de la cristalinidad y aumento de digestibilidad de astillas de abeto y chopo [66]. Este tipo de pretratamiento tiene el inconveniente de su alto consumo energético que depende, tanto del tamaño final de partícula al que se muele el material, como del tipo de material a pretratar [30].

#### 2.3.1.2. Radiación de alta energía

Este tipo de radiación rompe los enlaces  $\beta$ -glucosídicos y los enlaces entre la celulosa y la lignina [58]. Sin embargo, este tipo de pretratamiento es de difícil aplicación técnica debido a la baja densidad de los materiales a tratar y las altas dosis requeridas que obligan al diseño de instalaciones muy complejas y de alto coste.

### 2.3.2. Pretratamientos físico-químicos.

#### 2.3.2.1. Explosión por vapor

El material lignocelulósico se somete a temperaturas entre 190°C-230°C, mediante la inyección directa de vapor saturado, durante un intervalo de tiempo entre 1 y 10 minutos. Después de este tratamiento, se somete el material a una rápida despresurización. El efecto del pretratamiento sobre la biomasa es una combinación de alteraciones físicas (desagregación y ruptura de las fibras) y químicas (despolimerización y rotura de enlaces). El efecto mecánico es causado por la rápida despresurización que provoca una evaporación del agua interna, creando fuerzas de cizalladura que producen la separación de las fibras, principalmente de las regiones más débiles (celulosa amorfa). El efecto químico se debe a la hidrólisis de los restos acetilos de las hemicelulosas produciendo ácido acético, que a la temperatura del proceso, cataliza la hidrólisis de la hemicelulosa (autohidrólisis). Durante el tratamiento se destruyen parcialmente los enlaces lignina-carbohidrato.

---

Como resultado, se obtiene un producto fibroso cuya celulosa es más accesible a la hidrólisis enzimática. La hemicelulosa se depolimeriza en mayor o menor medida dependiendo de las condiciones del tratamiento, siendo fácilmente recuperada por lavado. La lignina, prácticamente sin alterar, puede ser extraída y utilizada con fines diferentes. Las variables más importantes en el pretratamiento de explosión por vapor son la temperatura, el tiempo de residencia, el tamaño de partícula y la humedad [31].

La explosión por vapor ha sido reconocida como un método muy efectivo para el pretratamiento de maderas duras y residuos agrícolas. Este pretratamiento se ha aplicado a diferentes materiales como chopo [78],[37],[18], eucalipto [78], pino [81],[16],[68], paja de arroz [7], residuos herbáceos [17], residuos oleícolas [40],[41], bagazo [62] etc. Sin embargo, este pretratamiento es menos efectivo con las maderas blandas, debido a su estructura mucho más rígida y a su mayor contenido en lignina. Además, el contenido de grupos acetilados es mucho menor que en las maderas duras, con lo que el proceso de autohidrólisis no ocurre en la misma medida. En el caso de las maderas blandas es deseable añadir un catalizador ácido. El ácido sulfúrico ha sido el más estudiado por su costo y efectividad [94],[95],[93],[71],[73], [72],[91]. El  $SO_2$  también ha sido empleado en numerosos trabajos [27],[78],[86],[88]. Tiene la ventaja de no ser tan corrosivo como el ácido sulfúrico y es fácil y rápido de introducir en el material. Su principal desventaja es su alta toxicidad. Una diferencia muy importante que se produce al utilizar en el pretratamiento uno u otro catalizador es la diferente fermentabilidad de las fracciones obtenidas tras el pretratamiento. Así, el material obtenido tras el tratamiento con ácido sulfúrico muestra una baja fermentabilidad, debido a las altas concentraciones de productos tóxicos que se forman. Entre las ventajas del pretratamiento con explosión por vapor debe citarse que el tamaño de partícula del material requerido (15-30 mm) es considerablemente superior a los utilizados en otros pretratamientos, reduciendo los costos en la molienda [11]. Además, no emplea catalizadores ácidos (en el caso de las maderas duras) con lo que se reducen los efectos medioambientales. Entre sus limitaciones se encuentran, la destrucción de una parte de los xilanos de las hemicelulosas, la rotura incompleta de la matriz lignina-carbohidratos y la generación de compuestos que pueden resultar tóxicos para los microorganismos empleados en el proceso de fermentación tras la hidrólisis enzimática. Debido a la formación de estos compuestos, el material pretratado debe ser lavado con agua para eliminar estos productos inhibitorios [32]. La identificación de los compuestos de degradación de las distintas fracciones que forman la biomasa lignocelulósica originados

---

durante la explosión por vapor, así como el aprovechamiento de la fracción líquida obtenida tras el pretratamiento con objeto de minimizar las necesidades de agua y reducir la cantidad de agua residual generada en el proceso, son parte de los objetivos de este trabajo. Para maximizar la recuperación de azúcares en el pretratamiento de explosión por vapor se requieren diferentes condiciones de pretratamiento para la recuperación de los azúcares celulósicos y hemicelulósicos. Algunos autores [86],[87], [91] han sugerido un pretratamiento en dos etapas empleando ácido sulfúrico en condiciones suaves en una primera etapa, seguido de una impregnación con  $SO_2$  bajo condiciones más severas. De esta forma es posible conseguir un incremento de un 7% en el rendimiento global de azúcares después de la hidrólisis enzimática comparándolo con los procesos en una etapa. La explosión por vapor en dos etapas tiene una serie de ventajas como son, mayor rendimiento de etanol, mejor aprovechamiento de la materia prima y menor consumo de enzimas en la fase de hidrólisis. Sin embargo, es necesario realizar una evaluación económica para determinar si estas ventajas justifican una explosión a vapor adicional [12].

### 2.3.2.2. Proceso de explosión por vapor con amoníaco (AFEX).

Es un proceso similar a la explosión por vapor en el que el material es impregnado con amoníaco líquido (1-2 kg amoníaco/kg biomasa seca) a una temperatura en torno a los 90 °C, y un tiempo aproximado de 30 minutos. Transcurrido este tiempo el material es sometido a una rápida descompresión [13]. Este tipo de pretratamiento ha sido empleado con diferentes tipos de sustratos como alfalfa, paja de trigo [65], astillas de chopo [2], bagazo [53], residuos sólidos urbanos, papel residual [52] y paja de cebada y arroz [100]. La diferencia con la explosión por vapor y otros tipos de pretratamiento ácidos, es que en este proceso no se solubiliza la hemicelulosa. La composición del material sometido a un proceso AFEX es prácticamente la misma que la del material original. Utilizando materiales con bajo contenido en lignina (hasta un 15%), se han obtenido rendimientos de hidrólisis de la celulosa y hemicelulosa del 90%, después del pretratamiento. Sin embargo, este proceso no es tan efectivo con biomásas con un mayor contenido en lignina. En estos casos los rendimientos de hidrólisis posteriores han sido inferiores al 50% [32].

Como ventajas del proceso pueden citarse que no se producen inhibidores que puedan afectar a las posteriores etapas del proceso de producción de etanol y no requiere pequeños tamaños de partícula para

---

aumentar su eficiencia. Con objeto de reducir costos y como medida protectora del medioambiente, el amoníaco debe ser reciclado después del pretratamiento.

### 2.3.2.3. Explosión con $CO_2$ .

Es un proceso similar a la explosión por vapor o al proceso AFEX. La explosión con dióxido de carbono se basa en el hecho que el  $CO_2$  forma ácido carbónico, lo que aumenta la tasa de hidrólisis. Este proceso ha sido empleado en el pretratamiento de alfalfa, obteniendo un rendimiento de hidrólisis del 75 % a las 24 horas. Aunque los rendimientos obtenidos son relativamente bajos comparados con la explosión por vapor y el proceso AFEX los estudios realizados con bagazo de caña y papel reciclado, demostraron que este proceso es más barato que la explosión con amoníaco y no origina los compuestos inhibitorios que se originan durante la explosión por vapor [105].

### 2.3.3. Pretratamientos químicos.

El objetivo de estos pretratamientos es solubilizar la fracción de lignina y modificar la estructura de la celulosa facilitando la acción de las enzimas. Entre los pretratamientos químicos se encuentran los tratamientos con agua caliente líquida, oxidación húmeda, ozono, álcalis, ácidos, organosolventes y agentes oxidantes.

#### 2.3.3.1. Tratamiento con agua caliente líquida

Consiste en someter a la biomasa a la acción de agua caliente en torno a una temperatura de  $220^\circ C$  durante un tiempo determinado [96]. El reactor debe estar presurizado para mantener el agua en estado líquido. Durante este pretratamiento se recuperan la mayoría de los pentosanos [69] y se obtiene un hidrolizado que no muestra inhibición en el proceso posterior de fermentación [61].

#### 2.3.3.2. Oxidación húmeda

El material lignocelulósico, se somete a la acción de agua a elevadas temperaturas, en presencia de oxígeno [9]. Este tratamiento tiene la ventaja

---

de no generar prácticamente productos de degradación como el furfural e HMF [59],[97].

### 2.3.3.3. Tratamientos con ozono

El ozono ha sido utilizado para degradar la lignina y la hemicelulosa de numerosos materiales lignocelulósicos como paja de trigo, bagazo, pino, algodón y serrín de chopo [3]. La degradación se limita fundamentalmente a la lignina ya que la hemicelulosa es atacada ligeramente y la celulosa apenas si se ve afectada. El tratamiento con ozono tiene una serie de ventajas como la eliminación efectiva de la lignina, no origina productos tóxicos que afecten a los procesos posteriores y la reacción se produce a una temperatura ambiente y presión atmosférica. Sin embargo, la gran cantidad de ozono empleado hace de este proceso un método caro.

### 2.3.3.4. Hidrólisis con álcalis.

El tratamiento con NaOH diluida produce un hinchamiento de la biomasa, lo que conduce a aumentar el área superficial interna, un descenso de la cristalinidad, separación de las uniones estructurales entre la lignina y los carbohidratos y rotura de la estructura de la lignina. El mecanismo de la hidrólisis alcalina de la biomasa parece estar basada en la saponificación de los enlaces ésteres intramoleculares que unen los xilanos de la hemicelulosa y otros componentes, como por ejemplo la lignina, u otros componentes de la hemicelulosa [13]. La efectividad de este pretratamiento depende del contenido de lignina del material a tratar. Así, por ejemplo, se ha conseguido aumentar la digestibilidad de sustratos como paja con un contenido de lignina del 18 % [21] y de maderas duras, pero no de maderas blandas con un contenido de lignina superior al 26 % [66].

### 2.3.3.5. Tratamiento con organosolventes.

Se emplea una mezcla de solventes orgánicos o acuosos junto con un catalizador ácido (ácido clorhídrico o sulfúrico) para romper los enlaces internos de la lignina y la hemicelulosa. Entre los solventes orgánicos empleados en el proceso se encuentran: metanol, etanol, acetona y etilenglicol [92]. También pueden emplearse ácidos orgánicos como el ácido oxálico,

---

acetilsalicílico y salicílico. Con objeto de reducir costes y de evitar problemas en la etapa posterior de fermentación se deben reciclar los solventes.

#### 2.3.4. Pretratamientos biológicos.

En este tratamiento el material lignocelulósico se somete a la acción de determinados microorganismos, como los hongos de la podredumbre blanca, marrón o blanda. El objetivo es degradar la lignina y la hemicelulosa, eliminando las barreras que protegen la celulosa y haciéndola más accesible al posterior ataque enzimático. Los hongos de la podredumbre marrón atacan principalmente la celulosa, mientras que los de la podredumbre blanda y blanca atacan la celulosa y la lignina. Los de la podredumbre blanca se han mostrado como los más efectivos en el tratamiento biológico de los materiales lignocelulósicos [38]. Las ventajas del pretratamiento biológico son el bajo requerimiento energético y las suaves condiciones ambientales en las que se produce el proceso. Como inconveniente debe citarse que la tasa de hidrólisis es demasiado lenta. Entre todos los hongos estudiados destaca el de la podredumbre blanca *Phanerochaete chrysosporium*, que durante el metabolismo secundario en respuesta a limitaciones de carbono y nitrógeno, produce enzimas como la lignina peroxidasa y la peroxidasa dependiente de magnesio que degradan la lignina [5].

### 2.4. La biomasa como materia prima

La naturaleza es una permanente cadena renovable de producción de productos químicos, materiales, combustibles, cosméticos y productos farmacéuticos. Muchos de los productos de la industria de base biológica actualmente usados, son resultado directo de un tratamiento físico o químico y de la transformación de biomasa, por ejemplo, la celulosa, almidón, aceite, proteína, la lignina, y terpenos. Por un lado hay que mencionar que gracias a la ayuda de métodos y procesos biotecnológicos, se producen materias primas tales como el etanol, butanol, acetona, ácido láctico y ácido itacónico, como también lo son los aminoácidos, por ejemplo, ácido glutamínico, lisina, triptófano. Por otro lado, sólo 6 millones de toneladas de producción anual de la biomasa, ( $1.7$  a  $2.0 \times 10^{11}$  toneladas) se utilizan actualmente, y sólo el 3 % al 3.5 % de esta cantidad se utiliza en aplicaciones que no sean alimentos, por ejemplo, en la industria química [106].

Existen varias definiciones del término "biomasa" [106]:

- Todo lo viviente, la materia orgánica en nuestro sistema ecológico.

Producción Mundial de Etanol			
2007		2008	
País	Millón de Gal.	País	Millón de Gal.
USA	6498.6	USA	9000.0
Brasil	5019.2	Brasil	6472.2
Unión E.	570.3	Unión E.	733.6
China	486.0	China	501.9
Canadá	211.3	Canadá	237.7
Otros	83.0	Otros	128.4
Tailandia	79.2	Tailandia	89.8
Colombia	74.9	Colombia	79.29
India	52.8	India	66.0
Australia	26.4	Australia	26.4
Total	13,101.7	Total	17,335.3

Tabla 2.1: Principales países productores de bioetanol en años recientes

- El material vegetal constantemente producido por la fotosíntesis, con una producción anual de 170 millones de toneladas (plantas marinas no incluidas).
- La masa de células de plantas, animales y microorganismos utilizados como materias primas en los procesos microbiológicos.

#### 2.4.1. El maíz como materia prima para la producción de biocombustibles.

Los más importantes programas de producción de biocombustibles a nivel mundial son el Programa de Brasil para producir etanol desde la caña de azúcar y el Programa de Estados Unidos para producir etanol desde el maíz. En 2004 ambos producían juntos un total de 22 billones de litros de etanol por año [36]. Estados Unidos tiene un fuerte programa de producción de bioetanol desde el 2005 y a partir de la Environmental Protection Agency (EPA), la cual ha fortalecido la producción de bioetanol y biodiesel para su uso en el sector de transporte desde el 2006 ocupa el primer lugar (hasta el 2004 Brasil tenía el primer lugar) en etanol con 35 % de la producción mundial produciendo 18.3 billones de litros de bioetanol [42].

Aunque la mayor parte de la producción de etanol en Estados Unidos se obtiene a través del procesamiento del maíz, (el 14 % de la oferta de maíz

País	Millones de toneladas	%
EUA	329.5	41.4992
China	160	20.1513
UE	55.87	7.0366
Brasil	52	6.5492
México	22	2.7708
India	18.5	2.3300
Argentina	14	1.7632
Sudáfrica	10.5	1.3224
Canadá	9.4	1.1838
Indonesia	9	1.1335
Ucrania	8.5	1.0705
Nigeria	8.3	1.0453
Filipinas	6.85	0.8627
Serbia	6.4	0.8060
Egipto	6.3	0.7934
Rusia	5	0.6297
Otros	71.87	9.0517

Tabla 2.2: Producción Mundial de Maíz 2009/2010

de ese país se destinaba para la producción de biocombustible en el ciclo agrícola 2005/2006 se tiene pronosticado que para este ciclo alcance el 30 %) éste también se obtiene a partir de celulosa aunque en menor proporción. Actualmente la producción de Estados Unidos se ha incrementado mucho en comparación a su gran competidor que es Brasil alcanzando el 52 % de la producción mundial en 2008 (Ver Tabla 2.1).

La producción mundial de maíz alcanzó los 880 millones de toneladas en el año 2007. Comparando con los 600 millones de toneladas de trigo o los 650 millones de arroz, se comprende la importancia básica a nivel mundial del maíz, no sólo económicamente sino a todos los niveles (Ver Tabla. 2.2).

#### 2.4.2. Corn Stover como fuente de energía renovable

Muchos de los problemas del medio ambiente como los gases de efecto invernadero y la contaminación del aire, el agua y el suelo se originan a partir de combustibles fósiles. Los combustibles fósiles liberan gases de efecto invernadero, como dióxido de carbono, que contribuyen al calentamiento global. Los gases resultantes de la combustión de combustibles



fósiles representaron casi el 80 % del calentamiento global en la década de 1990 [51]. Sin embargo, las fuentes renovables de energía, como la biomasa lignocelulósica, son ecológicamente amigables, porque emiten menos contaminación de dióxido de carbono, sin contribuir a su acumulación en la atmósfera. Otra razón para considerar la biomasa como fuente de energía es para hacer frente a la creciente cantidades de residuos lignocelulósicos generados a partir de los sectores agrícola e industrial.

Entre los tipos de biomasa lignocelulósica, el corn stover (rastrajo de maíz) es una muy económica materia prima para producir biocombustibles amigables. Grandes cantidades de residuos de maíz están disponibles como materia prima ecológicamente amigable para la producción de biocombustibles. En 2002, los Estados Unidos produjo 153 millones de toneladas de rastrojo de maíz, correspondiente al 43 % de todos los residuos agrícolas [49],[56].

A pesar de las grandes cantidades, en la actualidad sólo el 6 % de las cañas y hojas se recogen, y se usan principalmente para la alimentación animal y forraje. Entre la biomasa lignocelulósica, el rastrojo de maíz es una materia prima muy útil para económicamente producir biocarburantes amigables al medio ambiente.

## 2.5. Furfural

Döbereiner fue el primero en informar de la formación y la separación de furfural por destilación de salvado con ácido sulfúrico diluido en 1831. En 1845 el químico Inglés G. Fownes propuso el nombre "furfural" (furfur - salvado; óleum - aceite). Más tarde, el sufijo "ol" fue cambiado a "al" debido a la función aldehído [64]. El tratamiento de la hemicelulosa de materias primas ricas con vapor seco, en presencia de cloruro de hidrógeno dio resultados especialmente buenos. La tecnología industrial para la producción de furfural a partir de pentosa se basa en un proceso desarrollado por una compañía anglo-americano llamado Quaker Oats. El proceso fue desarrollado en los años veinte, produciendo hasta 2,5 toneladas de furfural por día de las cáscaras de avena. Hasta aproximadamente 1960 DuPont utilizó el furfural como un precursor de Nylon-6.6 desde entonces ha sido sustituido por precursores basados en fósiles.

La tecnología para la obtención del furfural incluye la hidrólisis y un proceso de refinación. La materia prima (madera, el olote de maíz, la cascarilla de arroz, la borra de algodón y otras.) es sometida a una digestión ácida a alta temperatura lo cual hidroliza la celulosa, obteniéndose furfural,

---

---

País	%
China	75 %
Europa Oeste	17 %
USA	7 %
Asia	7 %
Africa	5 %
America Central/Sur	4 %
Europa Central/Este	2 %
Medio Oriente	2 %
Japon	1.5 %
Otros	1 %

Tabla 2.3: Consumo mundial de furfural

alcohol metílico, acetona y ácido acético, así como ácido levulínico y furfurílico. El furfural, furfuraldehído o fural es un solvente selectivo para productos petroquímicos. Desde 1996, casi la mitad del consumo mundial de furfural se destina a la producción de alcohol furfurílico, que a su vez se ocupa para producir resinas y como solvente en la preparación de nylon. Sirve de relleno y extensor en madera laminada, y también se usa para la producción de tetrahidrofurano, en la extracción del butadieno y en la fabricación de insecticidas amigables con el ambiente y nematicidas. El derivado 2-metilfurano se emplea como solvente orgánico, pesticida e intermediario farmacéutico.

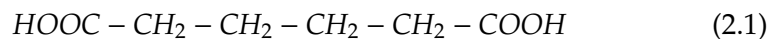
Alrededor del 74 % de la capacidad de producción de furfural en el mundo se encuentra en China. Otros países importantes en la producción de furfural son la República Dominicana y Sudáfrica. Juntos, estos tres países representan aproximadamente el 90 % de la capacidad instalada mundial de producción de furfural. La capacidad de producción total es de alrededor de 450,000 toneladas por año. En la siguiente Tabla (2.3) se muestra el consumo mundial de furfural.

## 2.6. Nylon 6,6

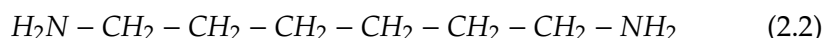
El Nylon 6,6 es producto de la reacción de ácido adípico y hexametil-diamina.

---

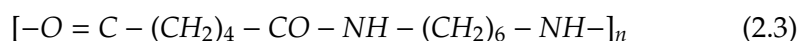
Ácido adípico



Hexametildiamina



Nylon-6,6



El ácido adípico tiene una amplia variedad de usos comerciales además de la fabricación del nylon 6,6, y así es un químico industrial común. Muchos caminos para su fabricación se han desarrollado durante los últimos años, pero la mayoría de los procesos en uso comercial proceden a través de una oxidación de dos pasos del ciclohexano o uno de sus derivados.

Virtualmente todas las hexametildiaminas fabricadas se usan en la producción de nylon-6,6, con una cantidad pequeña para producir diisocianatos. Este se produce vía la reducción de adiponitrilo (ADN). Existen tres caminos comerciales con ADN en uso. El primer método, hidrocianación directa de 1,3-butadieno, ha reemplazado un proceso más viejo, cianación vía la reacción de cianuro de sodio con 1,4-diclorobutano debido al costo más bajo y menos productos desechados del nuevo proceso.

---

## Capítulo 3

# Biorefinerías

---

La preservación y gestión de nuestros diversos recursos son tareas fundamentales para fomentar el desarrollo sostenible en el siglo 21. Un crecimiento económico sostenible requiere de fuentes seguras y sostenibles para la producción industrial a largo plazo, de sistemas confiables de inversión y finanzas, de la seguridad ecológica y perspectivas de trabajo para el público. Los recursos fósiles no son considerados como sostenibles y su disponibilidad es más que cuestionable a largo plazo, debido al creciente aumento de los precios de los combustibles fósiles; por otra parte, la viabilidad de su utilización está disminuyendo. Por lo tanto, es esencial establecer soluciones que reduzcan el consumo rápido de los recursos fósiles que no son renovables (petróleo, gas natural, carbón, minerales). Una perspectiva es la conversión gradual de grandes sectores de la economía mundial en una economía sostenible de base biológica con biocarburantes (biocombustibles), bioenergía, y productos de base biológica como sus principales pilares.

Considerando que para la producción de energía existen una variedad de alternativas (eólica, solar, hidráulica, biomasa, fisión y fusión nuclear), una porción de la industria basada en la conversión de materiales sustentables, por ejemplo, la industria química, la industria biotecnológica y la industria de biocombustibles, dependen de la biomasa; en particular, principalmente de la biomasa vegetal. La reorganización de las economías completas para implementar las materias primas biológicas como una fuente de mayor valor requiere de enfoques completamente nuevos en la investigación y el desarrollo.

El desarrollo de los sistemas de conversión de las materias primas biológicas en sus productos básicos y sus derivados, serán la llave para el acceso a una producción integrada de alimentos, productos químicos, materiales y combustibles del futuro.

### 3.1. Inicio de las biorefinerías

Las tecnologías de las biorefinerías se basan en: (1) la utilización de toda la planta o la biomasa compleja y (2) la integración de los procesos tradicionales y modernos para la utilización de materias primas biológicas. En el siglo 19 y a comienzos del siglo 20 la utilización en gran escala de los recursos renovables se centró en la producción de pulpa y papel de la madera, en la sacarificación de la madera, en la nitración de celulosa para la seda viscosa, la producción de celulosa soluble para las fibras y la producción de furfural para nylon. Además, la tecnología de refinación de azúcar, la producción de almidón, la separación de proteínas como alimento y la extracción de la clorofila para uso industrial con la alfalfa como materia prima eran de gran importancia histórica. También procesos como la molienda húmeda de los cultivos y procesos biotecnológicos como la producción de etanol, ácido acético, ácido láctico y ácido cítrico, solían ser fundamentales en los siglos pasados.

A continuación se enlistan algunos eventos importantes suscitados en el desarrollo de las biorefinerías.

- El científico alemán A. S. Marggraf publicó en 1748 su investigación sobre el aislamiento de azúcar cristalino de diferentes raíces y remolacha convirtiéndose en el iniciador de la industria moderna azucarera.
  - En 1801 F. C. Achard, fue el primero en establecer una refinería azucarera basada en remolacha en Cunern/ Schlesien, Poland.
  - En 1812 se estableció la primera planta de azúcar de almidón en Weimar, Alemania.
  - Se desarrollo el primer proceso comercial de sacarificación de la Madera en 1901 por A. Classen utilizando ácido sulfúrico; 8 años después M. Ewen and G. Tomlinson utilizo ácido sulfúrico diluido.
  - En 1831 Döbereiner obtiene el furfural a través de la destilación de salvado con ácido sulfúrico.
  - En 1839 el francés A. Payen descubrió la celulosa después del tratamiento de la madera con ácido nítrico y un tratamiento posterior con una solución de hidróxido de sodio.
-

- En 1840 el profesor G. J. Mulder sintetizó ácido levulínico mediante el calentamiento de fructosa con clorhidratos, en 1940 los EUA empezaron su producción comercial.
  - En 1874, los químicos alemanes W. Haarmann y F. Tiemann fueron los primeros en sintetizar la vainillina del jugo cambial de la madera de coníferas. En 1875 la empresa Arman-Reimer fue fundada.
  - En 1895 la fermentación del ácido láctico fue desarrollado por el empresario farmacéutico A. Boehringer.
  - En 1898 A. Mitscherlich, desarrollo en su planta en Hof, Alemania, el proceso de pasta de sulfito por fermentación del azúcar en alcohol etílico, además de un procedimiento para obtener un pegamento de papel a partir del licor de desecho.
  - En 1922 Quaker Oats Company comenzó con su producción de furfural.
  - La refinería de maíz moderna empezó a mediados del siglo 18 cuando T. Kingsfors puso en operación su planta de refinamiento en Oswego, New Cork.
  - En 1937 N.W. Pirie desarrolló técnicas de separación y métodos de extracción para producir pegamento a partir del uso de los cultivos ecológicos.
  - Se inicio en 1930 en los Estados Unidos la producción comercial de la clorofila y caroteno por la extracción de harina de hoja de alfalfa.
  - Un importante paso histórico para la evolución de la biorefinería de hoy fue la política de enfoque de la industria "Chemurgy", fundada en 1925 en los EE.UU. por el químico WJ Hale, hijo-en-ley de H. Dow, el fundador de Dow Chemical, y CH Lewites, ex Presidente de la Sociedad Americana de Química.
  - En 1941 Henry Ford desarrolla un automóvil donde el revestimiento interior del cuerpo del coche consistió en el 100% de materiales biosintéticos, a partir de harina de celulosa, harina de soja, resina de formaldehído en las proporciones del 70% : 20%: 10%, respectivamente. El combustible alternativo para este coche fue la pirolisis de metanol obtenido del cannabis.
-

- El proceso de sacarificación de la madera fue usado nuevamente al final de la Segunda Guerra Mundial (1945). Además de la optimización del proceso, el uso de lignocelulosa fue de gran interés.
- Entre los años 1935 y 1960, varias plantas de hidrólisis se construyeron en Alemania y los Estados Unidos, en estos se buscaba hidrolizar la harina de madera, el excedente de madera y la paja.

La mayoría de las tecnologías y productos antes mencionados fueron excelentes, sin embargo no podían competir con la industria y la economía basada en los combustibles fósiles. Hoy en día sin embargo, están vigentes una vez más, la base de esta recuperación se inició en los años setenta, cuando la crisis del petróleo y el continuo aumento de la contaminación ambiental dio lugar a una amplia conciencia de que las plantas podrían ser más que comida y alimento para animales. Al mismo tiempo, las desventajas del uso agrícola intensivo, fueron reveladas tales como la erosión del suelo y las enormes cantidades de residuos. De esta situación se desarrollaron nuevos conceptos en que el objetivo era y sigue siendo, el desarrollo tecnológico y económico de la agricultura, la silvicultura, la industria alimentaria y la industria convencional, o al menos la consideración de la utilización integrada de los recursos renovables, lo que llevo finalmente al desarrollo de las biorefinerías. La Tabla 3.1 presenta algunas de las primeras biorefinerías puestas en marcha.

Desde el comienzo de la década de 1990 la utilización de recursos renovables para la producción de productos no alimenticios ha promovido la investigación y el desarrollo y ha recibido una atención creciente de la industria [35],[25]. Las tecnologías de las biorefinerías se han convertido en objeto de investigación y desarrollo. En consecuencia, el término “biorefinería” se estableció en la década de 1990 [29],[83]. Los objetivos de una biorefinería se centran en la fabricación de combustibles, solventes, productos químicos, plásticos y alimentos para los seres humanos. En algunos países, estas biorefinerías trabajan a partir de la biomasa de residuos. Al principio, los principales procesos involucrados en la biorefinería eran la fermentación del etanol para combustible [34],[43], la fermentación del ácido láctico, [33] la fermentación de propanodiol [103], y la fermentación de la lisina [104] especialmente para la producción de polímeros.

Actualmente, los sistemas de biorefinería se encuentran en etapa de desarrollo en todo el mundo. La integración de plantas modificadas genéticamente para apoyar el suministro de materia prima está siendo actualmente debatido [46],[101].

---

Empresa	Producción
Quaker Oats Cereal M.	(1922) 2.5 Tons. de furfural por día de cáscaras de avenas
Strong Cobb	(1952) 0.5 Tons. de clorofila por día de la alfalfa
Scholler/Tomesch	13,000 Tons. por año
Dessa	42,000 Tons. por año a partir de la madera
Holzminden	24,000 Tons. por año a partir de la madera
Ems	35,000 Tons. por año a partir de la madera
The Bergius plants	8,000 Tons. por año a partir de madera
Rheinau II	1,200 Tons. por año a partir de la madera
Regensburg	36,000 Tons. por año
Springfield	15,000 Gals. de alcohol etílico por día a partir de harina de madera y aserrín
Tornesch	200 L. de alcohol etílico 100 % puro a partir de 1 ton. de madera
Sovietic Union plants	(1965) 700,000 Tons. por año a partir de la madera

Tabla 3.1: Primeras biorefinerías sobresalientes en el siglo XX

### 3.2. Fundamentos y definición del concepto.

La biomasa al igual que el petróleo tiene una composición compleja. Es necesario separarla en sus principales componentes. En principio la biomasa, al igual que los combustibles fósiles, posee átomos de C, H, O y N pero en diferentes proporciones a estos. Por esta razón también sería posible usar a la biomasa como materia prima para obtener algunos de los productos que actualmente se obtienen del petróleo.

La biomasa vegetal siempre consta de productos básicos como carbohidratos, lignina, proteínas y grasas, y una variedad de sustancias como vitaminas, colorantes, sabores, esencias aromáticas de estructura química muy diferentes. Biorefinerías combinan las tecnologías esenciales que convierten materias primas biológicas en los productos intermedios y finales para la industria. (Ver Fig. 3.1).

Suponiendo que la producción anual estimada de biomasa por la biosíntesis es de 170 millones de toneladas y que el 75 % lo forman carbohidratos, principalmente en forma de celulosa, almidón y sacarosa, 20 % lignina, y sólo el 5 % de otros compuestos naturales como las grasas (aceites),



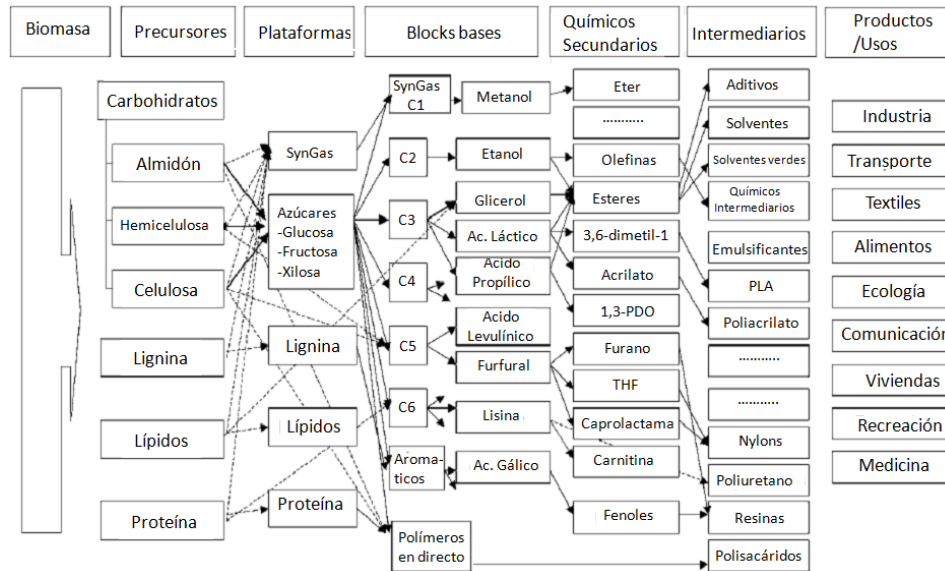


Figura 3.1: Diagrama de los posibles productos de base biológica en una biorefinería

las proteínas y otras sustancias [79], la atención principal debe centrarse primero en el acceso eficiente a los carbohidratos, y su posterior conversión a los productos químicos a granel y los correspondientes productos finales.

Se puede obtener glucosa por métodos microbianos o químicos a partir de almidón, azúcar o de celulosa, y además tiene una posición clave como sustancia química básica, ya que una amplia gama de productos biotecnológicos o químicos se pueden fabricar a partir de glucosa. Estos tratamientos son en su mayor parte térmicos, termomecánicos, o termoquímicos, y requieren una considerable aportación de energía. La gama para la conversión microbiana de sustancias a partir de la glucosa es grande, y las reacciones son energéticamente rentables.

### 3.2.1. Definición del término biorefinería

El reciente campo de los “Sistemas de Biorefinería” en combinación con los “productos industriales de base biológica” son en varios aspectos, todavía un campo abierto de conocimientos. Esto se refleja también en la búsqueda de una descripción apropiada por lo cual mencionamos algunas dadas en la literatura.

El término “Biorefinería Verde” fue definido en el año 1997 como: “Las

biorefinerías verdes representan sistemas complejos (plenamente integrados) de desarrollo sostenible y de tecnologías respetuosas y amigables con el medio ambiente para la integración de los materiales y el aprovechamiento energético, así como la explotación de materias primas biológicas en forma de biomasa verde y de residuos, con el objetivo de la utilización sostenible de la tierra”[85]. El Departamento de Energía de EE.UU. (DOE) utiliza la siguiente definición [76]:

“Una biorefinería es un concepto general de una planta de procesamiento donde las materias primas “biomasa”, se convierten y se extraen en una gama de productos valiosos”. Basados en la refinería petroquímica. The American National Renewable Energy Laboratory (NREL) publicó la siguiente definición [74]: “Una biorefinería es una instalación que integra los procesos y equipos de conversión de biomasa para producir combustibles, energía y productos químicos a partir de biomasa. El concepto de biorrefinería es análogo a las refinerías de petróleo de hoy, que producen múltiples combustibles y productos del petróleo. Las Biorefinerías industriales han sido identificadas como la vía más prometedora para la creación de una nueva industria de base biológica.”

Las biorefinerías se han clasificado como de primera, segunda y tercera generación atendiendo a los productos formados. Un ejemplo del tipo de “Biorefinería de 1ª Generación”, es una planta de etanol de molienda seca. Se utiliza el grano como materia prima, tiene una capacidad de procesamiento fija, y produce una cantidad determinada de etanol, co-productos de alimentación, y dióxido de carbono. Casi no tiene flexibilidad en el procesamiento.

Un ejemplo de un tipo de “Biorefinería de 2ª Generación”, es la actual tecnología de molienda húmeda. Esta tecnología utiliza granos como materia prima, sin embargo, tiene la capacidad para producir una variedad de productos finales en función de la demanda de productos. Dichos productos incluyen almidón, jarabe de maíz alto en fructosa, etanol, aceite de maíz, además de harina de gluten de maíz y harina. Este tipo abre numerosas posibilidades para conectar las líneas de productos industriales con las actuales unidades de producción agrícola. Las “Biorefinerías de 2ª Generación”, son además, plantas como la instalada por NatureWorks PLA [48] o las biorefinerías de etanol, por ejemplo, el proceso de Iogen para producir etanol a partir de paja de trigo [57]. Las biorefinerías de Tercera generación (Generación III) y más avanzadas todavía no se han construido, pero usarán la biomasa agrícola o forestal para producir varios productos, por ejemplo, el etanol para los combustibles, productos químicos y plásticos.

---

### 3.3. Visión Mundial y Objetivos

En la actualidad desgraciadamente no existe en nuestro país un desarrollo importante en el ámbito de biorefinerías como el existente en otros países, las plantas que se pueden considerar como biorefinerías existentes son pocas y sus capacidades de producción son muy pequeñas comparadas con las necesidades nacionales; aunado a esto, el concepto de una educación ecológica se encuentra ausente en nuestra sociedad, por lo cual la transformación de nuestra economía basada en los recursos fósiles no renovables hacia una economía de base biológica sin duda será paulatina y en cierto punto complicada.

La Ley de Promoción y Desarrollo de los Bioenergéticos emitida en febrero de 2008 abrió una ventana de oportunidades, para las empresas interesadas en los combustibles alternos teniendo la oportunidad de tramitar permisos para su distribución, almacenamiento y comercialización, sin embargo los proyectos que en la actualidad existen en la materia son pocos y a pequeña escala, es decir, sólo para satisfacer necesidades de autoconsumo. En esta área, México está años atrás comparado con Brasil, el principal mercado de América Latina en materia de investigación, tecnología y operación.

México aún es un mercado incipiente para el desarrollo de proyectos bioenergéticos. Según análisis de la consultoría Baker & McKenzie, el impacto de la ley de bioenergéticos que entró en vigor en años pasado, podría comenzar a verse hasta después de 5 años o más.

Por otra parte en los EE.UU. se prevé que para el año 2020 al menos el 25% de la industria de insumos químicos basados en el carbono orgánico y el 10% de los combustibles líquidos (en comparación con los niveles de 1994) será producido por la industria de base biológica. Esto significaría que más del 90% del consumo de químicos orgánicos en los EE.UU. y hasta el 50% de combustible líquido necesario sería de base biológica [29].

The Biomass Technical Advisory Committee (BTAC) de los EE.UU. en la que los principales representantes de las empresas industriales, por ejemplo, Dow Chemical, E.I. du Pont de Nemours, Cargill Dow LLC, y Genencor International, y las asociaciones de productores de maíz y el Natural Resources Defense Council participan y actúan como asesores del gobierno de los EE.UU., ha hecho un plan detallado con los pasos hacia los objetivos de 2030 con respecto a los biocarburantes, la bioenergía, y los bioproductos (Ver Tabla 3.2) [28]. Al mismo tiempo, el plan de Tecnología de la biomasa en los Estados Unidos ya se ha publicado, en este se determinan la investigación, el desarrollo y construcción de biorefinerías de demostración. La investigación y desarrollo son necesarias para:

---

Año	Actual	2010	2020	2030
Bioenergía	2.8 %	4 %	5 %	5 %
Participación de la biomasa en la demanda de electricidad y energía para la industria	2.7 quad	3.2 quad	4 quad	5 quad
Biocombustibles	0.5 %	4 %	10 %	20 %
Participación de la biomasa en la demanda de los combustibles para el transporte	0.15 quad	1.3 quad	4 quad	9.5 quad
Bioproductos	5 %	12 %	18 %	25 %
Participación de los productos químicos de base biológica	-	-	-	-

Tabla 3.2: Objetivos de los EUA para la tecnología de la biomasa por el Biomass Technical Advisory Committee. 1 quad = 1 cuatrillon de btu.

- Aumentar la comprensión científica de los recursos de la biomasa y mejorar la adaptación de estos recursos.
- Mejorar los sistemas sostenibles para el desarrollo, la cosecha, y el proceso de la biomasa.
- Mejorar la eficiencia y el rendimiento en la conversión y la distribución de los procesos y las tecnologías para el desarrollo de una serie de productos biológicos.
- Crear el entorno normativo y de mercado necesarios para incrementar el desarrollo y el uso de productos biológicos.

---

## Capítulo 4

# Celda PEM

---

Una celda es un convertidor de energía electroquímica que convierte la energía química de un combustible directamente en electricidad. Típicamente un proceso de generación de electricidad a partir de combustibles implica varios pasos para la conversión de la energía.

Una celda de combustible evita todos estos pasos y genera electricidad en uno solo, es esta simplicidad que lo hace tentador. Este dispositivo debe ser más sencillo, por tanto, menos costoso y mucho más eficiente que un proceso de más pasos.

### 4.1. Antecedentes de las celdas

El desarrollo de las celdas de combustible se muestra en la Figura 4.1 El descubrimiento del principio de funcionamiento de la celda de combustible, combustibles gaseosos que generan electricidad, se atribuye a Sir William Grove en 1839 [47], aunque parece que un científico suizo Christian F. Shoenbein independientemente también lo descubrió en la misma época (o incluso un año antes) [24]. Fue otro inglés, T. Francis Bacon quien comenzó a trabajar en las celdas de combustible en 1937 y desarrolló una celda de combustible de 6 kW al final de la década de 1950. Sin embargo, las primeras aplicaciones prácticas de la celda de combustible se encontraban en el programa espacial de EE.UU. General Electric desarrolló la primera celda de combustible de membrana de polímero que fue utilizada en el programa Gemini a principios de la década de 1960. Esto fue seguido por el Programa Espacial Apolo, que utilizaba las celdas de combustible para generar electricidad, sostener su funcionamiento, la orientación y las comunicaciones.

Aunque las celdas de combustible han seguido siendo utilizadas con éxito en el Programa Espacial EE.UU. hasta hoy, fueron de nuevo “olvidadas”

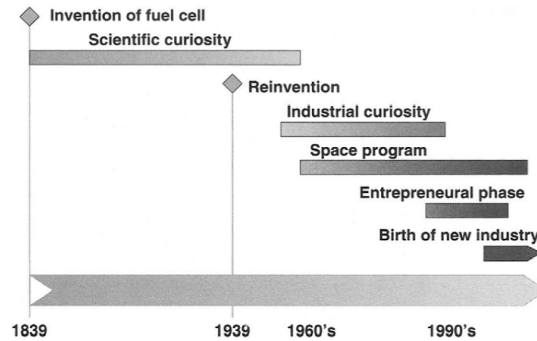


Figura 4.1: Desarrollo histórico de las celdas de combustible

para aplicaciones terrestres hasta principios de 1990. La participación de la comunidad científica e ingenieril ha hecho que actualmente exista una creciente espectacular en celdas de combustible en países como Estados Unidos y Japón.

## 4.2. Tipos de celdas de combustibles

Las celdas de combustible pueden ser agrupados por el tipo de electrolito que utilizan:

Las celdas de combustible alcalinas (AFC) utilizan KOH Concentrado (85 % en peso) como electrolito para el funcionamiento de alta temperatura (250 °C) y menos concentrada (35-50 % del peso) para la operación de menor temperatura (<120 °C). El electrolito es retenido en una matriz (por lo general asbesto), y una amplia gama de electrocatalizadores puede ser utilizado (por ejemplo, Ni, Ag, óxidos metálicos y metales nobles). Esta celda de combustible es intolerante al CO<sub>2</sub> presente en cualquier combustible o el oxidante. Celdas de combustible alcalinas se han utilizado en el programa espacial (Apolo y del transbordador espacial) desde la década de 1960.

Las celdas de membrana de electrolito polimérico o celda de combustible de membrana de intercambio de protones (PEMFC) usan una fina ( $\leq 50 \mu\text{m}$ ) membrana polimérica conductiva de protones (como el polímero de ácido perfluorosulfónico) como electrolito. El catalizador es típicamente platino soportado sobre carbón con cargas alrededor de  $0.3 \text{ mg/cm}^2$ , o, si

el suministro de hidrógeno contiene pequeñas cantidades de CO, Pt Ru aleaciones. La Temperatura de funcionamiento es de entre 60 °C y 80 °C. Las celdas de combustible PEM son un serio candidato para aplicaciones automotrices, pero también para la generación de energía estacionaria a pequeña escala y para aplicaciones de energía portátil.

Las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) Utilizan ácido fosfórico concentrado (~100 %) como electrolito. La matriz utilizada para retener el ácido es normalmente de SiC, y el electrocatalizador es platino tanto en el ánodo como en el cátodo. La Temperatura de funcionamiento es de entre 150 °C y 220 °C. Las celdas de combustible de ácido fosfórico ya están disponibles semicomercialmente en paquetes de contenedores (200 kW) para la generación de electricidad estacionaria (UTC Fuel Cells). Cientos de unidades se han instalado en todo el mundo.

Celdas de combustible de carbonato fundido (MCFC) tienen el electrolito compuesto de una combinación de alcalinos (Li, Na, K), carbonatos, que son mantenidos en una matriz cerámica de LiAlO<sub>i</sub>. Las temperaturas de funcionamiento son entre 600 °C y 700 °C, donde los carbonatos forma una sal fundida de alta conductividad, con iones de carbonato proporcionando la conducción iónica. En tales altas temperaturas de funcionamiento, los catalizadores de metales nobles no suelen ser necesarios. Estas celdas de combustible están en la fase precomercial de demostración para la generación de energía estacionaria.

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) utilizan un sólido, un óxido metálico no poroso, por lo general Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>i</sub> (YSZ) estabilizado como electrolito. Estas celdas funcionan de 800 °C a 1000 °C, donde la conducción iónica por iones de oxígeno es llevada a cabo. Similar a las MCFC, estas celdas de combustible están en la fase precomercial de demostración para la generación de energía estacionaria, aunque las unidades más pequeñas están siendo desarrolladas para energía portátil y energía auxiliar en automóviles.

A veces, una celda de combustible de metanol directo (DMFC) se clasifica como otro tipo de celdas de combustible, sin embargo, de acuerdo a la clasificación anterior (basado en electrolito), es esencialmente una celda de combustible de membrana polimérica que utiliza el metanol en lugar de hidrógeno como combustible .

---

### 4.3. Funcionamiento de las celdas PEM

Aunque algunos principios generales de la ingeniería pueden ser aplicados a todos los tipos de celdas de combustible, este trabajo está enfocado a las celdas PEM, su funcionamiento, diseño y aplicaciones. PEM significa membrana de electrolito polimérico o membrana de intercambio de protones. A veces, también se llaman celdas de combustible de membrana de polímero, o sólo celdas de combustible de membrana. En los primeros días (1960) eran conocidos como celdas de combustible de electrolito de polímero sólido (SPE). Esta tecnología ha atraído la mayor atención debido a su simplicidad, su viabilidad, su rápido inicio, y el hecho de que han sido probadas en casi cualquier aplicación imaginable, como se muestra en las siguientes secciones.

En el corazón de una celda de combustible PEM esta una membrana de polímero que tiene algunas capacidades únicas. Es impermeable a los gases, pero es conductora de protones (de ahí el nombre, de membrana de intercambio de protones). La membrana que actúa como el electrolito es apretada entre los dos poros, los electrodos conductores eléctricos. Estos electrodos son generalmente hechos de tela de carbón o de papel de fibra de carbono. En la interfase entre el electrodo poroso y la membrana de polímero hay una capa con partículas de catalizador, normalmente platino soportado sobre carbón. Un diagrama esquemático de la configuración de la celda y de los principios básicos de funcionamiento se muestra en la Figura 4.2 Posteriormente se tratará con mayor detalle los componentes principales de celdas de combustible, sus materiales y sus propiedades.

Las reacciones electroquímicas ocurren en la superficie del catalizador en la interfase entre el electrolito y la membrana. El hidrógeno, que se alimenta en un lado de la membrana, se divide en sus componentes principales protones y electrones. Cada átomo de hidrógeno consta de un electrón y un protón. Los protones viajan a través de la membrana, mientras que los electrones viajan a través de electrodos conductores eléctricos, a través de los colectores de corriente, y a través del circuito exterior donde realizan un trabajo útil y regresan al otro lado de la membrana. En los sitios de catalizador entre la membrana y el otro electrodo se reúnen con los protones que pasaron por la membrana y el oxígeno que se alimenta de ese lado de la membrana. El agua se crea en la reacción electroquímica, y luego expulsado de la celda con exceso de flujo de oxígeno. El resultado neto de estas reacciones simultáneas es corriente de electrones a través de un circuito externo de corriente eléctrica directa.

El lado del hidrógeno es negativo y se llama el ánodo, mientras que

---



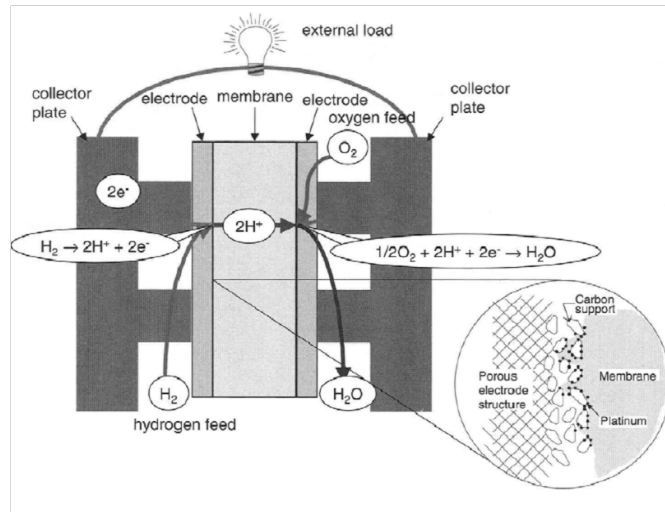


Figura 4.2: Principios básicos de la operación de una celda PEM

el lado del oxígeno de la celda de combustible es positivo y se llama el cátodo. Posteriormente se explicara con mayor detalle todos los procesos involucrados en la labor de la celda de combustible. Debido a que cada celda genera alrededor de 1 V, como se verá posteriormente, se necesitan más celdas en serie para generar algún voltaje práctica. Dependiendo de la aplicación, el voltaje de salida puede ser de entre 6 V y 200 V, o incluso más. Una celda de combustible necesita un sistema de apoyo para:

- Manejar el suministro de los gases reactivos y su escape, incluidos los productos.
- Cuidar el calor residual y mantener la temperatura de la celda.
- Regular y condicionar la potencia de salida.
- Supervisión de la celda de los parámetros vitales.
- Controlar la puesta en marcha, operación y cierre de la celda y los componentes del sistema.

#### 4.4. Aspectos interesantes de las celdas de combustible

Las celdas de combustible son una tecnología de energía muy prometedora, con una gran variedad de aplicaciones posibles, como se discute a continuación. Las celdas de combustible tienen muchas propiedades que las hacen atractivas en comparación con las tecnologías de conversión de energías existentes y convencionales, esto es:

- **Alta eficiencia:** La eficiencia de las celdas de combustible es mucho mayor que la eficiencia de los motores de combustión interna, las celdas de combustible son atractivas para aplicaciones del automóvil. Además, la eficiencia de las celdas de combustible es mayor que la eficiencia de las centrales convencionales, y por lo tanto las celdas de combustible pueden ser utilizados para generación de energía descentralizada. Sin embargo, nuevas tecnologías de conversión de energía tales como los vehículos eléctricos híbridos y plantas de energía de ciclo combinado, también tienen una alta eficiencia de conversión.
  - **Emisiones bajas o nulas:** Las celdas de combustible que operan en generar hidrógeno con cero emisiones, los residuos son sólo aire no utilizado y el agua. Esto puede ser atractivo no sólo para el transporte sino también para muchas aplicaciones de interior, así como submarinos. Sin embargo, el hidrógeno no es un combustible fácilmente disponible, y si una celda de combustible está equipada con un procesador de combustible para generar el hidrógeno, o si el metanol se utiliza en lugar de hidrógeno, algunas emisiones son generadas, entre ellas el dióxido de carbono. En general, estas emisiones son inferiores comparables con las tecnologías de conversión de energía convencionales.
  - **Emisión de la seguridad nacional:** Las celdas de combustible utilizan hidrógeno como combustible. Aunque el hidrógeno es un combustible fácilmente disponible que puede ser producido a partir de fuentes autóctonas, ya sea por la electrólisis del agua o por la reforma de los hidrocarburos. El uso de fuentes autóctonas (energías renovables, nuclear, biomasa, carbón o gas natural) para generar el hidrógeno puede reducir significativamente la dependencia del petróleo extranjero, lo que tendría un impacto en la seguridad nacional. Sin embargo, el uso generalizado del hidrógeno requeriría establecer una infraestructura de hidrógeno o la llamada economía del hidrógeno.
-

- Simplicidad y bajo costo: Las celdas de combustible son extremadamente simples. Están hechas de capas de componentes repetitivas, y no tienen partes móviles. Debido a esto, tienen el potencial para ser producida en masa a un coste comparable a la de tecnologías de conversión de energía existentes o incluso menor. Hasta la fecha, las celdas de combustible son todavía muy caras, tanto para la generación de energía estacionaria o automotriz, principalmente por el uso de materiales costosos, como fluoropolímeros sulfonados utilizado como membrana de intercambio de protones, y los metales nobles como el platino o rutenio, utilizado como catalizadores. Las técnicas de producción masiva aún deben ser desarrolladas para la fabricación.

#### 4.5. Aplicaciones de las celdas de combustible

Debido a sus propiedades atractivas, las celdas de combustible ya se han desarrollado y demostrado en las siguientes aplicaciones:

- Automóviles.
  - Scooters y bicicletas.
  - Carros de golf.
  - Vehículos utilitarios.
  - Generación de energía distribuida.
  - De alimentación de reserva.
  - Eléctricas portátiles.
  - Viajes al Espacio.
  - Aviones.
  - Locomotoras.
  - Barcos.
  - Submarinos.
-

## 4.6. Termodinámica y química básica de las celdas de combustible

Una celda de combustible es un convertidor de energía electroquímica que convierte la energía química del combustible, generalmente hidrógeno, directamente en energía eléctrica. Como tal, debe obedecer las leyes de la termodinámica.

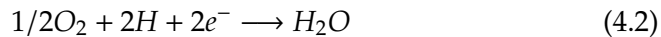
### 4.6.1. Reacciones Básicas

Las reacciones electroquímicas en celdas de combustible suceden simultáneamente en ambos lados de la membrana, el ánodo y el cátodo. Las reacciones básicas de las celdas de combustible son:

En el Ánodo



En el Cátodo



La reacción completa



Estas reacciones pueden tener varios pasos intermedios, y puede haber algunas reacciones secundarias (no deseadas), pero por ahora estas reacciones describen con precisión los principales procesos en una celda de combustible.

### 4.6.2. Trabajo Eléctrico Teórico

El valor calorífico de hidrógeno se utiliza como una medida del aporte de energía en una celda de combustible. Esta es la cantidad máxima de energía (térmica) que se puede extraer de hidrógeno.

Sin embargo toda la entrada de energía no puede ser convertida en electricidad. En cada reacción química algo de entropía es producida, y por eso, una parte del valor calorífico del hidrógeno no puede convertirse en trabajo eléctrico útil. La porción de la entalpía de reacción (o valor calorífico del hidrógeno) que puede ser convertida en electricidad en una celda de combustible corresponde a la energía libre de Gibbs y está dada por la siguiente ecuación.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.4)$$

---

	$h_f(\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1})$	$s_f(\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1})$
Hidrógeno	0	0.13066
Oxígeno	0	0.20517
Agua (líquida)	-286.02	0.06996
Agua (vapor)	-241.98	0.18884

Tabla 4.1: Entalpías y Entropías de Formación para Reactivos y Productos en Celdas de Combustibles.

En otras palabras, hay algunas pérdidas irreversibles en la conversión de la energía debido a la creación de la entropía,  $\Delta S$ . Del mismo modo, como la  $\Delta H$  de la reacción es la diferencia entre los calores de formación de productos y reactivos,  $\Delta S$  es la diferencia entre entropías de productos y reactivos.

$$\Delta S = (s_f)_{H_2O} - (s_f)_{H_2} - 1/2(s_f)_{O_2} \quad (4.5)$$

Los valores de la  $h_f$  y  $s_f$  para los reactivos y los productos de la reacción a presión atmosférica y 25 °C se muestran en la Tabla 4.1.

Por lo tanto, a 25 °C, de 286.02 kJ mol de energía disponible, 237.34 kJmol se puede convertir en energía eléctrica y los restantes 48.68 kJ mol se convierte en calor. A otras temperaturas estos valores son diferentes, como se muestra en la sección 4.6.5.

### 4.6.3. Potencial teórico de la celda de combustible

En general, la electricidad es un producto de carga y potencial.

$$W_{el} = qE \quad (4.6)$$

Donde:

$W_{el}$  = Trabajo Eléctrico (Joule mol<sup>-1</sup>)

$q$  = Carga (Coulombs mol<sup>-1</sup>)

$E$  = Potencial (Volts)

La carga total transferida en una reacción en una celda de combustible (4.1), (4.2), (4.3) por mol de  $H_2$  que se consume es igual a:

$$q = nN_{Avog}q_{el} \quad (4.7)$$

Donde:

$n$  = Número de electrones por molécula para el  $H_2 = 2$

$N_{Avg}$  = Número de moléculas por mol (Numero de Avogadro) =  $6.022 \times 10^{23}$

$q_{el}$  = Carga de 1 electrón =  $1.602 \times 10^{-19}$  Coulomb/electrón

El producto del número de Avogadro y la carga de 1 electrón es conocida la constante de Faraday:

$$F = 96,485 \text{ Coulombs/electrón-mol}$$

El trabajo Eléctrico es por lo tanto:

$$W_{el} = nFE \quad (4.8)$$

Como se mencionó anteriormente, la cantidad máxima de energía eléctrica generada, en una celda de combustible corresponde a la energía libre de Gibbs,  $\Delta G$ .

$$W_{el} = -\Delta G \quad (4.9)$$

El potencial teórico de una celda de combustible es entonces:

$$E = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (4.10)$$

Como  $\Delta G$ ,  $N$ , y  $F$  son conocidos, el potencial teórico de la celda de combustible de hidrógeno/oxígeno también puede calcularse:

$$E = \frac{237430(J * mol^{-1})}{2 * 96845(A * s * mol^{-1})} = 1.23 \text{Volts} \quad (4.11)$$

A  $25^\circ\text{C}$ , el potencial teórico de la celda de hidrógeno/oxígeno es 1.23 Volts.

#### 4.6.4. Eficiencia teórica de la celda

La eficiencia de cualquier dispositivo de conversión de energía se define como la relación de entre la energía producida y la energía suministrada. En caso de una celda de combustible, la energía útil es la energía eléctrica producida, y la energía de entrada es la entalpía de hidrógeno. Suponiendo que toda la energía libre de Gibbs se puede convertir en energía eléctrica, la máxima eficiencia posible (teórica) de una celda de combustible es:

$$Eff = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{237.34}{286.02} = 83 \% \quad (4.12)$$

Muy a menudo, el valor calórico inferior del hidrógeno se utiliza para expresar la eficiencia de celdas de combustible, no sólo porque da lugar a una mayor eficiencia, sino también para compararlo con el motor de combustión interna un competidor de la celda de combustible cuya eficiencia se ha expresado tradicionalmente de esa manera. Utilizando el valor calórico inferior del hidrógeno, la máxima eficiencia posible (teórica) de una celda de combustible es:

$$Eff = \frac{\Delta G}{\Delta H_{LHV}} = \frac{228.74}{241.98} = 94.5\% \quad (4.13)$$

El uso de el valor calórico inferior del hidrógeno, tanto en la celda de combustible y especialmente en el motor de combustión interna, se justifica por el vapor de agua que se producen en el proceso, por lo que la diferencia entre el valor calórico inferior y superior (el calor de la evaporación) no puede ser utilizado de todos modos. Aunque el uso de ambos valores calóricos en la expresión de la eficiencia de un dispositivo es adecuado (siempre que se especifica que el valor calórico se ha utilizado), el uso del poder calórico inferior puede ser confuso.

Tanto el  $\Delta G$  como  $\Delta H$  son divididos por  $nF$ , la eficiencia de la celda de combustible puede ser expresada como una relación de estos dos potenciales.

$$Eff = \frac{-\Delta G}{-\Delta H} = \frac{\frac{-\Delta G}{nF}}{\frac{-\Delta H}{nF}} = \frac{1.23}{1.482} = 0.83 \quad (4.14)$$

Donde:

$\frac{-\Delta G}{nF} = 1.23$  V es el potencial teórico

$\frac{-\Delta H}{nF} = 1.482$  V es el potencial correspondiente a el valor calórico superior del hidrógeno

La eficiencia de las celdas de combustible es siempre proporcional al potencial de la celda y puede ser calculado como una proporción del potencial de la celda y el potencial correspondiente 1.482 V para el valor calórico superior del hidrógeno y 1.254 V para el valor calórico inferior del hidrógeno.

#### 4.6.5. Efecto de la temperatura y presión

Tanto la temperatura como la presión tiene un efecto importante sobre el potencial de la celda en el equilibrio; en este trabajo se presenta la de-

pendencia de esta función sobre estos parámetros pero no el procedimiento para su deducción.

$$E_{T,P} = -\left(\frac{-\Delta H}{nF} - \frac{T\Delta S}{nF}\right) + \frac{RT}{nF} \ln\left[\frac{P_{H_2}P_{O_2}^{0.5}}{P_{H_2O}}\right] \quad (4.15)$$

Ignorando los cambios de  $\Delta H$  y  $\Delta S$  con la temperatura (que tiene un error muy pequeño para temperaturas debajo de 100 °C), esta ecuación se convierte en:

$$E_{T,P} = 1.482 - 0.000845T + 0.0000431T \ln(P_{H_2}P_{O_2}^{0.5}) \quad (4.16)$$

#### 4.7. Relación entre el Potencial de corriente y la ecuación de Butler-Volmer

La ecuación de la densidad de corriente es:

$$i = nF(k_{0,f}C_{Ox} \exp\left[\frac{-\alpha_{Rd}FE}{RT}\right] - k_{0,b}C_{Rd} \exp\left[\frac{\alpha_{Ox}FE}{RT}\right]) \quad (4.17)$$

En el equilibrio, el potencial es  $E_r$ , y la corriente neta es igual a cero, aunque la reacción procede en ambas direcciones simultáneamente. La velocidad al que estas reacciones ocurren en el equilibrio se llama la densidad de corriente de intercambio [26],[23]:

$$i_0 = nFk_{0,f}C_{Ox} \exp\left[\frac{-\alpha_{Rd}FE_r}{RT}\right] = nFk_{0,b}C_{Rd} \exp\left[\frac{\alpha_{Ox}FE_r}{RT}\right] \quad (4.18)$$

Al combinar las ecuaciones (4.17) y (4.18), se obtiene una relación entre la densidad de corriente y el potencial:

$$i = i_0 \left( \exp\left[\frac{-\alpha_{Rd}F(E - E_r)}{RT}\right] - \exp\left[\frac{\alpha_{Ox}F(E - E_r)}{RT}\right] \right) \quad (4.19)$$

Esto es conocida como la ecuación de Butler-Volmer, donde  $E_r$  es el potencial reversible o de equilibrio. Tenga en cuenta que el potencial reversible o de equilibrio en el ánodo de la celda de combustible es, por definición, 0 V. [20], y el potencial reversible en el cátodo es de 1.229 V (a 25 °C y presión atmosférica) y esto varía con la temperatura y la presión. La diferencia entre el potencial de electrodo y el potencial reversible es llamada sobrepotencial. Esta es la diferencia de potencial necesaria para generar corriente. La ecuación de Butler-Volmer (4.19) es válida para la reacción tanto en el ánodo y el cátodo en una celda de combustible.



$$i_a = i_{0,a} \left( \exp\left[\frac{-\alpha_{Rd,a} F(E_a - E_{r,a})}{RT}\right] - \exp\left[\frac{\alpha_{Ox,a} F(E_a - E_{r,a})}{RT}\right] \right) \quad (4.20)$$

$$i_c = i_{0,c} \left( \exp\left[\frac{-\alpha_{Rd,c} F(E_c - E_{r,c})}{RT}\right] - \exp\left[\frac{\alpha_{Ox,c} F(E_c - E_{r,c})}{RT}\right] \right) \quad (4.21)$$

El sobrepotencial en el ánodo es positivo ( $E_a > E_{r,a}$ ), que hace insignificante el primer término de la ecuación (4.20) en comparación con el segundo término, es decir, la corriente de oxidación es predominante y la ecuación puede reducirse a:

$$i_a = -i_{0,a} \exp\left[\frac{\alpha_{Ox,a} F(E_a - E_{r,a})}{RT}\right] \quad (4.22)$$

Tenga en cuenta que la corriente resultante tiene un signo negativo, lo que denota que los electrones salen del electrodo (reacción de oxidación). Del mismo modo, el sobrepotencial en el cátodo es negativo ( $E_c < E_{r,c}$ ), que hace mucho mayor el primer término de la ecuación (4.21) que el segundo, es decir, la corriente de reducción es predominante y la ecuación puede reducirse a:

$$i_c = i_{0,c} \exp\left[\frac{-\alpha_{Rd,c} F(E_c - E_{r,c})}{RT}\right] \quad (4.23)$$

Los coeficientes de transferencia ( $\alpha$ ) en las ecuaciones anteriores para las celdas de hidrógeno/oxígeno que utilizan un catalizador de Pt tiene un valor aproximado de 1. Algunos autores optan por agregar un parámetro  $n$  en las ecuaciones anteriores [26],[20] el cual indica el número de electrones implicados. Es evidente que en el lado del ánodo  $n = 2$ , y en el lado del cátodo,  $n = 4$ . En ese caso, es el producto de  $n\alpha$  que tiene un valor aproximado de 1. Larminie y Dicks [60] dan un valor de  $\alpha = 0.5$  para el ánodo (con dos electrones implicados) y  $\alpha = 0.1$  a  $0.5$  para el cátodo. Newman [70] especifica un rango de entre 0.2 y 2.

#### 4.7.1. La densidad de corriente de intercambio

La densidad de corriente de intercambio,  $i_0$ , en reacciones electroquímicas es análoga a la constante de velocidad en las reacciones químicas. A diferencia de las constantes de velocidad, la densidad de corriente de intercambio depende de la concentración.

## 4.8. Pérdidas de voltaje

Si una celda de combustible es alimentada con reactivos, pero el circuito eléctrico no está cerrado, no generará ninguna corriente, y uno esperaría que el potencial de celda fuera al menos cercana al potencial teórico para las condiciones dadas (temperatura, presión y concentración de los reactivos). Sin embargo, en la práctica este potencial, llamado potencial de circuito abierto, es significativamente menor que el potencial teórico, por lo general menos de 1 V. Esto sugiere que hay algunas pérdidas en la celda de combustible, incluso cuando no se genera una corriente externa. Cuando el circuito eléctrico está cerrado con una carga (por ejemplo, una resistencia), el potencial se espera que descienda aún más en función de la corriente que se generan, debido a las pérdidas inevitables. Existen diferentes tipos de pérdidas de voltaje en una celda de combustible causada por los siguientes factores:

- Cinética de las reacciones electroquímicas.
- Resistencia eléctricas e iónicas internas.
- Dificultades en obtener los reactivos a los sitios de reacción.
- Corrientes internas.
- Cruce (crossover) de los reactivos.

### 4.8.1. Pérdidas de Activación

Una diferencia de voltaje respecto al voltaje de equilibrio es necesaria para generar la reacción electroquímica, como se indica anteriormente (ecuación (4.19)). Esto se conoce como polarización de activación o pérdidas de activación, y se asocia con la lentitud cinética de los electrodos. Despejando de la ecuación (4.23).

$$\Delta V_{act,c} = E_{r,c} - E_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) \quad (4.24)$$

Obtenemos una ecuación similar para el lado del ánodo, despejando de ambas los respectivos potenciales podemos determinar el potencial neto de la celda.

$$E_{cell} = E_c - E_a = E_r - \Delta V_{act,c} - \Delta V_{act,a} \quad (4.25)$$

Sustituyendo las pérdidas de activación en ambos lados:

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) \quad (4.26)$$

#### 4.8.2. Pérdidas por corrientes y cruces internos

Aunque el electrolito, una membrana polimérica, es eléctricamente conductora y es prácticamente impermeable a los gases reactivos, algunas pequeñas cantidades de hidrógeno se difunde del ánodo al cátodo, y algunos electrones pueden encontrar también un "acceso directo" a través de las membranas. Debido a que cada molécula de hidrógeno contiene dos electrones, este cruce de reactivos y las llamadas corrientes internas son esencialmente equivalentes.

La corriente eléctrica total es la suma de la corriente externa y las pérdidas de corriente debido al cruce de reactivos y a las corrientes internas.

$$i = i_{ext} + i_{loss} \quad (4.27)$$

Si esta densidad de corriente es usada en la ecuación anteriormente obtenida que aproxima el potencial de celda (ecuación (4.26)), llegamos a la siguiente ecuación:

$$E_{cell} = E_r - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i_{ext} + i_{loss}}{i_{0,c}}\right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln\left(\frac{i_{ext} + i_{loss}}{i_{0,a}}\right) \quad (4.28)$$

#### 4.8.3. Pérdidas Óhmicas

Las pérdidas óhmicas se producen debido a la resistencia a el flujo de iones en el electrolito y la resistencia al flujo de electrones a través de los componentes eléctricamente conductivos de la celda de combustible. Estas pérdidas pueden ser expresadas por la ley de Ohm.

$$\Delta V_{ohm} = iR_i \quad (4.29)$$

Donde:

$i$  = Densidad de corriente

$R_i$  = Resistencia interna total de la celda (incluye resistencia iónica, eléctrica y de contacto)

$$R_i = R_{i,i} + R_{i,e} + R_{i,c} \quad (4.30)$$

Las resistencias eléctricas son casi despreciables, siempre que se use grafito o grafito/polímero como colectores de corriente. Las resistencias iónicas y de contacto son aproximadamente del mismo orden de magnitud. Los valores típicos de  $R_i$  son entre 0.1 y 0.2.

#### 4.8.4. Pérdidas por Concentración

Las pérdidas por concentración se producen cuando un reactivo es consumido rápidamente en el electrodo por la reacción electroquímica de manera que se establecen los gradientes de concentración. Este gradiente de concentración puede originarse por una lenta difusión del gas en los poros del electrodo, la disolución de los reactivos y productos dentro y fuera del electrolito, o la difusión de los reactivos y productos a través del electrolito hacia y desde el sitio de reacción. Hemos visto que el potencial de la reacción electroquímica cambia con la presión parcial de los reactivos, y esta relación está dada por la ecuación de Nernst:

$$\Delta V = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{C_B}{C_S}\right) \quad (4.31)$$

Donde:

$C_B$  = Concentración inicial (bulk) del reactivo

$C_S$  = Concentración del reactivo en la superficie del catalizador

De acuerdo con la ley de Fick, el flujo de los reactivos es proporcional al gradiente de concentración:

$$N = \frac{D(C_B - C_S)}{\delta} A \quad (4.32)$$

Donde:

$N$  = Flux de los reactivos

$D$  = Coeficiente de difusión de las especies reaccionantes

$A$  = Área activa del electrodo

$\delta$  = Distancia de difusión

En el estado estacionario, la velocidad a la que las especies reactivas se consumen en la reacción electroquímica es igual al flujo de difusión:

$$N = \frac{I}{nF} \quad (4.33)$$

Combinando las ecuaciones (4.32) y (4.33), se obtiene la siguiente relación:

$$i = \frac{nFD(C_B - C_S)}{\delta} \quad (4.34)$$

La concentración de reactivo en la superficie del catalizador por lo tanto depende de la densidad de corriente, mientras mayor es la densidad de corriente, menor es la concentración en la superficie. La concentración en la superficie llega a cero, cuando la velocidad de consumo excede la velocidad de difusión, es decir; el reactivo se consume más rápidamente de lo que puede llegar a la superficie. La densidad de corriente en la que esto ocurre se llama densidad de corriente límite. Una celda de combustible no puede producir más la corriente límite, porque no hay reactivos en la superficie del catalizador. Por lo tanto, para  $C_S = 0$ ,  $i = i_L$ , y la densidad de corriente límite es entonces:

$$i_L = \frac{nFDC_B}{\delta} \quad (4.35)$$

Combinando las ecuaciones (4.31), (4.34) y (4.35) una relación para las pérdidas de voltaje debido a la polarización por concentración es;

$$\Delta V_{conc} = \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) \quad (4.36)$$

Sin embargo, debido a las condiciones no uniforme sobre el área de electrodos porosos, la corriente límite casi nunca se alcanza en la práctica. Para experimentar una fuerte caída de potencial de la celda debido a la densidad de corriente límite, la densidad de corriente tendría que ser uniforme sobre toda la superficie del electrodo, que es casi nunca el caso. Habrá algunas áreas que podrían llegar a la densidad de corriente límite antes que otras áreas. La densidad de corriente límite puede ser experimentada tanto en el cátodo o ánodo

## 4.9. Curva de polarización

Una curva de polarización es la más importante característica de una celda y su desempeño. Tomando en cuenta todas las pérdidas anteriormente mencionadas el voltaje de la celda es por lo tanto:

$$V_{cell} = E_r - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_a - (\Delta V_{act} + \Delta V_{conc})_c - \Delta V_{ohm} \quad (4.37)$$

Sustituyendo las ecuaciones (4.24), (4.29) y (4.36) en la ecuación (4.37), una relación entre la densidad de corriente y el potencial de la celda es la llamada curva de polarización, la cual se obtiene de la siguiente ecuación:

$$E_{cell} = E_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,c}}\right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln\left(\frac{i}{i_{0,a}}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{L,c}}{i_{L,c} - i}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{L,a}}{i_{L,a} - i}\right) - iR_i \quad (4.38)$$

Además, si se tiene en cuenta la ecuación (4.28), lo que representaría el cruce de hidrógeno y las pérdidas internas además de la ecuación (4.30), una aproximación bastante exacta de la curva de polarización de la celda de combustible puede obtenerse mediante la siguiente ecuación.

$$E_{cell} = E_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln\left(\frac{i_{ext} + i_{loss}}{i_{0,c}}\right) - \frac{RT}{\alpha_a F} \ln\left(\frac{i_{ext} + i_{loss}}{i_{0,a}}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{L,c}}{i_{L,c} - i_{ext} + i_{loss}}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_{L,a}}{i_{L,a} - i_{ext} + i_{loss}}\right) - (i_{ext} + i_{loss})R_{i,i} - i_{ext}(R_{i,e} + R_{i,c}) \quad (4.39)$$

Comúnmente se utiliza una versión mas corta para el análisis de los resultados.

$$E_{cell} = E_{r,T,P} - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{i + i_{loss}}{i_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - i}\right) - iR_i \quad (4.40)$$

# Diseño y simulación de una biorefinería para la producción de los monómeros de nylon 6,6

---

El furfural es el punto de inicio para la producción de Nylon 6,6. El Nylon 6,6 es formado con hexametildiamina y ácido adípico, dándole al nylon un total de 12 carbonos, de ahí su nombre, tanto la hexametildiamina como el ácido adípico pueden ser obtenidos del adiponitrilo. El adiponitrilo es producido por descarbonilación de furfural a furano, seguido de una hidrogenación y un tratamiento posterior con ácido clorhídrico y finalmente con cianuro de sodio. El objetivo de esta primera parte del trabajo es la simulación de la producción de los monómeros de nylon 6,6 a partir de residuos lignocelulósicos. El proceso de simulación es llevado a cabo por medio del uso del simulador Aspen Plus.

## 5.1. Fundamentos

La biomasa lignocelulósica está constituida principalmente de celulosa (38 % a 50 %), hemicelulosa (15 % a 30 %) y lignina (15 % a 30 %), por lo tanto el uso efectivo de cada componente es muy importante para la economía del proceso. Muchas formas de la biomasa lignocelulósica a través de residuos agrícolas y forestales son sobreproducidos y pueden ser reutilizables. En las rutas fermentativas para la utilización de la biomasa lignocelulósica, los polisacáridos altamente recalcitrantes de la pared celular de las plantas deben ser depolimerizados en sus constituyentes monosacáridos, principalmente glucosa y xilosa.

La hemicelulosa es rápidamente hidrolizada principalmente en xilosa y arabinosa con pequeñas cantidades de glucosa, galactosa y manosa. La

xilosa producida de la hidrólisis de la hemicelulosa puede ser utilizada para la producción de furfural a través de la hidrólisis ácida. Debido al bajo precio en el mercado del ácido sulfúrico diluido, este ácido es el más frecuentemente usado en las plantas industriales para las tecnologías basadas en conversión ácida. La biomasa es impregnada con una solución de ácido sulfúrico diluido y tratada con vapor a altas temperaturas, la celulosa es rápidamente hidrolizada a glucosa y el xilano por su parte es rápidamente convertido a furfural y alquitranes.

El nylon 6,6 tiene un punto de ebullición de 256 °C, el cual es alto para una fibra sintética, esta característica lo hace más resistente al calor y la fricción, es menos susceptible al descoloramiento de la luz solar y el ozono. El nylon 6,6 es usado frecuentemente de manera comercial en oficinas, aeropuertos y otros lugares con alto uso y desgaste, debido a su alto costo no ha alcanzado la aplicabilidad de otros materiales tales como el polietileno o poliestireno, que tienen un precio tres veces menor que el nylon.

## **5.2. Aspectos importantes para el diseño y simulación en Aspen**

Existen varios programas de simulación usados en la industria dependiendo del campo, la aplicación y los productos deseados en la simulación. El paquete computacional llamado Aspen Plus, es un simulador comercial utilizado comúnmente en la industria química para simular una amplia gama de procesos como son la producción de petróleo y gas natural, la refinación, el procesamiento de químicos, estudios ambientales y la generación de energía por nombrar algunos.

Entre las ventajas que Aspen Plus ofrece al usuario podemos mencionar que permite elegir el tipo de plantillas (templates) a utilizar, además que proporciona una serie de diferentes equipos para elegir el más adecuado para el proceso no solo en cuanto a su funcionamiento sino también dependiendo de los datos con los que se cuente para la simulación. Estos tipos de equipos son conocidos como SHORTCUT ó equipos no rigurosos, en los cuales el usuario puede utilizarlos cuando el número de parámetros con los que cuenta no son muy abundantes, y posteriormente trasladarse a un método riguroso con los parámetros obtenidos del shortcut. A continuación se enlistan los equipos utilizados durante la simulación y se da una breve descripción de sus características.

- Crusher block: El crusher puede ser utilizado para la reducción de
-



partículas sólidas, este equipo puede modelar operaciones continuas secas o húmedas de los siguientes equipos: Trituradoras de mandíbula giratorio, trituradoras de rodillo simple, trituradoras de rodillos múltiples, molinos de impacto. Este dispositivo asume que la alimentación es homogénea, el proceso de reducción crea partículas con la misma composición a la alimentación. El Crusher puede calcular el poder requerido para el proceso y la distribución del tamaño de las partículas de la corriente de salida.

- RBatch block : Este es un modelo riguroso en el cual se puede especificar un reactor batch o un semibatch, en el cual las cinéticas de las reacciones químicas y los valores estequiométricos son necesarios para la simulación. También se debe especificar el tiempo del proceso además de otros parámetros importantes.
  - RYield block : Este reactor es del tipo shortcut donde no se necesitan muchos parámetros para su simulación, comúnmente se utiliza cuando se desconoce la estequiometría y la cinética de las reacciones pero se conocen los rendimientos de los componentes, o pueden calcularse a partir de una subrutina en Fortran.
  - REquil block : Al igual que el reactor anterior este no es un modelo riguroso, se utiliza cuando se tiene múltiples fases en equilibrio y estas alcanzan el equilibrio químico además que las reacciones estequiométricas deben ser conocidas.
  - Cfuge block : Cfuge simula una centrifuga para la separación de sólidos en líquidos por medio de la fuerza centrifuga de una cesta rotativa. Cfuge asume que la eficiencia de la separación de los sólidos es igual a 1; así que la corriente de salida no contiene sólidos residuales.
  - DSTWE block: DSTWU es un método no riguroso con una sola alimentación y dos productos de la destilación, puede utilizarse con un condensador parcial o total. DSTWU asume un exceso de líquido permanente y volatilidades relativas constantes. Este equipo utiliza la ecuación de Winn para estimar el número mínimo de etapas; la ecuación de Underwood para calcular la relación de reflujo mínimo y la ecuación de Gilliland para deducir la relación de reflujo requerida para un número especificado de etapas o en caso contrario el número de etapas requeridas para una relación de reflujo específica.
-

- RadFrac block: RadFrac es un modelo riguroso para la simulación de todos los tipos de operaciones de fraccionamiento multietapas de vapor-liquido. Estas operaciones incluyen: destilaciones ordinarias, destilaciones extractivas y azeotrópicas, procesos de absorción. Puede manejar reacciones en equilibrio químico, reacciones con cinéticas conocidas y reacciones electrolíticas; al igual que sistemas de dos y tres fases.
- Flash2 block : este no es un modelo riguroso, se puede utilizar para simular una destilación flash, evaporadores o separaciones de una sola etapa. Este modelo tiene la opción para simular procesos de 2 y tres fases, todas las fases están en equilibrio térmico.
- Decanter block: este equipo simula decantadores y otros equipos de separación de una o dos fases siempre que no sea vapor una de ellas.
- Fsplit block: Fsplit tiene la capacidad de separar una corriente en 2 o más corrientes según las necesarias por el usuario, especificando la fracción de separación. Todas las corrientes en la salida tendrán la misma composición y condiciones que la corriente de entrada.
- Mixer block: Utilizado para combinar múltiples corrientes (de materiales, de calor y trabajo) en una sola. Al mezclar flujos de materiales, se puede especificar la presión de salida o la caída de presión.

### **5.3. Descripción técnica del proceso**

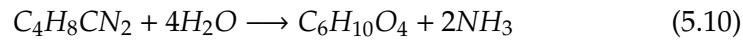
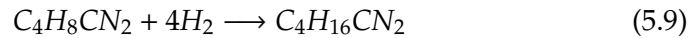
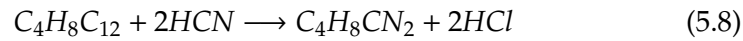
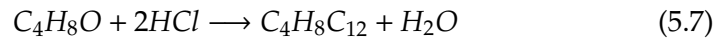
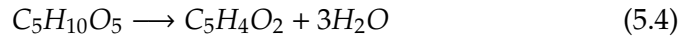
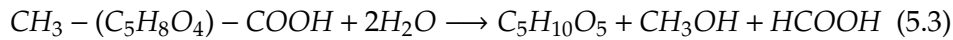
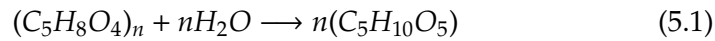
La corriente de alimentación principal a base de residuos celulósicos es secada, cortada y tamizada para la selección de partículas con una dimensión de 3 a 10 mm. antes de la mezcla con ácido sulfúrico. El material pre-tratado es cargado a los reactores de acero. Los líquidos salientes de la etapa de hidrólisis contienen todo el furfural generado en el paso de la reacción, este es filtrado para la remover los sólidos presentes. La solución de furfural es entonces alimentada a una columna de destilación azeotrópica.

El condensado es metanol puro y los fondos son continuamente alimentados a otra columna de destilación para separarla en 2 fracciones, la fase ligera que es furfural y la fase pesada que es ácido acético, ambas con un alto porcentaje de agua. La mezcla de ácido acético agua puede ser separada en una columna de destilación, la mezcla de furfural-agua puede ser separada más eficazmente en un decantador. El furfural es descarbonilado a furano y después de eso, el subproducto CO es removido en una torre. El furfural sin

---

reaccionar es recirculado y el furano separado es alimentado a un reactor hidrogenizador para producir Tetrahidrofurano (THF) [84]. Posteriormente a esto el ácido clorhídrico (HCl) es agregado en exceso para la síntesis de 1,4-diclorobutano y después ambos son separados en una columna flash. La parte líquida de la columna flash es 1,4-diclorobutano casi puro y subsecuentemente reacciona con cianuro de hidrógeno (HCN) dentro de un reactor, la fase vapor es ácido clorhídrico y la fase líquida adiponitrilo. El adiponitrilo producido es separado en 2 corrientes, la primera es enviada a un reactor hidrogenizador [39] y la segunda a un reactor hidratador. El ácido adípico y la hexametildiamina son recolectados en tanques de almacenamiento.

Las principales reacciones de la biomasa lignocelulósica para la producción de los monómeros de nylon consideradas en el proceso son las siguientes:



#### 5.4. Diagrama de flujo y consideraciones de la simulación

Por medio de Aspen Plus, el sistema entero puede ser considerado como la combinación de tres subsistemas, por ejemplo; el subsistema de hidrólisis acida, el subsistema de recuperación de furfural y el subsistema para la producción de los monómeros.

Se hacen las siguientes suposiciones para la simulación del proceso en Aspen Plus:

- Todos los reactores operan en estado estable, y las reacciones alcanzan el equilibrio químico.
- Las cenizas y las hexosas en la biomasa lignocelulósica así como las partículas del catalizador son inertes y no participan en ninguna reacción química.
- Los grupos de acetilos y ácidos urónicos son fijados en 4% y 5% respectivamente.
- Los productos líquidos de la hidrólisis de la biomasa son: furfural, metanol y ácido acético, alquitranes no son tomados en cuenta en la simulación.
- Las pérdidas de presión en los reactores no son tomadas en cuenta.
- La caída de presión en la torre de refinamiento de CO no es tomada en cuenta en la simulación. La caída de presión en la mayoría de las columnas es insignificante debido a que las presiones son pequeñas.
- La temperatura de las partículas lignocelulósicas son uniformes y no existe un gradiente de temperatura en ellas.

#### **5.4.1. Hidrólisis ácida**

La simulación del procesos de la hidrólisis de la biomasa se muestra en a Figura 5.1. El reactor donde tiene lugar la hidrólisis acida de la biomasa corresponde a un RBatch block de Aspen Plus; su función es descomponer la biomasa lignocelulósica en sus componentes simples y posteriormente en los productos principales, como furfural, ácido acético y metanol. Los parámetros cinéticos utilizados son obtenidos de la investigación de Gámez y col.[44]. La fase líquida es alimentada a un Cfuge block para remover las partículas sólidas y después es enviada a un evaporador para separar el exceso de agua y el catalizador. Todas las simulaciones son desarrolladas utilizando una relación agua/sólidos de 10 gr de agua/gr de materia prima en base seca [98],[15].

#### **5.4.2. Recuperación de Furfural**

La fase líquida (corriente A1) contiene furfural, agua, metanol y ácido acético, estos son separados en un RadFrac block, este es un modelo riguroso de una columna de destilación, para esto primeramente utilizamos

---

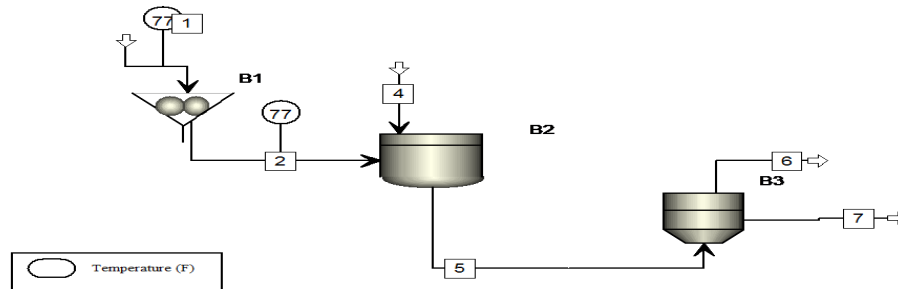


Figura 5.1: Simulación del subsistema de Hidrólisis ácida

un método corto de una columna de destilación, en la cual solo es necesario especificar la presión para obtener diferentes parámetros los cuales son necesario para reemplazarla con el modelo RadFrac. La fase ligera es metanol (corriente #2) el cual es condensado y almacenado en tanques, la fase pesada contiene furfural (corriente #3), ácido acético y agua, esta es alimentada a la siguiente columna RadFrac. El fondo es ácido acético diluido (corriente #5), la mezcla de furfural-agua en la parte superior (corriente #4) es enviada a un Decanter block para separar la fracción rica en agua y la fracción rica en furfural (corriente A7 y A6 respectivamente). La decantación es llevada a cabo bajo condiciones que ofrezcan la mejor separación, la fase rica en agua es recirculada a la columna previa y la fase rica en furfural es sometida al proceso de descarbonilación. La separación del ácido acético diluido puede ser simulada por medio de una columna RadFrac de igual manera que las columnas anteriores. El flujo de proceso para el subsistema es mostrado en la Figura 5.2.

### 5.4.3. Producción de los monómeros

El furfural recuperado es sometido a la descarbonilación para la producción de furano; el proceso puede ser simulado en un Ryield Block de Aspen Plus, los parámetros necesarios son tomados de la referencia [80]. Los productos y el furfural sin reaccionar (corriente #6) son alimentados a una columna RadFrac. Esta columna es simulada para proveer tres corrientes, la fase vapor CO (corriente #7), el furano como condensado (corriente #8) y el furfural sin reaccionar como fondo es recirculado a el reactor (corriente #9).

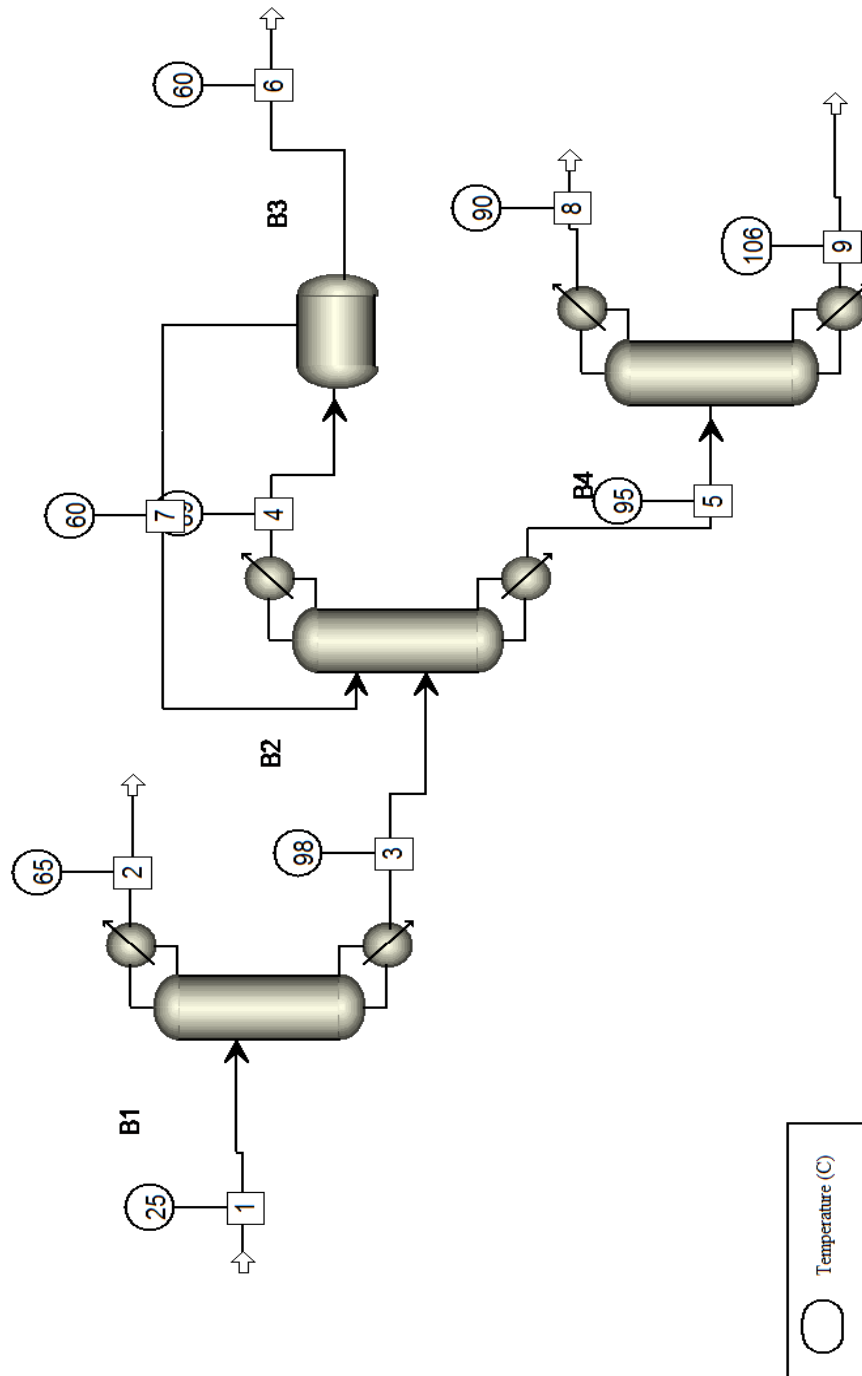


Figura 5.2: Simulación del subsistema de Recuperación del Furfural

El furano condensado es enviado a un REquil block para el procesos de hidrogenación, la reacción alcanza el 99 % de conversión y produce solo una fase vapor (corriente #10). La fase vapor es una mezcla de THF-hidrógeno y es alimentado a un Flas2 block de Aspen Plus; el THF es recuperado por los fondos (corriente #35). La síntesis de 1,4-diclorobutano a partir de THF es simulada en un REquil block y se producen 2 fases, ambas son una mezcla de diclorobutano-ácido clorhídrico diluido. Casi todo el 1,4-diclorobutano en la fase vapor (corriente #17) es separado dentro de una columna Flash, y después es enviada (corriente #40) a la misma columna RadFrac de la mezcla en fase líquida de diclorobutano-ácido clorhídrico (corriente #18) para una separación final. La fracción ligera es HCl diluido (corriente #19) y la fracción pesada es 1,4-diclorobutano casi puro (corriente #20).

El siguiente block es un REquil para la producción de adiponitrilo, el HCN (corriente #24) es agregado al 1,4-diclorobutano, la conversión es alta y todo el subproducto (HCl) es separado en el reactor (corriente #22). El adiponitrilo (corriente #23) es enviado un block separador, la fracción de separación es de 0.5 y ambas corrientes (#25 y #26) son alimentadas a diferentes REquil blocks. El hidrógeno y el agua son alimentados en exceso (corrientes #29 y #30 respectivamente), el subproducto NH<sub>3</sub> y el exceso son separados como vapor en el reactor. El diagrama de flujo se esta parte del proceso se muestra en la Figura 5.3.

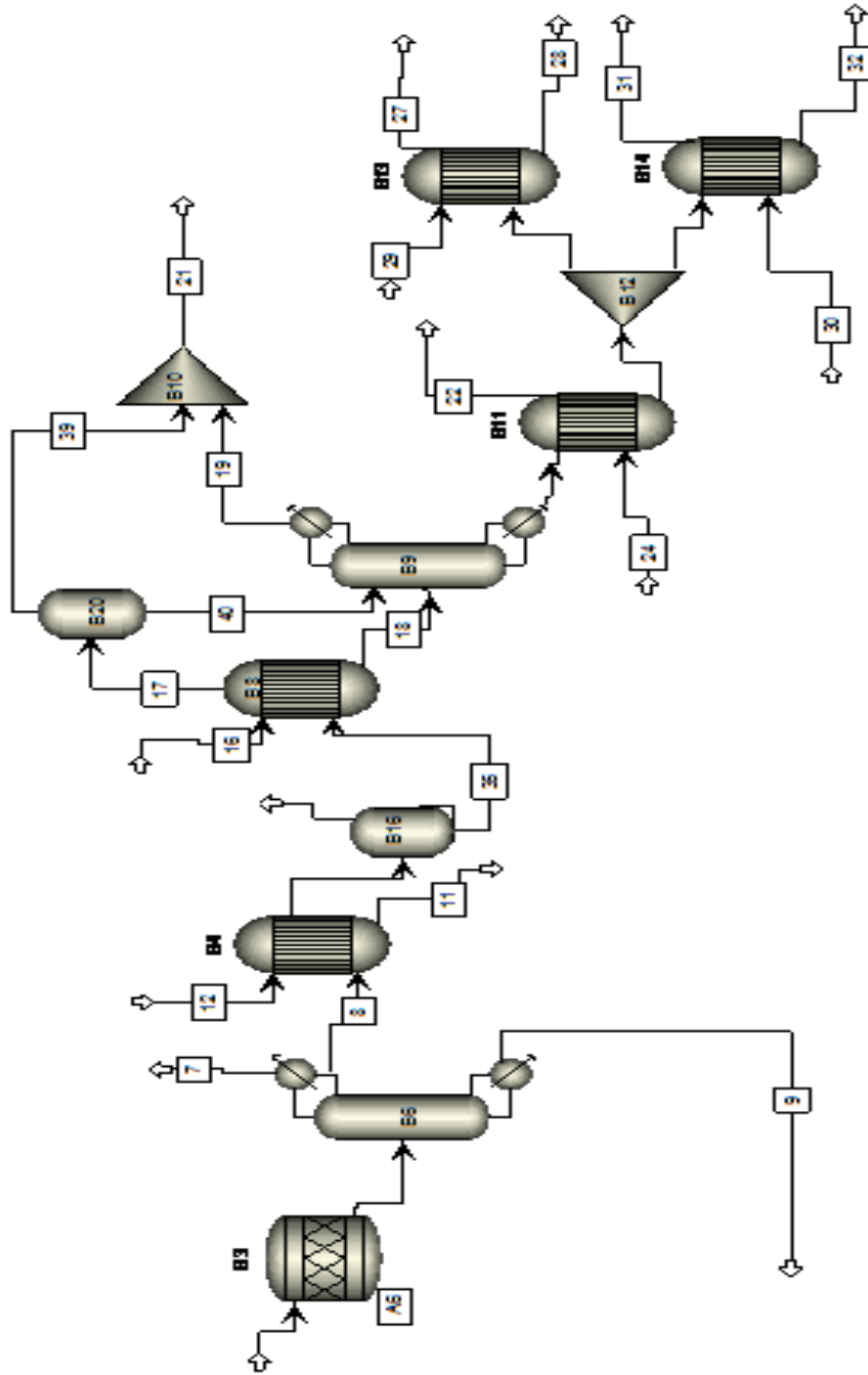


Figura 5.3: Simulación del subsistema para la Producción de los Monómeros



# Simulación de la celda PEM

---

Para el desarrollo de esta parte del proyecto se trabajó en colaboración con el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ). Se utilizó algunos de sus datos experimentales para obtener algunos parámetros necesarios y de esta manera llevar a cabo la simulación de la celda mediante el desarrollo de un programa en el lenguaje MATLAB. Los objetivos principales eran la simulación de la celda PEM para reproducir (comparar) sus resultados experimentales respecto a la densidad de corriente en el sistema, el perfil de velocidad de los reactivos en los canales y el perfil de concentración para el  $H_2$ , el  $O_2$  y el  $H_2O$  en el ánodo y el cátodo respectivamente.

Las celdas PEM constan de partes específicas como ya se explicó anteriormente, todas con funciones igualmente importantes en el desarrollo de un buen funcionamiento. Este trabajo se enfoca primordialmente en los procesos suscitados en la capa de catalizador y en las placas de flujo ya que en estas partes tienen lugar los objetivos deseados. En las consideraciones tomadas están las siguientes, la celda opera en estado estable, el sistema entero es tomado a temperatura constante, los gases son asumidos como ideales y perfectamente mezclados.

## 6.1. Capa del catalizador

La capa del catalizador es muy delgada comparada con los otros componentes en la PEMFC, las reacciones electroquímicas ocurren en esta región produciendo energía y productos, por lo cual identificando las ecuaciones precisas se puede simular los perfiles de concentración y la densidad de corriente. La velocidad de la reacción electroquímica está dada por la ecuación de Butler-Volmer (4.19). La transferencia de masa es modelada por medio de la conservación de las especies y la ley de difusión de Fick. Las ecuaciones

que rigen este proceso puede expresarse como [89]:

$$\frac{di}{dx} = -ai_0 \left( \frac{C_{O_2}}{C_{O_2ref}} \right) \exp\left[ \frac{-\alpha_c F n_c}{RT} \right] \quad (6.1)$$

Donde:

$i_0$  = Densidad de corriente de intercambio.

$a$  = Área de la superficie reactiva del catalizador por unidad de volumen.

$C_{O_2}$  = Concentración del oxígeno.

$n_c$  = Sobrepotencial en el cátodo.

Del balance de materia basado en la teoría poro-electrodo se tiene:

$$\frac{dN_i}{dx} = -\frac{S_i}{nF} \frac{di}{dx} \quad (6.2)$$

Donde:

$N_i$  = Flujo superficial de la especie  $i$ .

$S_i$  = Coeficiente estequiométrico para la especie  $i$ .

El lado derecho de la ecuación anterior es el término fuente para las ecuaciones de conservación de las especies como se muestra:

$$D_{H_2}^{eff} \frac{d^2 C_{H_2}}{dx^2} = v \frac{dC_{H_2}}{dx} + \frac{di}{dx} \left( \frac{S_{H_2}}{nF} \right) \quad (6.3)$$

$$D_{O_2}^{eff} \frac{d^2 C_{O_2}}{dx^2} = v \frac{dC_{O_2}}{dx} + \frac{di}{dx} \left( \frac{S_{O_2}}{nF} \right) \quad (6.4)$$

$$D_{H_2O}^{eff} \frac{d^2 C_{H_2O}}{dx^2} = v \frac{dC_{H_2O}}{dx} + \frac{di}{dx} \left( \frac{S_{H_2O}}{nF} \right) \quad (6.5)$$

Resolviendo adecuadamente las ecuaciones anteriores se puede obtener los perfiles de concentración y densidad de corriente, sin embargo primero se debe de calcular los coeficientes de difusión efectiva y la velocidad de los reactivos. Se utilizó la correlación binaria de Fuller debido a que se consideró la más apropiada para las propiedades de la mezcla gaseosa, sin embargo en el lado del cátodo se encuentra presente una mezcla terciaria (oxígeno, nitrógeno, agua) por lo cual es necesario primero obtener los coeficientes de difusión binarios y posteriormente generar una matriz para finalmente conseguir un coeficiente de difusión del componente de interés en los otros dos componentes [90]. El script del programa se muestra a

continuación.

```

function [fx] = modcelda(time,states)
=====
i = states(1);
No2 = states(2);
z = states(3);
dzx = states(4);
w = states(5);
dwx = states(6);
h = states(7);
dhx = states(8);
=====
a = 10000000; 1/m
joref = .00000106; A/m2
Co2ref = .1447; Fracción peso
alfa = 0.5; Hasta 0.1 del lado del cátodo
F = 96485; C/mol
R = 8.314; J/mol*K
Eo = 1.1613; V
E = .2613; V
nc = Eo - E;
T = 353 ;K
So2= 1; Coeficiente estequiométrico de la especie i
no2= 4; Número de electrones envueltos
=====
TRANSFER CURRENT DENSITY di/dx
=====
didx= -a*joref*(states(3)/Co2ref)*exp(-(alfa*F*nc)/(R*T));
=====
FLUJO DE CONSUMO DE OXIGENO
=====
dNo2dx = - (So2/(no2*F))*didx;
=====
Valores fijos en el lado del cátodo
=====
epsilon = 0.5; Porosidad
tao = 1.5; Tortuosidad
v =50; cm3/s
=====

```

---

Ecuación para determinar la variación de Co2 en x

=====

do2 = 3.3124e-005; Difusión de o2 en la mezcla  
deffo2 = do2\*epsilon^tao; Effective binary diffusion

-----

zx = 0.1447; Primera derivada de z  
dzdx = zx;  
dzxdx =(v\*zx + didx\*(So2/no2\*F))/deffo2;

=====

Ecuación para determinar la variación de Ch2o en x

=====

Sh2o= 2; Coeficiente estequiométrico de la especie i  
nh2o= 4; Número de electrones envueltos  
dh2o= 3.3124e-005; Difusión de h2o en la mezcla  
deffh2o = dh2o\*epsilon^tao;

-----

wx = 0.3789; Primera derivada de w  
dwdx = wx;  
dwx dx =(v\*w x + didx\*(Sh2o/nh2o\*F))/deffh2o;

=====

Ecuación para determinar la variación de Ch2 en x

=====

Sh2= 2; Coeficiente estequiométrico de la especie i  
nh2= 4; Número de electrones envueltos  
vc = 50;cm3/s

-----

dh2h2o= 1.2225e-004; Difusión de h2 en agua  
deffh2= dh2h2o\*epsilon^tao;

-----

hx = 0.63; Primera derivada de h  
dhdx = hx;  
dhx dx =(vc\*h x + didx\*(Sh2/nh2\*F))/deffh2;

=====

fx = [didx dNo2dx dzdx dzxdx dwdx dwx dx dhdx dhx dx];  
fx = fx';

=====

## 6.2. Placas de flujo

El CIDETEQ concentra sus esfuerzos en el diseño de las placas de flujo, debido a que consideran que esto es el punto de partida para el buen desempeño del funcionamiento de la celda, la distribución apropiada de los reactivos conlleva a una gama de diseños diferentes de placas de flujo, sin embargo no evaluaremos esa posibilidad. Se simuló el perfil de velocidad de los flujos en una dimensión dentro del canal de la placa de tipo serpentín para obtener la caída de presión en los canales y de esta manera predecir y entender algunos problemas que puedan presentarse en la celda, para esto se partió de la ecuación de Navier Stokes y la ecuación de continuidad para  $\rho$  y  $\mu$  constantes [45]:

$$\rho\left(\frac{\partial v_x}{\partial t} + v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_y \frac{\partial v_x}{\partial y} + v_z \frac{\partial v_x}{\partial z}\right) = \mu\left[\frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 v_x}{\partial z^2}\right] - \frac{\partial P}{\partial x} + \rho g_x \quad (6.6)$$

$$\left(\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{\partial v_y}{\partial y} + \frac{\partial v_z}{\partial z}\right) = 0 \quad (6.7)$$

Tomando en consideración la forma de los canales se puede representar el proceso como un flujo entre placas horizontales, puesto que el flujo se da solo en  $x$ ,  $v_y$ ,  $v_z$  y  $\frac{\partial v_x}{\partial x}$  son cero. Simplificando términos de la ecuación (6.6), tomando en cuenta que el flujo es horizontal ( $\rho g_x = 0$ ):

$$\frac{\partial P}{\partial x} = \mu \frac{\partial^2 v_x}{\partial x^2} \quad (6.8)$$

La ecuación anterior se puede expresar como una diferencial común:

$$\frac{d^2 v_x}{dx^2} = \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx} \quad (6.9)$$

Integrándola con la condición  $\frac{dv_x}{dy} = 0$  cuando por simetría  $y = 0$ .

$$\frac{dv_x}{dy} = \left(\frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx}\right)y \quad (6.10)$$

Integrándola nuevamente ahora con  $v_x = 0$  cuando  $y = y_0$ .

$$v_x = \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx} (y^2 - y_0^2) \quad (6.11)$$

La velocidad máxima se obtiene con  $y = 0$

$$v_{max} = \frac{1}{\mu} \frac{dP}{dx} (-y_0^2) \quad (6.12)$$

Finalmente tomando en cuenta que la velocidad máxima es el doble de la velocidad media, se puede obtener una relación para la velocidad de flujo volumétrico conociendo el área de los canales.

$$Q = \frac{v_{max}}{2} \cdot A \quad (6.13)$$

El script es presentado a continuación:

```

=====
Q = .00005/60; Flujo volumétrico m3/s = 50cc/min
aa = 0.0003; Ancho del canal(m)
bb = 0.0003; Alto del canal(m)
A = aa*bb; Área
Vm = Q/A; Velocidad media o promedio m/s
Vmax = 2*Vm; Velocidad máxima m/s
=====
mu = 0.00002; Viscosidad (pa*s)
x1= 0; Punto inicial (m)
x2= 0.0067; Punto final (m)
y2 = 0.0003; Ancho del canal(m)
yo = y2/2; Distancia a el centro de las placas (m)
y = 0.00022-yo; Distancia en cierto punto respecto a y0 (m)
=====
P = (Vmax*(x2-x1))/((1/(2*mu))*(-yo^2))
-----
Vx = (1/(2*mu))*((P)/(x2-x1))*(y^2-yo^2)
=====
ymax=0.00015; Valor máximo en y
ymin=0; Valor mínimo en y
nodos=20; Numero de puntos a graficar
delta=(ymax-ymin)/(nodos-1);Incremento entre cada nodo
-----
yi(1)=ymin; Guarda el primer valor del vector
Vex(1)= (1/(2*mu))*((P)/(x2-x1))*((yi(1))^2-yo^2);
-----
for i=2:1:nodos;

```

```
yi(i)=yi(i-1)+delta; Genera los otros valores  
Vex(i)= (1/(2*mu))*((P)/(x2-x1))*((yi(i))^2-yo^2);  
end
```

---

```
plot(yi,Vex)  
title('Perfil de velocidad del reactivo en el canal')  
xlabel('Distancia (m)')  
ylabel('Velocidad (m/s)')
```

=====

---

# Resultados y Conclusiones

---

Para concluir, en este capítulo se incluye la interpretación de los resultados obtenidos en todo el proyecto, primeramente se presentan los resultados obtenidos en el diseño y simulación de una biorefinería de segunda generación para la producción de los monómeros de nylon 6.6, posteriormente se presentan los resultados obtenidos en la simulación del funcionamiento de la celda PEM y finalmente se da de forma general las conclusiones de este trabajo.

## 7.1. Producción de los monómeros de nylon 6.6

Para desarrollar el proceso de simulación referente a la producción de los monómeros de nylon 6,6 se usaron 3 tipos diferentes residuos lignocelulósicos provenientes del maíz como materia prima, esto en base a la vasta producción mundial de maíz existente.

### 7.1.1. Caso 1: Proceso Base

El tipo de biomasa lignocelulósica estudiada aquí es corn spathe (A), corn cob (B) y corn stover (C) [22]. El análisis aproximado de la composición de estos tipos de biomasa está dado en la Tabla 7.1.

El proceso descrito anteriormente en la sección 5.4 está basado en la materia prima de tipo A, el contenido de pentosas es ligeramente mayor comparado con las otras materias primas. En esta simulación debido a la ausencia de datos para los grupos de ácidos urónicos, se decidió agregar una cantidad similar de metanol respecto a el ácido acético formado durante la hidrólisis ácida, para de esta manera tener una diagrama más completo de acuerdo a los productos listados en algunos trabajos [102].



	Corn stover (Rastrojo de maíz)	Corn cob (Mazorca de maíz)	Corn spathe (Hoja de maíz)
Glucano	36.6	33.1	34.4
Xylano	17.5	19.9	22
Galactano	1.1	1.5	2.4
Arabinano	2.5	3.1	4.8
Manano	0.6	0.7	0.5
Lignina Klason	21	17.5	11.2
Humedad	5.3	4.8	5.7
Ceniza	5.5	5.3	3.2

Tabla 7.1: Composición de la biomasa lignocelulósica (en base seca, % en peso).

Furfural	194.897 kg/hr
Metanol	62.80 kg/hr
Ácido Acético	62.80 kg/hr
Ácido Adípico	137.3578 kg/hr
Hexametildiamina	109.0715 kg/hr
Agua	438.203 kg/hr

Tabla 7.2: Principales productos de la simulación del Proceso Base.

En la Tabla 7.2 se muestran los principales productos obtenidos, mientras que en las Figuras 7.2 - 7.5 se muestran los resultados de acuerdo a la nomenclatura de la Fig. 7.1

Durante el desarrollo de la simulación se intento alcanzar la mayor cantidad de monómeros formados de acuerdo a la cantidades de pentosas presentes, sin embargo es necesario enfatizar que ningun equipo en el proceso trabaja bajo condiciones de operación óptimas.

- Las primeras columnas (B1 y B2) son muy importantes en el diagrama de flujo del proceso, debido a que la eficiente recuperación del furfural es un punto vital para su desarrollo. La mezcla de furfural-agua presenta una difícil separación debido a que a diferentes porcentos peso (p/p) no es fácil obtener una buena separación en una torre de destilación, por tal motivo se decidió utilizar un decantador el cual es

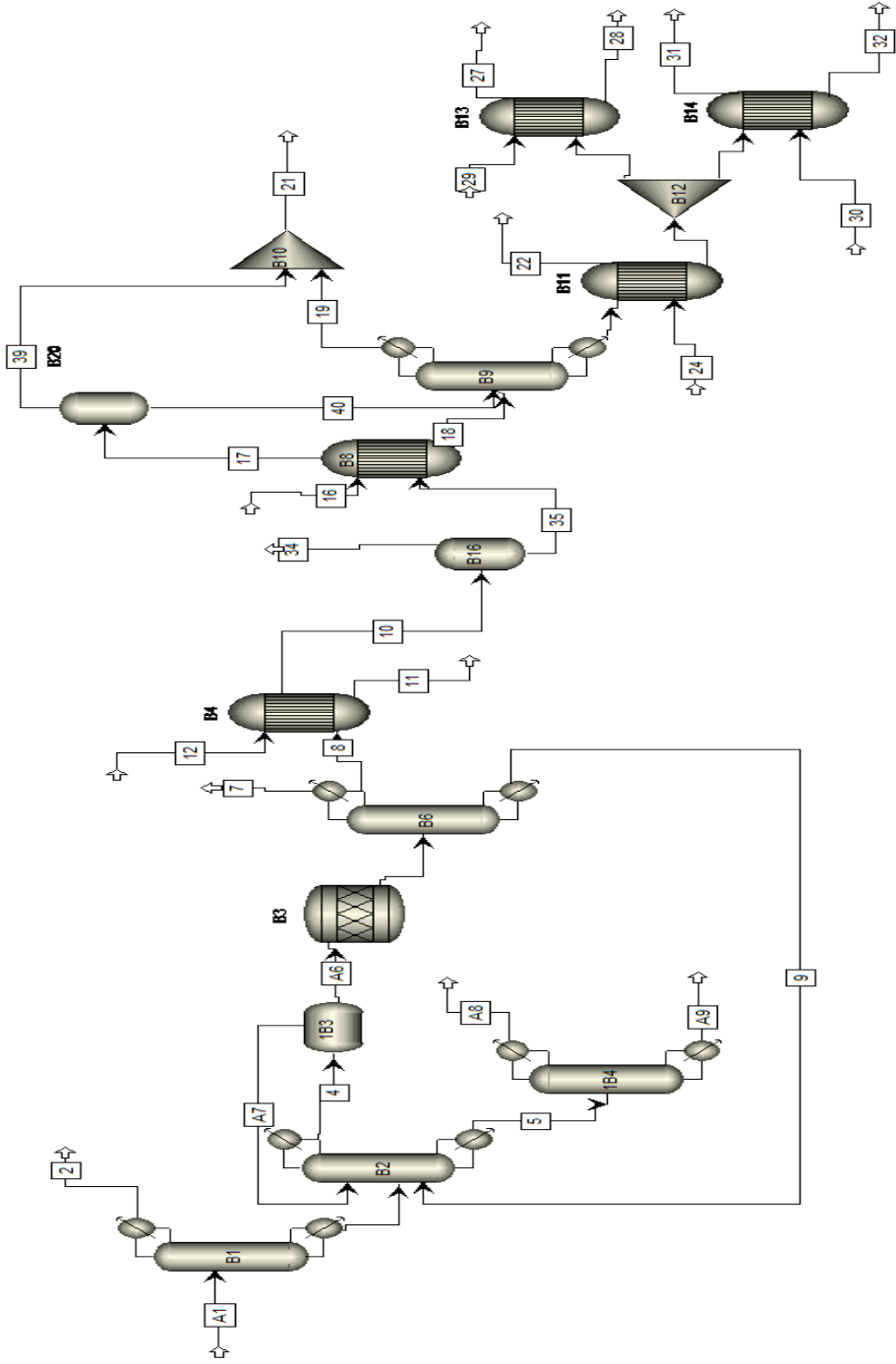


Figura 7.1: Simulación Caso 1: Proceso Base.

Stream		10	11	12	16	17	18	19	2	20
From		B4	B4			B8	B8	B9	B1	B9
To		B16		B4	B8	B20	B9	B10		B11
Phase:		Vapor	Missing	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0
H2O	LB/HR	7,09	0	0	2370,8	560,44	1895,24	2448,66	4,4	2,77
C2H4O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4O	LB/HR	7,95	0	0	0	4,89	2,96	7,59	130,49	0
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	1,74	0	0	0	0,05	0	0	0	0
H2-02	LB/HR	8,96	0	26,61	0	0,03	0	0	0	0
C4H8O-01	LB/HR	315,73	0	0	0	0,9	0,09	0,66	0	0
HCL	LB/HR	0	0	0	948,32	614,37	18,83	98,44	0	0
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	83,78	465,08	19,53	0	529,01
CHN	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	341,48	0	26,61	3319,12	1264,46	2382,2	2574,88	134,9	531,78
Volume Flow	CUFT/HR	4658,09	0	92595,33	85589,31	3809,89	44,03	68081,76	2,89	8,64
Temperature	F	210		194	284	302	302	210,97	149,71	298,12
Pressure	PSIA	14,7	14,7	1	14,7	104,7	104,7	14,7	14,7	14,7
Vapor Fraction		1		1	1	1	0	1	0	0
Liquid Fraction		0		0	0	0	1	0	1	1
Average Molecular Weight		35,85		2,02	21,06	25,91	21,76	18,52	31,25	123,13

Figura 7.2: Resultados simulación Caso 1

Stream		21	22	23	24	25	26	27	28	29
From		B10	B11	B11		B12	B12	B13	B13	
To				B12	B11	B13	B14			B13
Phase:		Mixed	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor
C5H4O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	LB/HR	2452,91	2,64	0,13	0	0,06	0,06	0	0,06	0
C2H4O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4O	LB/HR	7,85	0	0	0	0	0	0	0	0
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0
H2-02	LB/HR	0,03	0	0	0	0	0	8,47	0,03	25,2
C4H8O-01	LB/HR	0,99	0	0	0	0	0	0	0	0
HCL	LB/HR	633,2	303,06	0,66	0	0,33	0,33	0,28	0,05	0
C4H8C-01	LB/HR	19,85	0	0	0	0	0	0	0	0
CHN	LB/HR	0	108,47	4,22	337,82	2,11	2,11	0,45	1,66	0
C6H8N-01	LB/HR	0	2,51	447,91	0	223,95	223,95	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0,41	240,25	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	3114,87	416,69	452,91	337,82	226,46	226,46	9,6	242,05	25,2
Volume Flow	CUFT/HR	74747,65	7866,26	8,17	7,96	4,08	4,08	68,53	4,81	201,52
Temperature	F	205,98	230	230	77	230	230	197,6	197,6	194
Pressure	PSIA	14,7	11,76	11,76	14,7	11,76	11,76	435,11	435,11	435,11
Vapor Fraction		1	1	0	0	0	0	1	0	1
Liquid Fraction		0	0	1	1	1	1	0	1	0
Average Molecular Weight		20,23	33,35	104,76	27,03	104,76	104,76	2,27	112,55	2,02

Figura 7.3: Resultados simulación Caso 1 (Continuación)

Stream		3	30	31	32	34	35	39	4	40
From		B1		B14	B14	B16	B16	B20	B2	B20
To		B2	B14				B8	B10	1B3	B9
Phase:		Liquid	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	429,66	0	0	0	0	0	0	694,26	0
H2O	LB/HR	961,67	225,19	71,19	4,85	0,07	7,03	4,24	1329,11	556,2
C2H4O-01	LB/HR	138,45	0	0	0	0	0	0	0,31	0
CH4O	LB/HR	7,96	0	0	0	0,11	7,85	0,25	61,72	4,63
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0	0	0	0	1,69	0,06	0,05	0	0
H2-02	LB/HR	0	0	0	0	8,93	0,03	0,03	0	0
C4H8O-01	LB/HR	0	0	0	0	3,15	312,58	0,33	0	0,57
HCL	LB/HR	0	0	0,33	0	0	0	534,77	0	79,6
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0,32	0	83,46
CHN	LB/HR	0	0	2,09	0,03	0	0	0	0	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0	0,02	0	0	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0,07	302,55	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	70,33	0,2	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	1537,75	225,19	144	307,64	13,94	327,54	539,99	2085,4	724,46
Volume Flow	CUFT/HR	25,6	3,93	19762,78	4,29	88,95	5,91	890,35	34,09	11,78
Temperature	F	207,08	212	203	203	77	77	122	191,13	122
Pressure	PSIA	14,7	14,7	2,94	2,94	293,92	293,92	104,7	11,76	104,7
Vapor Fraction		0	0	1	0	1	0	1	0	0
Liquid Fraction		1	1	0	1	0	1	0	1	1
Average Molecular Weight		25,46	18,02	17,63	130,8	3,07	65,69	36,16	25,15	21,39

Figura 7.4: Resultados simulación Caso 1 (Continuación)

Stream		5	6	7	8	9	A1	A6	A7	A8	A9
From		B2	B3	B6	B6	B6		1B3	1B3	1B4	1B4
To		1B4	B6		B4	B2	B1	B3	B2		
Phase:		Liquid	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	0,01	32,34	0	0	32,34	429,67	461,99	232,27	0,01	0
H2O	LB/HR	954,51	22,64	0,09	7,09	15,46	966,07	22,64	1306,47	953,47	1,04
C2H4O-01	LB/HR	138,45	0,06	0	0	0,06	138,45	0,06	0,25	0,26	138,19
CH4O	LB/HR	0	9,88	0,01	7,95	1,91	138,45	9,88	51,84	0	0
C4H4O	LB/HR	0	304,4	6,33	298,08	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0	125,25	123,51	1,74	0	0	0	0	0	0
H2-02	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C4H8O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCL	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CHN	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	1092,96	494,58	129,93	314,87	49,78	1672,65	494,58	1590,83	953,74	139,22
Volume Flow	CUFT/HR	19,12	1229,58	251,7	5,11	0,84	26,33	7,07	26,12	16,45	2,33
Temperature	F	202,27	752	7,06	7,06	316,33	77	140	140	194,56	223,47
Pressure	PSIA	11,76	114,7	89,7	89,7	89,7	14,7	117,57	117,57	10,29	10,29
Vapor Fraction		0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
Liquid Fraction		1	0	0	1	1	1	1	1	1	1
Average Molecular Weight		19,77	45,6	28,83	61,95	39,64	25,84	77,59	20,78	18,02	59,03

Figura 7.5: Resultados simulación Caso 1 (Continuación)

un equipo más sencillo y se encuentra reportado que a un porcentaje de 36 % p/p de furfural-agua la mezcla llega a formar 2 fases líquidas, las cuales pueden ser fácilmente separadas [99].

La relación era aproximadamente de 1.91 lb agua/lb furfural (corriente #4), lo cual es claramente muy cercana a la relación señalada. Se decidió probar y se obtuvieron mejores resultados de separación que en una torre de destilación. Para eficientar dicho proceso se decidió recircular la corriente #A7 del block 1B3 (Decantador). Esta corriente formada principalmente de furfural-agua (232.27 lb furfural/1306.47 lb de agua) se recirculo al block B2 en el cual se realiza la primera separación importante de la mezcla agua-furfural-ácido acético.

- La segunda recirculación utilizada fue la corriente #9 del Block B6 al igual que la corriente #A7 los componentes presentes en esta corriente eran principalmente agua y furfural (32.33 lb furfural/15.46 lb agua) sin embargo el motivo esta ocasión no fue solo la recuperación del furfural presente, ya que en este caso se podría recircularlo al block B3 donde se lleva a cabo la conversión de furfural a furano, sin embargo el agua presente no sufriría ningun cambi por lo cual se estaría simplemente circulando el agua entre estos 2 equipos. Por tal motivo se decidió que esta corriente también fuera recirculada al block B2 para poder reducir la cantidad de agua presente en ella.
  - La columna B6 es la única que utiliza un condesador parcial-vapor-liquido en el cual el CO es extraida por la parte superior (corriente #7) en forma de vapor mientras que el furano es condensado a una T de 7 °F (corriente #8), la corriente de fondo es la #9 la cual como se comentó anteriormente es recirculada a una T de 316.3 °F.
  - Otro aspecto importante a señalar es que los productos en el block B4 solo existen en la fase vapor, por lo cual después de este equipo se decidió utilizar un separador de tipo flash para separar los compuestos de interés.
  - La columna B9 consta de 2 entradas de alimentación. La primera es la corriente #18 la cual proviene del block B8 y es la fase líquida formada en la reacción del THF, la cual contiene la mayor cantidad de diclorobutano formado. La segunda es la corriente #40 proveniente de la condensación del diclorobutano presente en los vapores producidos durante su formación. El vapor formado en la columna B9 es
-

en su mayoría agua con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico (2448.7 kg agua/98.4 kg de HCl), por otra parte, el vapor obtenido en el separador flash utilizado para condensar el diclorobutano es en su mayoría ácido clorhídrico con una pequeña cantidad de agua (3.8 kg agua/534.7 kg de HCl). Se decidió mezclar ambos vapores debido a que el proceso utiliza ácido clorhídrico diluido sin embargo es preciso remarcar que no se eliminó la corriente #16 anteriormente utilizada con ese propósito para recircular esta corriente.

La ruta aquí presentada no es en muchos casos la comúnmente usada para obtener tales productos, lo que provocó la ausencia de datos cinéticos en la mayoría de las reacciones; por tal motivo, se decidió utilizar reactores de equilibrio, además de que estos generan 2 fases lo cual en la mayoría de los casos funciona eficazmente para separar el producto de interés.

La relación de hexametildiamina/pentosano fue de 0.4070 kg hexametildiamina/kg pentosano mientras que la relación de ácido adípico/pentosano fue de 0.5125 kg ácido adípico/kg pentosano. El diagrama de flujo del proceso se presenta en la Figura 7.1.

### 7.1.2. Caso 2: Efecto de la materia prima

Se decidió modificar la materia prima utilizada para observar los cambios en la variación de la cantidad de pentosas presentes, los cuales son los principales precursores en el proceso, por tal motivo en esta simulación se usó la biomasa de tipo B. Los resultados se presentan en la Tabla 7.3. El diagrama de flujo del proceso no sufrió cambio alguno en cuanto a equipos se refiere; sin embargo, fue necesario hacer pequeñas modificaciones, debido a la variación de la temperatura en las composiciones de los productos intermediarios formados y consecuentemente en las eficiencias de las separaciones, las cuales se pudieron corregir fácilmente incrementando el número de platos o la relación de reflujo en la torres de destilación para que la simulación convergiera. En la Tabla 7.3 se muestran los principales productos obtenidos, mientras que las Figuras 7.7 - 7.10 contienen los resultados desglosados de cada corriente de acuerdo a la Figura 7.6 la cual representa el diagrama de flujo del proceso.

Es necesario remarcar este punto debido a que fue lo más importante durante la simulación. Teniendo el esquema base lo que se pretendió fue solamente cambiar la cantidad presente de pentanos y analizar si el progra-

---

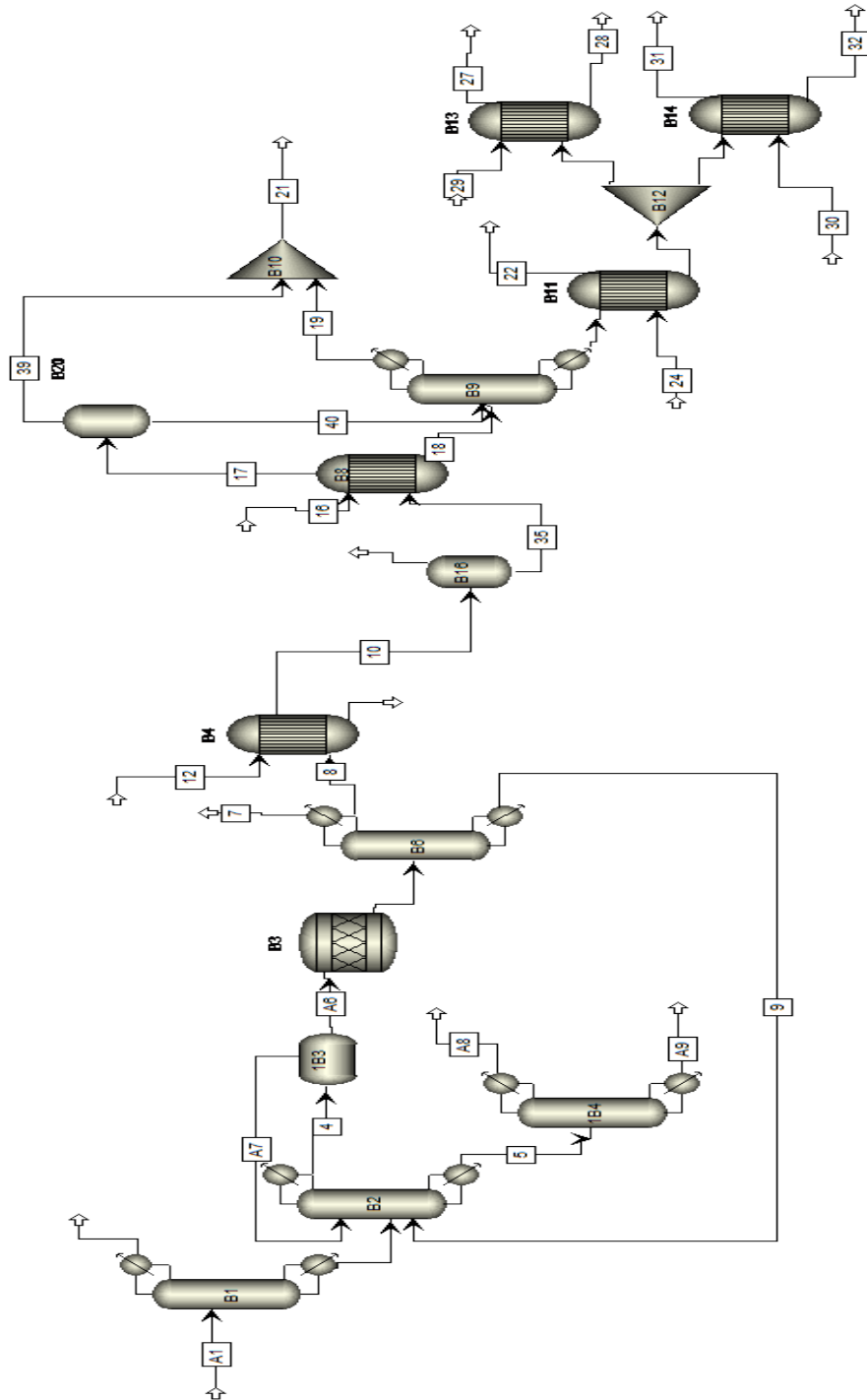


Figura 7.6: Simulación Caso 2: Efecto de la materia prima.

Furfural	159.99 kg/hr
Metanol	62.80 kg/hr
Ácido Acético	62.80 kg/hr
Ácido Adípico	115.6829 kg/hr
Hexametildiamina	92.2915 kg/hr
Agua	360 kg/hr

Tabla 7.3: Principales productos de la simulación del efecto de la materia prima

Stream		10	11	12	16	17	18	19	2	20
From		B4	B4			B8	B8	B9	B1	B9
To		B16		B4	B8	B20	B9	B10		B11
Phase:		Vapor	Missing	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	1,8	0	0	0	0,5	1,3	1,79	0	0,01
H2O	LB/HR	4,63	0	0	1020,52	361,66	727,88	1085,55	2,47	1,18
C2H4O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4O	LB/HR	4,54	0	0	0	3,16	1,33	4,32	133,91	0
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	1,65	0	0	0	0,06	0	0	0	0
H2-02	LB/HR	5,58	0	20,16	0	0,02	0	0	0	0
C4H8O-01	LB/HR	260,79	0	0	0	0,82	0,07	0,61	0	0
HCL	LB/HR	0	0	0	680,34	411,07	8,46	62,22	0	0
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	80,73	373,54	8,36	0	445,63
CHN	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	278,99	0	20,16	1700,86	858,03	1112,59	1162,85	136,39	446,82
Volume Flow	CUFT/HR	3304,31	0	70147,98	40895,44	2507,19	20,4	30436,04	2,93	7,29
Temperature	F	200		194	284	302	302	210,52	149,03	303,82
Pressure	PSIA	14,7	14,7	1	14,7	104,7	104,7	14,7	14,7	14,7
Vapor Fraction		1		1	1	1	0	1	0	0
Liquid Fraction		0		0	0	0	1	0	1	1
Average Molecular Weight		40,67		2,02	22,59	26,72	25,5	18,7	31,6	125,01

Figura 7.7: Resultados simulación Caso 2



Stream		21	22	23	24	25	26	27	28	29
From		B10	B11	B11		B12	B12	B13	B13	
To				B12	B11	B13	B14			B13
Phase:		Mixed	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor
C5H4O-01	LB/HR	1,79	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	LB/HR	1088,36	1,09	0,09	0	0,05	0,05	0	0,05	0
C2H4O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4O	LB/HR	4,49	0	0	0	0	0	0	0	0
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0
H2-02	LB/HR	0,02	0	0	0	0	0	1,99	0,03	16,13
C4H8O-01	LB/HR	0,9	0	0	0	0	0	0	0	0
HCL	LB/HR	419,53	255,01	0,84	0	0,42	0,42	0,25	0,17	0
C4H8C-01	LB/HR	8,64	0	0	0	0	0	0	0	0
CHN	LB/HR	0	24,95	1,61	216,21	0,81	0,81	0,05	0,76	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0,93	378,49	0	189,24	189,24	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0,07	203,29	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	1523,8	281,98	381,04	216,21	190,52	190,52	2,35	204,3	16,13
Volume Flow	CUFT/HR	34883,72	4896,47	6,81	5,09	3,4	3,4	15,82	4,04	128,97
Temperature	F	203,28	212	212	77	212	212	185	185	194
Pressure	PSIA	14,7	11,76	11,76	14,7	11,76	11,76	435,11	435,11	435,11
Vapor Fraction		1	1	0	0	0	0	1	0	1
Liquid Fraction		0	0	1	1	1	1	0	1	0
Average Molecular Weight		21,11	35,31	106,2	27,03	106,2	106,2	2,36	113,56	2,02

Figura 7.8: Resultados simulación Caso 2 (Continuación)

Stream		3	30	31	32	34	35	39	4	40
From		B1		B14	B14	B16	B16	B20	B2	B20
To		B2	B14				B8	B10	1B3	B9
Phase:		Liquid	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	352,72	0	0	0	0	1,8	0,01	560,52	0,49
H2O	LB/HR	790,55	144,12	18	1,48	0,04	4,59	2,81	1119,5	358,85
C2H4O-01	LB/HR	138,45	0	0	0	0	0	0	0,36	0
CH4O	LB/HR	4,54	0	0	0	0,05	4,49	0,16	29,25	3
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0	0	0	0	1,59	0,06	0,06	0	0
H2-02	LB/HR	0	0	0	0	5,55	0,02	0,02	0	0
C4H8O-01	LB/HR	0	0	0	0	2	258,79	0,28	0	0,54
HCL	LB/HR	0	0	0,42	0	0	0	357,31	0	53,76
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0,28	0	80,45
CHN	LB/HR	0	0	0,79	0,01	0	0	0	0	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0,02	2,1	0	0	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0,06	252,81	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	58,74	0,19	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	1286,26	144,12	78,04	256,6	9,23	269,76	360,94	1709,63	497,08
Volume Flow	CUFT/HR	21,45	2,51	11011,59	3,56	55,72	4,87	595,07	27,89	8,06
Temperature	F	207,81	212	212	212	77	77	122	192,32	122
Pressure	PSIA	14,7	14,7	2,94	2,94	293,92	293,92	104,7	11,76	104,7
Vapor Fraction		0	0	1	0	1	0	1	0	0
Liquid Fraction		1	1	0	1	0	1	0	1	1
Average Molecular Weight		25,73	18,02	17,38	139,21	3,25	67,17	36,16	24,82	22,46

Figura 7.9: Resultados simulación Caso 2 (Continuación)

Stream		5	6	7	8	9	A1	A6	A7	A8	A9
From		B2	B3	B6	B6	B6		1B3	1B3	1B4	1B4
To		1B4	B6		B4	B2	B1	B3	B2		
Phase:		Liquid	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	0,01	26,41	0	1,8	24,61	352,72	377,32	183,2	0,01	0
H2O	LB/HR	785,9	16,73	0,02	4,63	12,08	793,02	16,73	1102,77	785,01	0,89
C2H4O-01	LB/HR	138,45	0,07	0	0	0,07	138,45	0,07	0,29	0,34	138,11
CH4O	LB/HR	0	4,54	0	4,54	0	138,45	4,54	24,71	0	0
C4H4O	LB/HR	0	248,61	2,4	246,21	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0	102,29	100,64	1,65	0	0	0	0	0	0
H2-02	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C4H8O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCL	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CHN	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	924,35	398,66	103,07	258,83	36,76	1422,64	398,66	1310,97	785,35	139
Volume Flow	CUFT/HR	16,2	980,7	192,18	4,13	0,61	22,52	5,68	21,46	13,55	2,32
Temperature	F	202,54	752	-17,14	-17,14	325,54	77	140	140	194,57	223,57
Pressure	PSIA	11,76	114,7	89,7	89,7	89,7	14,7	117,57	117,57	10,29	10,29
Vapor Fraction		0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
Liquid Fraction		1	0	0	1	1	1	1	1	1	1
Average Molecular Weight		20,13	46,09	28,4	63,24	39,62	26,19	79,76	20,52	18,02	59,17

Figura 7.10: Resultados simulación Caso 2 (Continuación)

ma convergía para observar los efectos de éste parámetro; sin embargo, fue imposible hacerlo debido a que algunos equipos presentaron problemas de convergencia), por lo cual, se buscó corregir pequeños parámetros como los anteriormente mencionados para buscar que la simulación se llevara a cabo, haciendo a un lado la intención de maximizar el rendimiento en los equipos.

Entre los principales cambios provocados por la reducción de pentosanos están:

- La columna B1 cambió en el número de platos utilizados disminuyendo de 20 a 17 pero aumentando la relación de reflujo de 4 a 5. La temperatura de las corrientes de salida #2 y #3 respectivamente para el destilado y los fondos se mantuvieron prácticamente iguales al igual que la presión. Sin embargo, la separación de metanol mejoró ligeramente alcanzando 133.9 lb comparándolas con las 130.48 lb anteriormente obtenidas.
- La columna 1B4 no sufrió cambios de diseño, sin embargo, la eficiencia disminuyó en la separación de ácido acético cambiando despreciablemente de 138.18 lb a 138.11 lb al igual que su temperatura la cual aumento de 0.1 °F, probablemente por la menor cantidad de agua

presente.

- Un cambio importante en la temperatura se da en el block B6 el cual utiliza un condensador parcial-vapor-líquido la temperatura de las corrientes #7 y #8 descienden considerablemente de 7 °F a -17 °F esto debido a la menor presencia de furano y CO las cuales disminuyen de 304.4 a 248.61 y de 125.25 a 102.29, respectivamente. Cabe mencionar también que la corriente #9 la cual es recirculada no contiene metanol a diferencia de la simulación pasada, en esta ocasión todo el metanol entrante es condensado en la corriente #8. Las presiones se mantienen sin variación.
- A consecuencia del cambio anterior el block B4 sufre una variación en la temperatura de la corriente #10 la cual disminuye de 210 a 200 °F sin embargo sigue solo existiendo fase vapor a la salida por lo cual la corriente #11 sigue sin presentar componente alguno.

La relación de hexametildiamina/pentosano fue de 0.4195 kg hexametildiamina/kg pentosano mientras que la relación de ácido adípico/pentosano fue de 0.5258 kg ácido adípico/kg pentosano, las cuales son muy cercanas a la anteriores.

### 7.1.3. Caso 3: Efecto del metanol

El porcentaje de grupos de ácidos urónicos presentes no es un dato que sea comúnmente reportado. En las maderas blandas el número de arabinanos presentes aumenta y los grupos urónicos son el doble en comparación a las maderas duras, sin embargo los grupos acetilos no están presentes. Se decidió usar en esta simulación el doble de grupos acetilos presentes en la materia prima en base seca y tener un aproximado de los grupos de ácidos urónicos presentes y teóricamente obtener el metanol producido durante la hidrólisis ácida.

El criterio anteriormente tomado llevó a una reducción considerable de metanol presente. Para esta simulación se utilizó la materia prima tipo C que contiene 20% de pentosanos. Los resultados se presentan en la Tabla 7.4, mientras que las Figuras 7.12 - 7.15 contienen los resultados detallados. Entre los principales cambios sufridos en el diagrama del proceso (Ver Fig. 7.11) respecto al caso base se encuentran:

---

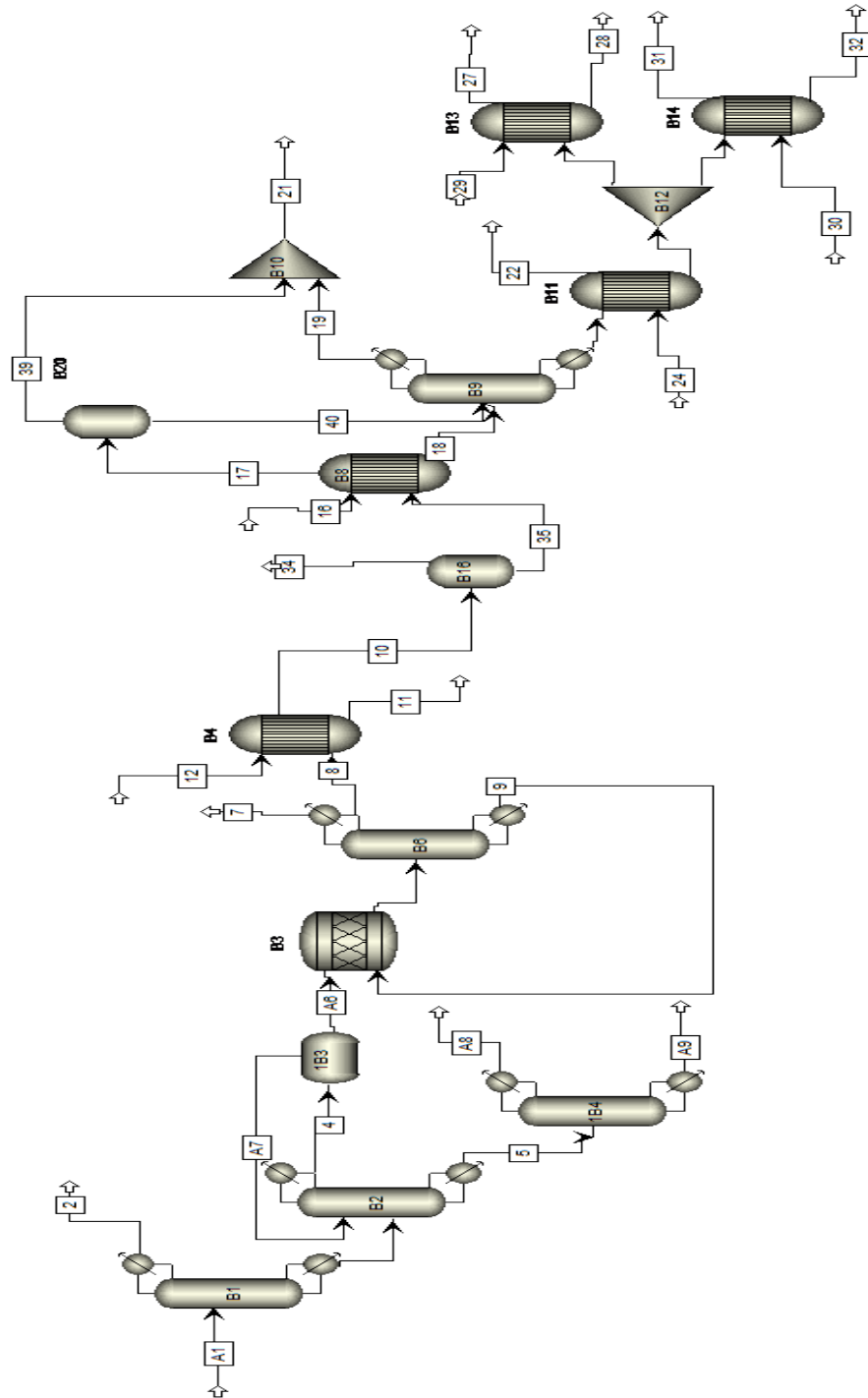


Figura 7.11: Simulación Caso 3: Efecto de los grupos de ácidos urónicos

Furfural	145.45 kg/hr
Metanol	9 kg/hr
Ácido Acético	62.80 kg/hr
Ácido Adípico	105.7655 kg/hr
Hexametildiamina	84.1473 kg/hr
Agua	327 kg/hr

Tabla 7.4: Principales productos de la simulación del efecto de los grupos de ácidos urónicos

Stream		10	11	12	16	17	18	19	2	20
From		B4	B4			B8	B8	B9	B1	B9
To		B16		B4	B8	B20	B9	B10		B11
Phase:		Vapor	Missing	Vapor	Vapor	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	1,8	0	0	0	0,5	1,3	1,79	0	0,01
H2O	LB/HR	4,63	0	0	1020,52	361,66	727,88	1085,55	2,47	1,18
C2H4O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4O	LB/HR	4,54	0	0	0	3,16	1,33	4,32	133,91	0
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	1,65	0	0	0	0,06	0	0	0	0
H2-02	LB/HR	5,58	0	20,16	0	0,02	0	0	0	0
C4H8O-01	LB/HR	260,79	0	0	0	0,82	0,07	0,61	0	0
HCL	LB/HR	0	0	0	680,34	411,07	8,46	62,22	0	0
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	80,73	373,54	8,36	0	445,63
CHN	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	278,99	0	20,16	1700,86	858,03	1112,59	1162,85	136,39	446,82
Volume Flow	CUFT/HR	3304,31	0	70147,98	40895,44	2507,19	20,4	30436,04	2,93	7,29
Temperature	F	200		194	284	302	302	210,52	149,03	303,82
Pressure	PSIA	14,7	14,7	1	14,7	104,7	104,7	14,7	14,7	14,7
Vapor Fraction		1		1	1	1	0	1	0	0
Liquid Fraction		0		0	0	0	1	0	1	1
Average Molecular Weight		40,67		2,02	22,59	26,72	25,5	18,7	31,6	125,01

Figura 7.12: Resultados simulación Caso 3

Stream		21	22	23	24	25	26	27	28	29
From		B10	B11	B11		B12	B12	B13	B13	
To				B12	B11	B13	B14			B13
Phase:		Mixed	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor
C5H4O-01	LB/HR	1,79	0	0	0	0	0	0	0	0
H2O	LB/HR	1088,36	1,09	0,09	0	0,05	0,05	0	0,05	0
C2H4O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CH4O	LB/HR	4,49	0	0	0	0	0	0	0	0
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0,06	0	0	0	0	0	0	0	0
H2-02	LB/HR	0,02	0	0	0	0	0	1,99	0,03	16,13
C4H8O-01	LB/HR	0,9	0	0	0	0	0	0	0	0
HCL	LB/HR	419,53	255,01	0,84	0	0,42	0,42	0,25	0,17	0
C4H8C-01	LB/HR	8,64	0	0	0	0	0	0	0	0
CHN	LB/HR	0	24,95	1,61	216,21	0,81	0,81	0,05	0,76	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0,93	378,49	0	189,24	189,24	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0,07	203,29	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	1523,8	281,98	381,04	216,21	190,52	190,52	2,35	204,3	16,13
Volume Flow	CUFT/HR	34883,72	4896,47	6,81	5,09	3,4	3,4	15,82	4,04	128,97
Temperature	F	203,28	212	212	77	212	212	185	185	194
Pressure	PSIA	14,7	11,76	11,76	14,7	11,76	11,76	435,11	435,11	435,11
Vapor Fraction		1	1	0	0	0	0	1	0	1
Liquid Fraction		0	0	1	1	1	1	0	1	0
Average Molecular Weight		21,11	35,31	106,2	27,03	106,2	106,2	2,36	113,56	2,02

Figura 7.13: Resultados simulación Caso 3 (Continuación)

Stream		3	30	31	32	34	35	39	4	40
From		B1		B14	B14	B16	B16	B20	B2	B20
To		B2	B14			B8	B10	1B3	B9	
Phase:		Liquid	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	352,72	0	0	0	0	1,8	0,01	560,52	0,49
H2O	LB/HR	790,55	144,12	18	1,48	0,04	4,59	2,81	1119,5	358,85
C2H4O-01	LB/HR	138,45	0	0	0	0	0	0	0,36	0
CH4O	LB/HR	4,54	0	0	0	0,05	4,49	0,16	29,25	3
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0	0	0	0	1,59	0,06	0,06	0	0
H2-02	LB/HR	0	0	0	0	5,55	0,02	0,02	0	0
C4H8O-01	LB/HR	0	0	0	0	2	258,79	0,28	0	0,54
HCL	LB/HR	0	0	0,42	0	0	0	357,31	0	53,76
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0,28	0	80,45
CHN	LB/HR	0	0	0,79	0,01	0	0	0	0	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0,02	2,1	0	0	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0,06	252,81	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	58,74	0,19	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	1286,26	144,12	78,04	256,6	9,23	269,76	360,94	1709,63	497,08
Volume Flow	CUFT/HR	21,45	2,51	11011,59	3,56	55,72	4,87	595,07	27,89	8,06
Temperature	F	207,81	212	212	212	77	77	122	192,32	122
Pressure	PSIA	14,7	14,7	2,94	2,94	293,92	293,92	104,7	11,76	104,7
Vapor Fraction		0	0	1	0	1	0	1	0	0
Liquid Fraction		1	1	0	1	0	1	0	1	1
Average Molecular Weight		25,73	18,02	17,38	139,21	3,25	67,17	36,16	24,82	22,46

Figura 7.14: Resultados simulación Caso 3 (Continuación)

Stream		5	6	7	8	9	A1	A6	A7	A8	A9
From		B2	B3	B6	B6	B6		1B3	1B3	1B4	1B4
To		1B4	B6		B4	B2	B1	B3	B2		
Phase:		Liquid	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	0,01	26,41	0	1,8	24,61	352,72	377,32	183,2	0,01	0
H2O	LB/HR	785,9	16,73	0,02	4,63	12,08	793,02	16,73	1102,77	785,01	0,89
C2H4O-01	LB/HR	138,45	0,07	0	0	0,07	138,45	0,07	0,29	0,34	138,11
CH4O	LB/HR	0	4,54	0	4,54	0	138,45	4,54	24,71	0	0
C4H4O	LB/HR	0	248,61	2,4	246,21	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0	102,29	100,64	1,65	0	0	0	0	0	0
H2-02	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C4H8O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
HCL	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
CHN	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	924,35	398,66	103,07	258,83	36,76	1422,64	398,66	1310,97	785,35	139
Volume Flow	CUFT/HR	16,2	980,7	192,18	4,13	0,61	22,52	5,68	21,46	13,55	2,32
Temperature	F	202,54	752	-17,14	-17,14	325,54	77	140	140	194,57	223,57
Pressure	PSIA	11,76	114,7	89,7	89,7	89,7	14,7	117,57	117,57	10,29	10,29
Vapor Fraction		0	1	1	0	0	0	0	0	0	0
Liquid Fraction		1	0	0	1	1	1	1	1	1	1
Average Molecular Weight		20,13	46,09	28,4	63,24	39,62	26,19	79,76	20,52	18,02	59,17

Figura 7.15: Resultados simulación Caso 3 (Continuación)

- La columna B1 sufre 2 modificaciones importantes, las cuales son lógicas debido a la poca cantidad de metanol presente (9 kg). Para poder separar tan pequeña cantidad es necesario un aumento del número de platos de 20 a 25 al igual que un cambio en la relación de reflujo de 20.25. La temperatura de las corrientes #2 y #3 sufren un aumento de 0.2 °F y 1.43 °F respectivamente.
- El flujo de furfural sin reaccionar saliente de la columna de destilación B6 que previamente era recirculado a la primera columna de separación (block B2), ahora es enviado al reactor de descarbonilación debido a la ausencia de agua (corriente #9), por lo cual evita la problemática de estar circulando el agua entre ambos equipos. Toda el agua entrante en el equipo es separada en la corriente #8; esto se puede atribuir a la relación de 2 lb furfural respecto a 1 lb de agua en la cual se encuentran presentes, lo que podría dar un pequeño parámetro límite para conseguir una separación completa de una mezcla furfural-agua. Como dato adicional también presentaba ausencia de metanol. Al igual que la simulación anterior las temperaturas de las corrientes #7 y #8 presentan una disminución alcanzando hasta los -32.8 °F, de igual manera tal efecto es atribuido a la cantidad de

furano y CO presentes.

- El block B4 no se ve afectado en esta ocasión por las variaciones del block 2. Esto se puede afirmar debido a que aunque este equipo sufre alguna modificación respecto a la simulación base no lo presenta respecto a la simulación anterior (efecto de la materia prima). Las temperaturas se mantienen a 200 °F y el equipo sigue sin presentar producto alguno en fase líquida. La cantidad de tetrahidrofurano y metanol presente en la corriente #10 disminuyen como consecuencia del cambio de materia prima y grupos urónicos respectivamente. Sin embargo la cantidad de agua aumenta lo cual en un principio puede resultar contrastante porque el agua de exceso utilizada también se redujo. Esto se presenta debido a que toda el agua presente en la corriente #6 es separada en la corriente #8 (por los motivos anteriormente explicados) y esta no participa en la reacción llevada a cabo en el block B4.

Los demás equipos no experimentan cambios atribuibles a la cantidad presente de metanol; debido a que en esta parte del proceso el porcentaje de metanol en todas las corrientes es casi despreciable en todas las simulaciones.

La relación de hexametildiamina/pentosano fue de 0.4207 kg kg hexametildiamina/kg pentosano mientras que la relación de ácido adípico/pentosano fue de 0.5288 kg ácido adípico/kg pentosano, las cuales son muy cercanas a la anteriores.

#### 7.1.4. Caso 4: Efecto del agua de exceso

El equilibrio líquido-vapor para el sistema de furfural-agua muestra un azeótropo a 36 % en peso de furfural, y la condensación de los vapores con esta composición lleva a dos fases, las cuales son fácilmente separadas permitiendo la recuperación de furfural [99], en las simulaciones anteriores para el proceso de separación se manejo un exceso de agua en proporción de 9 veces la teórica necesaria en la hidrólisis para obtener una composición cercana a la citada. Los datos son mostrados en la Tabla 7.5.

Para el desarrollo de esta simulación no se tomaron en cuenta los grupos urónicos presentes y se decidió que para el esquema de la recuperación de furfural no incluiríamos agua en exceso, el agua presente en el proceso sería sólo el agua formada durante la reacción de furfural con el objetivo

---





Furfural	145.45 kg/hr
Metanol	0 kg/hr
Ácido Acético	62.80 kg/hr
Ácido Adípico	105.7655 kg/hr
Hexametildiamina	84.1473 kg/hr
Agua	81.795 kg/hr

Tabla 7.5: Principales productos de la simulación del efecto del agua de exceso

Stream		1	10	11	12	15	16	17	18
From			B4	B4		B7		B8	B8
To		B1	B15	B7	B4	B8	B8	B10	B9
Phase:		Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Vapor	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	320,66	0,01	0,51	0	0,52	0	0,01	0,51
H2O	LB/HR	180,33	0	0	0	0	1020,52	6,12	1071,33
C2H4O-01	LB/HR	138,45	0,14	1,29	0	1,43	0	0	1,42
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0	0,93	0	0	0,01	0	0,01	0
H2-O2	LB/HR	0	7,14	0	20,16	0,01	0	0,01	0
C4H8O-01	LB/HR	0	71,81	160,87	0	227,87	0	0	0
HCL	LB/HR	0	0	0	0	0	680,34	328,05	121,85
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0,95	400,43
CHN	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	639,44	80,03	162,68	20,16	229,82	1700,86	335,14	1595,54
Volume Flow	CUFT/HR	9,34	215,92	3,25	311,77	4,47	40895,44	540,27	26,34
Temperature	F	77	200	200	194	165,55	284	158	158
Pressure	PSIA	14,7	150	150	225	150	14,7	114,7	114,7
Vapor Fraction		0	1	0	1	0	1	1	0
Liquid Fraction		1	0	1	0	1	0	0	1
Average Molecular Weight		40,85	17,49	71,97	2,02	71,97	22,59	35,85	24,18

Figura 7.17: Resultados simulación Caso 4

Stream		19	2	20	21	22	23	24	25
From		B9	B1	B9	B10	B11	B11		B12
To		B10	B2	B11				B11	B13
Phase:		Vapor	Liquid	Liquid	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	0	5,49	0,51	0,01	0,15	0,36	0	0,18
H2O	LB/HR	1071,32	180,33	0,01	1077,44	0,01	0	0	0
C2H4O-01	LB/HR	1,42	137,02	0,01	1,42	0,01	0	0	0
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0	0	0	0,01	0	0	0	0
H2-02	LB/HR	0	0	0	0,01	0	0	0	0
C4H8O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
HCL	LB/HR	121,85	0	0	449,9	226,5	0,67	0	0,34
C4H8C-01	LB/HR	4,74	0	395,69	5,69	0	0	0	0
CHN	LB/HR	0	0	0	0	45,18	2,64	216,21	1,32
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0	0	0,91	335,99	0	168
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	1199,33	322,84	396,21	1534,47	272,75	339,67	216,21	169,84
Volume Flow	CUFT/HR	30713,66	5,72	6,49	34970,73	4839,88	6,07	5,09	3,03
Temperature	F	209,33	206,73	310,59	203,45	212	212	77	212
Pressure	PSIA	14,7	11,76	14,7	14,7	11,76	11,76	14,7	11,76
Vapor Fraction		1	0	0	1	1	0	0	0
Liquid Fraction		0	1	1	0	0	1	1	1
Average Molecular Weight		19,08	26,14	126,95	21,25	34,55	105,26	27,03	105,26

Figura 7.18: Resultados simulación Caso 4 (Continuación)

Stream		26	27	28	29	3	30	31	32
From		B12	B13	B13		B1		B14	
To		B14			B13	B3	B14		B14
Phase:		Liquid	Vapor	Liquid	Vapor	Liquid	Liquid	Vapor	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	0,18	0	0,18	0	315,17	0	0,09	0,09
H2O	LB/HR	0	0	0	0	0	144,12	28,4	3,82
C2H4O-01	LB/HR	0	0	0	0	1,43	0	0	0
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CO	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
H2-02	LB/HR	0	3,58	0,03	16,13	0	0	0	0
C4H8O-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
HCL	LB/HR	0,34	0,25	0,09	0	0	0	0,34	0
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CHN	LB/HR	1,32	0,15	1,17	0	0	0	1,29	0,03
C6H8N-01	LB/HR	168	0	0	0	0	0	0	0,05
C6H16-01	LB/HR	0	0,12	180,4	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0,03	226,93
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	52,61	0,29
Mass Flow	LB/HR	169,84	4,1	181,87	16,13	316,6	144,12	82,75	231,21
Volume Flow	CUFT/HR	3,03	28,41	3,59	128,97	5	2,51	7618,52	3,23
Temperature	F	212	185	185	194	308,01	212	203	203
Pressure	PSIA	11,76	435,11	435,11	435,11	11,76	14,7	4,41	4,41
Vapor Fraction		0	1	0	1	0	0	1	0
Liquid Fraction		1	0	1	0	1	1	0	1
Average Molecular Weight		105,26	2,29	112,77	2,02	95,83	18,02	17,52	129,58

Figura 7.19: Resultados simulación Caso 4 (Continuación)

Stream		34	35	4	5	6	7	8	9
From		B15	B15	B2	B2	B3	B6	B6	B6
To		B7				B6		B4	B3
Phase:		Liquid	Vapor	Liquid	Liquid	Vapor	Vapor	Liquid	Liquid
C5H4O-01	LB/HR	0,01	0	0	5,49	23,68	0	0,52	23,17
H2O	LB/HR	0	0	179,37	0,96	0	0	0	0
C2H4O-01	LB/HR	0,14	0	6,76	130,26	1,6	0	1,43	0,18
C4H4O	LB/HR	0	0	0	0	222,93	3,26	219,67	0
CO	LB/HR	0	0,92	0	0	91,73	90,8	0,93	0
H2-02	LB/HR	0	7,14	0	0	0	0	0	0
C4H8O-01	LB/HR	67	4,82	0	0	0	0	0	0
HCL	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C4H8C-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
CHN	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H8N-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H16-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
C6H10-01	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
H3N	LB/HR	0	0	0	0	0	0	0	0
Mass Flow	LB/HR	67,15	12,88	186,13	136,71	339,94	94,05	222,55	23,34
Volume Flow	CUFT/HR	1,22	138,54	3,19	2,24	773,47	178,43	3,6	0,42
Temperature	F	72	72	179,33	207,24	752	-6,27	-6,27	464,9
Pressure	PSIA	150	150	7,35	7,35	114,7	89,7	89,7	89,7
Vapor Fraction		0	1	0	0	1	1	0	0
Liquid Fraction		1	0	1	1	0	0	1	1
Average Molecular Weight		71,98	3,54	18,49	59,97	49,83	28,59	67,66	95,65

Figura 7.20: Resultados simulación Caso 4 (Continuación)

de comparar el efecto que tiene la cantidad de agua en las primeras torres de destilación, donde se encuentra presente en grandes cantidades. Como consecuencia a estos dos cambios realizados para llevar a cabo esta simulación, el diagrama de flujo del proceso (Ver Fig. 7.16) sufrió considerables modificaciones en esta ocasión, debido a que hubo necesidad de eliminar algunos equipos así como de cambiar otros. En las Figuras 7.17 - 7.20 se muestran los resultados detallados de este caso de estudio.

- Uno de los primeros cambios fue la eliminación de la torre de destilación utilizada para la separación de metanol, este es formado por la hidrólisis de los grupos de ácido urónico por lo cual al no considerarlos en la simulación es lógico que no exista metanol.
- El block B1 es capaz de separar el furfural con una alta eficiencia, recuperando el 98.3 % del furfural alimentado de los otros dos compuestos que son el ácido acético y el furfural, de esta manera se obtiene el furfural por los fondos. El destilado es una mezcla de agua-ácido acético principalmente (5.49 lb de furfural-180.3 lb de agua-137 lb de ácido acético), esta separación es desarrollada después en la columna B2 alcanzando 96.4 % de pureza para el agua y 95.3 % para el ácido acético. Como consecuencia de este arreglo el decantador utilizado

para la separación de la mezcla furfural-agua obtenida en las simulaciones anteriores (corriente #4) no es necesario. Durante el proceso se obtiene una pureza de 99.6 % de furfural en la corriente para ser alimentada al reactor descarbonilador (block B3).

- Después de la formación del furano, el furfural sin reaccionar puede ser recirculado directamente junto con una pequeña cantidad de ácido acético al block B3 previa separación del furano y CO producidos.
- El block B4 presenta formación de THF en ambas fases por lo cual fue necesario enviar el vapor a un condensador tipo flash el cual logra la separación reduciendo la temperatura de 200 °F a 72 °F. Esta corriente es mezclada con la corriente #11 la cual contiene la fase líquida del THF formada en la reacción. La temperatura de la mezcla es de 165.5 °F.
- El block B8 tiene una variación considerable en la temperatura de sus corrientes de salida (158 °F) en comparación a las simulaciones anteriores (302 °F), esto es resultado de la variación de la temperatura de su corriente de entrada #15 resultante de la mezcla de las corrientes de THF; así como del cambio considerable de la presión en ella, la cual es de 150 psia comparada a las 14.69 anteriormente obtenidas. Sin embargo, es importante señalar que el cambio en la presión de las corrientes de salida no es tan considerable, la variación es de 10 psia aproximadamente con respecto a las obtenidas en las simulaciones previas.

Los demás equipos no experimentan cambios considerables ni en su diseño ni en sus condiciones de operación. La relación de hexametildiamina/pentosano fue de 0.4179 kg kg hexametildiamina/kg pentosano mientras que la relación de ácido adípico/pentosano fue de 0.5254 kg ácido adípico/kg pentosano, las cuales son muy cercanas a la anteriores.

#### **7.1.5. Comparación de la recuperación de furfural en nuestro trabajo con otros reportados.**

Finalmente en esta parte se hace una comparación del trabajo presentado con uno previamente reportado, con el fin de evaluar las diferentes consideraciones hechas. Una de las consideraciones importantes en el trabajo fue la cantidad de agua presente para llevar a cabo la recuperación del furfural formado en la hidrólisis, como anteriormente se demostró en

---

la última simulación. C. Vila y col. en su trabajo [99] usa una relación de 62 kg. de agua/kg de furfural para el proceso de recuperación de furfural con lo cual llegan a obtener una alta separación de ambos componentes.

Se decidió utilizar el criterio de 9 veces el agua teórica requerida en la hidrólisis para el agua en exceso, reduciendo la relación a 2.26 kg de agua/kg furfural para el proceso de recuperación. Con esta relación se obtuvo un fracción de 92 % en peso de furfural en la corriente de salida en el separador, la cual es muy cercana a la reportada por Vila y col. la cual es de 94 %. La recuperación final de furfural es 98.1 % comparada con el 99.5 % reportada por Vila y col. para la condiciones presentadas en su trabajo.

## 7.2. Simulación de la celda PEM

Para el desarrollo de la simulación del funcionamiento de una celda PEM este trabajo se basó en varios datos reportados experimentalmente en algunas fuentes bibliográficas, así como de algunos otros obtenidos del proyecto experimental desarrollado en el CIDETEQ. En la simulación se consideró aire como gas oxidante con un 37 % en humedad, el mismo porcentaje de humedad para el hidrógeno. En la Tabla 7.6 y 7.7 son presentados los valores de las variables usados para realizar este estudio.

### 7.2.1. Curva de polarización

La densidad de corriente de intercambio de referencia  $i_0$  es un parámetro que causa cierta incertidumbre debido a que se reportan valores con variación de hasta dos órdenes de magnitud. Por tal motivo se decidió obtener la curva de polarización del sistema con 3 diferentes valores y comparar los resultados con la obtenida experimentalmente en el CIDETEQ.

El primer valor utilizado es  $i_0 = 1.06 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$  proporcionado por CIDETEQ a través de uno de sus proyectos experimentales [63], el segundo valor  $i_0 = 1.06 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$  es propuesto de forma empírica, debido a que se consideró oportuno tener un valor medio entre los dos datos reportados, por último, el tercer valor  $i_0 = 1.06 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$  es obtenido de la bibliografía consultada [50].

La Figura 7.21 muestra el resultado con el valor de  $i_0 = 1.06 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ . Se puede observar que los resultados no son satisfactorios debido a que se obtuvieron valores negativos del potencial de celda a partir de

---

Simbolo	Valor	Parámetro
$W_{O_2}$	0.1447	Fracción peso $O_2$
$W_{N_2}$	0.4764	Fracción peso $N_2$
$W_{H_2O}$	0.3789	Fracción peso $H_2O$
T	353 K	Temperatura
P	101300 Pa	Presión
$i_0$	$1.06 \times 10^{-7} mA/cm^2$	Densidad de corriente de intercambio
$\alpha$	0.5	Coefficiente de transferencia
E	0.2613 V	Potencial
a	$1.0 \times 10^7 l/m$	Área de superficie específica
$C_{O_{2ref}}$	0.1447	Concentración de referencia $O_2$
$\varepsilon$	0.5	Porosidad
v	$50 cm^3/s$	Velocidad de entrada
$S_{O_2}$	1	Coefficiente estequiométrico $O_2$
$S_{H_2O}$	2	Coefficiente estequiométrico $H_2O$
$S_{H_2}$	2	Coefficiente estequiométrico $H_2$

Tabla 7.6: Valores de las variables usadas proporcionadas por el CIDETEQ

Simbolo	Valor	Parámetro
$M_{O_2}$	32 g/mol	Peso molecular $O_2$ [77]
$M_{H_2O}$	18 g/mol	Peso molecular $H_2O$ [77]
$M_{N_2}$	28 g/mol	Peso molecular $N_2$ [77]
$M_{H_2}$	2 g/mol	Peso molecular $H_2$ [77]
$V_{O_2}$	16.3	Volumen de difusión $O_2$ [90]
$V_{N_2}$	18.5	Volumen de difusión $N_2$ [90]
$V_{H_2O}$	13.1	Volumen de difusión $H_2O$ [90]
$V_{H_2}$	6.12	Volumen de difusión $H_2$ [90]
C	$0.01013 m^2/s$	Prefactor de difusión [90]
F	96485 C/mol	Constante de Faraday [19]
R	8.314 J/mol*K	Constante de los gases [77]
$E_0$	1.184 V	Potencial de referencia [19]
$\tau$	1.5	Tortuosidad [19]

Tabla 7.7: Valores de las variables usadas obtenidas de referencias bibliográficas

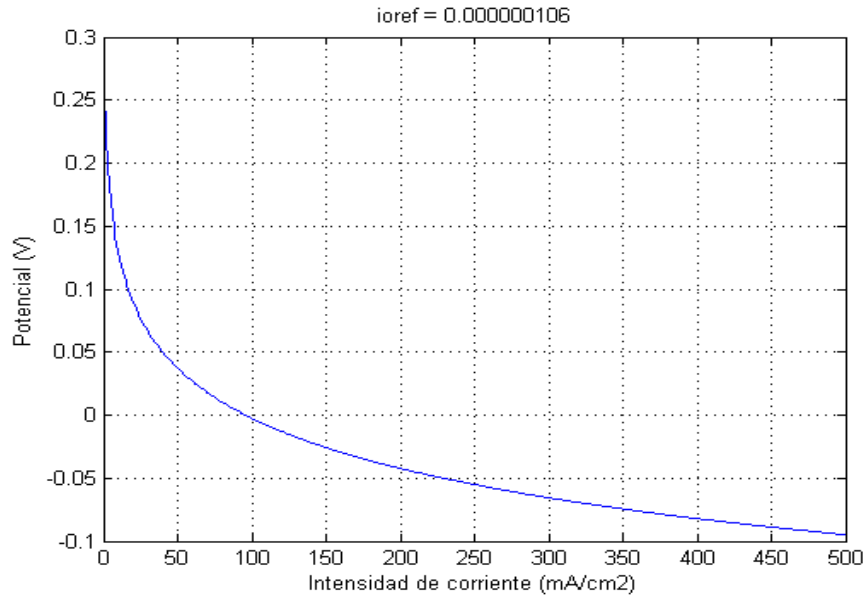


Figura 7.21: Curva de polarización con un valor de  $i_0 = 1.06 \times 10^{-7} \text{ mA/cm}^2$ .

valores muy pequeños de densidad de corriente (aproximadamente de  $80 \text{ mA/cm}^2$ ) los cuales son valores no operables para la celda de combustible.

La Figura 7.22 presenta el resultado obtenido utilizando un valor de  $i_0 = 1.06 \times 10^{-6} \text{ mA/cm}^2$ . En esta gráfica se puede observar que el sistema presente una rápida caída de voltaje cuando se encuentra a circuito cerrado, alcanzando hasta  $0.04 \text{ V}$  para una densidad de corriente de  $500 \text{ mA/cm}^2$ . Esta simulación presenta valores favorables en sus resultados pero no muy eficientes para su operación sin embargo se asemejan de una mejor forma a la curva obtenida a través de los datos experimentales (Figura 7.23).

La Figura 7.24 presenta el efecto de la densidad de intercambio de referencia cuando este valor se incrementa en 2 órdenes de magnitud ( $i_0 = 1.06 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ ). La caída de voltaje es menor a bajas densidades de corriente comparada a las anteriores mostradas (Fig. 7.21 y Fig. 7.22), alcanzando un valor de  $0.1$  para una densidad de corriente de  $500 \text{ mA/cm}^2$ . Esta gráfica presenta resultados más eficientes para su operación sin embargo aun difieren con los resultados presentados de parte del CIDETEQ (Fig. 7.23). Es preciso mencionar que para esta simulación no se tomó en



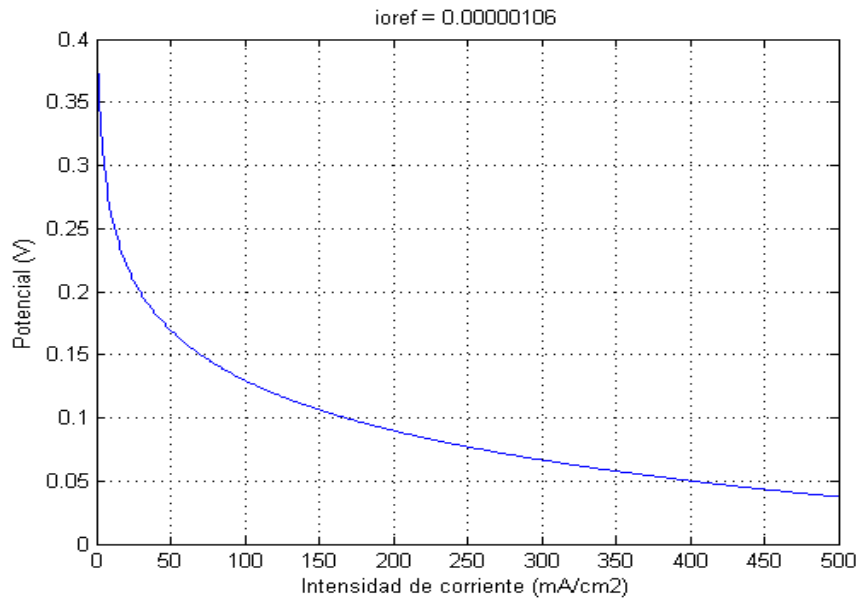


Figura 7.22: Curva de polarización con un valor de  $i_0 = 1.06 \times 10^{-6} \text{mA}/\text{cm}^2$

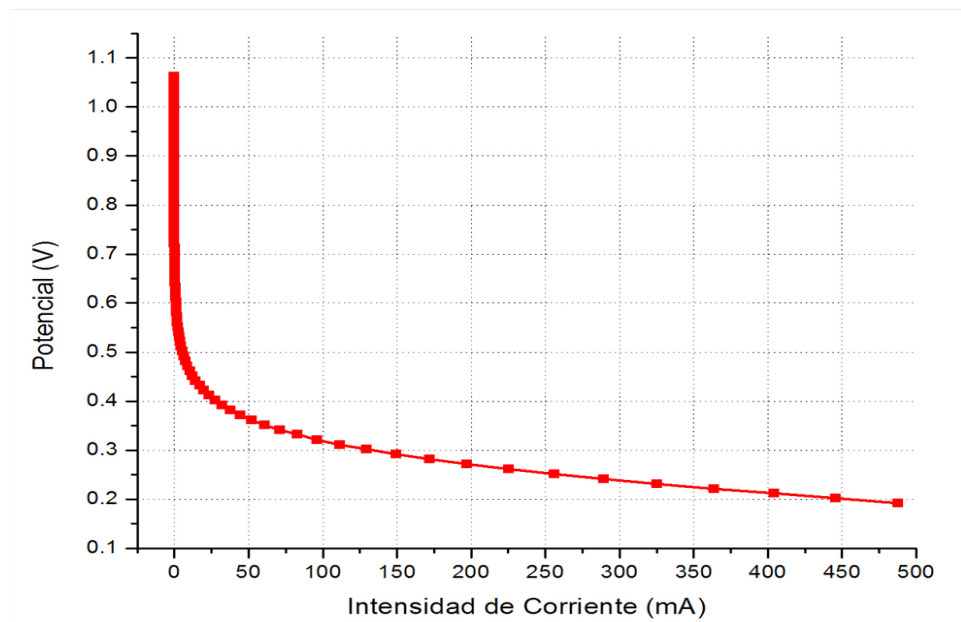


Figura 7.23: Curva de polarización proporcionada por el CIDETEQ.

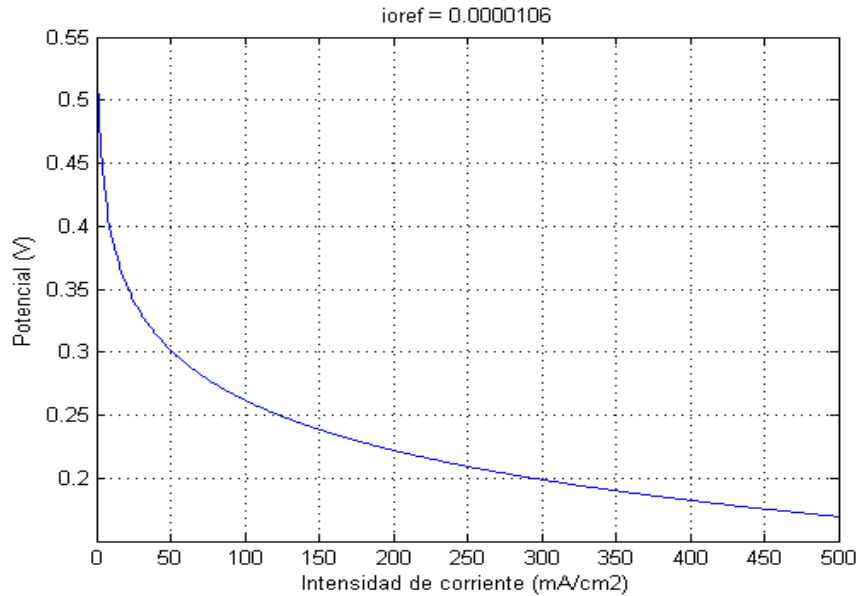


Figura 7.24: Curva de polarización con un valor de  $i_0 = 1.06 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$ .

cuenta la ecuación completa descrita en la sección 4.9, solamente se considerarán las pérdidas por activación en la celda omitiendo las pérdidas por cruce, las pérdidas óhmicas y las pérdidas por transferencia de masa, esto debido a que se consideran insignificante en el proceso, además que la gráfica experimental no presenta una visible presencia de estas pérdidas.

Para una simulación más completa se decidió tomar en cuenta las pérdidas por cruce, las pérdidas óhmicas y las pérdidas por transferencia de masa, planteando una serie de ecuaciones a partir de la gráfica obtenida de los resultados experimentales y así obtener los parámetros faltantes ( $i_L$ ,  $i_{loss}$  y  $R_i$ ) al resolverlas simultáneamente (7.1). Se utilizó de igual manera los tres valores de densidad de corriente de intercambio propuestos, sin embargo la única simulación que mostró resultados lógicos fue cuando se manejó un valor de  $i_0 = 1.06 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$  obteniendo los valores presentados en la Tabla 7.8.

$$0.7 = 1.184 - \frac{8.314 * 333.15}{0.5 * 96485} \ln\left(\frac{1 + i_{loss}}{i_0}\right) - \frac{8.314 * 333.15}{2 * 96485} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - 1}\right) - \frac{R_i}{1000}$$

Perdidas ohmicas ( $R_i$ )	$0.186 \text{ Ohm/cm}^2$
Perdidas por cruce ( $i_{loss}$ )	$-0.9272 \text{ mA/cm}^2$
Perdidas por concentración ( $i_L$ )	$-0.2436 \text{ mA/cm}^2$

Tabla 7.8: Valores obtenidos a partir de la serie de ecuaciones propuestas

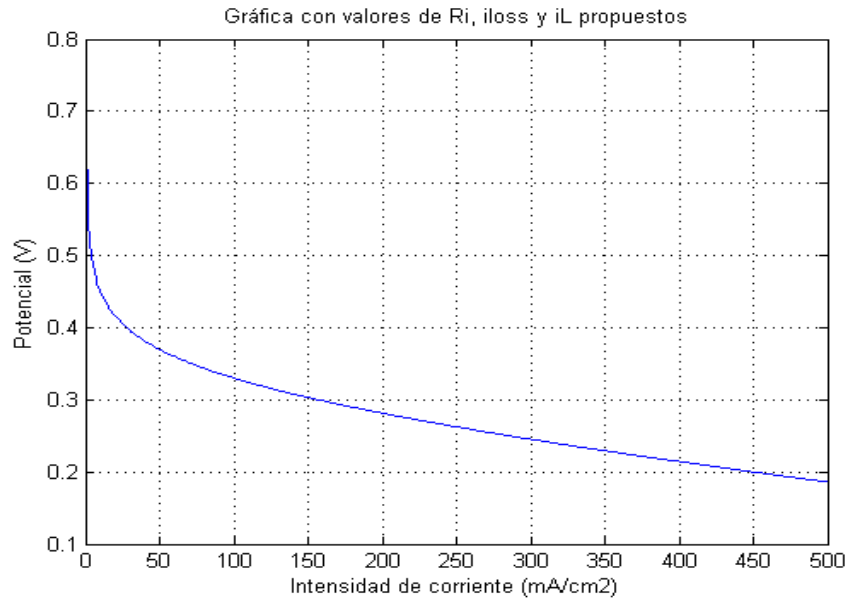


Figura 7.25: Curva de polarización completa

$$\begin{aligned}
 0.37 &= 1.184 - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{50 + i_{loss}}{i_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - 50}\right) - 50 * \frac{R_i}{1000} \\
 0.2 &= 1.184 - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{450 + i_{loss}}{i_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - 450}\right) - 450 * \frac{R_i}{1000} \quad (7.1)
 \end{aligned}$$

Sustituyendo los valores obtenidos en la ecuación (4.40) se obtuvo la gráfica presentada en la Figura 7.25 en la cual se observan resultados de la simulación más cercanos obtenidos a los experimentales, demostrando que la solución de las ecuaciones planteadas se hizo de una manera satisfactoria; esto se puede comprobar con el valor obtenido de  $R_i$  [19].

Para finalizar los resultados basados en la curva de polarización, se decidió intentar encontrar un valor propio de la densidad de corriente de intercambio a partir de una manera teórica con la finalidad de compara-

Densidad de intercambio de ref. ( $i_{0ref}$ )	0.13709 mA/cm <sup>2</sup>
Perdidas óhmicas ( $R_i$ )	-0.831 Ohm/cm <sup>2</sup>
Perdidas por cruce ( $i_{loss}$ )	0.000037 mA/cm <sup>2</sup>
Perdidas por concentración ( $i_L$ )	-261.837 mA/cm <sup>2</sup>

Tabla 7.9: Valores obtenidos a partir de la serie de ecuaciones propuestas

rio con el obtenido experimentalmente por parte del CIDETEQ. De una manera similar a la anteriormente utilizada para encontrar las pérdidas por cruce, las pérdidas óhmicas y las pérdidas por transferencia de masa, se planteó un sistema de ecuaciones (7.2), en la cual la densidad de intercambio de referencia fuese una variable desconocida. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 7.9, sin embargo estos no resultan muy congruentes cuando se utilizan para graficar la curva de polarización (Fig. 7.26).

$$\begin{aligned}
 0.7 &= 1.184 - \frac{8.314 * 333.15}{0.5 * 96485} \ln\left(\frac{1 + i_{loss}}{i_0}\right) - \frac{8.314 * 333.15}{2 * 96485} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - 1}\right) - \frac{R_i}{1000} \\
 0.37 &= 1.184 - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{50 + i_{loss}}{i_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - 50}\right) - 50 * \frac{R_i}{1000} \\
 0.325 &= 1.184 - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{100 + i_{loss}}{i_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - 100}\right) - 100 * \frac{R_i}{1000} \quad (7.2) \\
 0.2 &= 1.184 - \frac{RT}{\alpha F} \ln\left(\frac{450 + i_{loss}}{i_0}\right) - \frac{RT}{nF} \ln\left(\frac{i_L}{i_L - 450}\right) - 450 * \frac{R_i}{1000}
 \end{aligned}$$

### 7.2.2. Perfil de velocidad

Se utilizó un valor de 50 cm<sup>3</sup>/s para la velocidad de alimentación del aire, la velocidad del hidrógeno generalmente es la misma que la del oxígeno, o también puede ser el doble, es decir 100 cm<sup>3</sup>/s. La razón del aumento es que en la reacción se consumen 2 moles de hidrógeno por cada mol de oxígeno, sin embargo debido a que la difusión del oxígeno es más lenta que la del hidrógeno, experimentalmente funciona la relación 1:1 de flujo.

El perfil de velocidad se muestra en la Figura 7.27 y los resultados son presentados en la Tabla 7.10. Se puede observar que la máxima velocidad se encuentra en el centro del canal de las placas difusoras-recolectoras. La alta caída de presión ocurrida en el interior del canal respecto a las dimensiones del arreglo, puede ser la razón principal de que exista cierta cantidad de agua condensada en el interior y que provoque una mala distribución de los

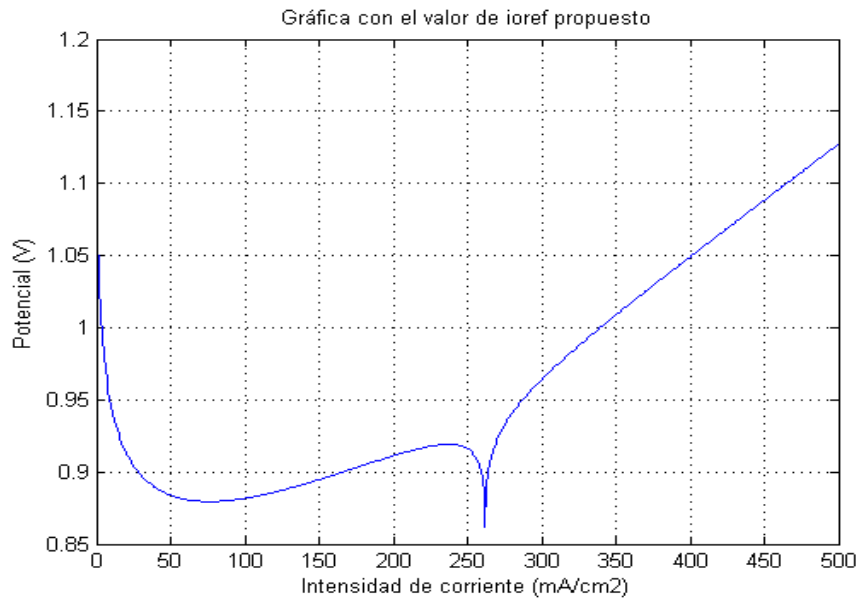


Figura 7.26: Curva de polarización obtenida proponiendo  $i_0$  como variable desconocida

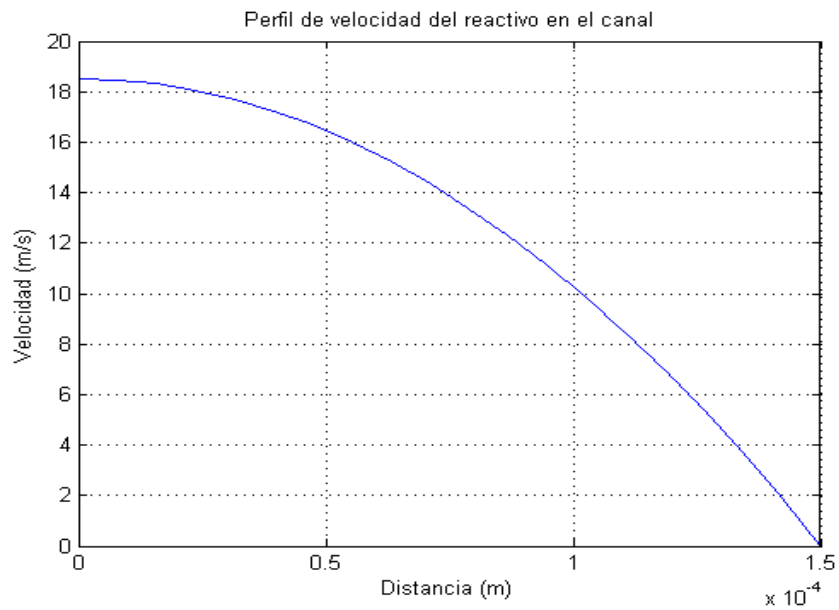


Figura 7.27: Perfil de velocidad de los reactivos en el canal

Área	$9.0 \times 10^{-8} m^2$
Velocidad media	9.2593 m/s
Velocidad máxima	18.5185 m/s
$\Delta P$	-329.2181 Pa

Tabla 7.10: Valores obtenidos a partir del análisis del perfil de velocidad

reactivos e incluso la obstrucción de éstos para el desalojo de los reactivos en exceso [50].

### 7.2.3. Perfil de la densidad de corriente

La Figura 7.28 presenta el perfil de la densidad de corriente en la capa del catalizador de la celda PEM. Ésta fue obtenida integrando la ecuación (6.1). Como se puede observar el perfil de la densidad de corriente es negativo con respecto al tiempo, esto debido a que por convenio cuando se trabaja la parte del cátodo se le representa con signo negativo. La variación de la corriente a través de la capa del catalizador respecto al tiempo es muy pequeña, esto podría justificarse debido que la caída de potencial de la celda (Fig. 7.23) es debido a que tenemos pérdidas de activación considerables y no perdidas por concentración en la capa del catalizador.

### 7.2.4. Perfil del flujo de $O_2$

Analizando el perfil del flujo del  $O_2$  presente en la Figura 7.29 se puede observar que la variación es prácticamente despreciable debido a la poca variación en el perfil de la densidad de corriente, lo cual tiene sentido si se considera que podrían existir también perdidas por concentración, las cuales son insignificantes tal y como se muestra la curva de polarización.

### 7.2.5. Perfil de concentración de $O_2$ , $H_2O$ y $H_2$

Se evaluaron los perfiles de concentración del oxígeno y agua para el lado del cátodo y el perfil de concentración del hidrógeno en el lado del ánodo ambos en la capa del catalizador que es donde tiene lugar las reacciones. Las Figuras 7.30, 7.31 y 7.32 representan los perfiles de oxígeno, agua e hidrógeno respectivamente. Analizando los perfiles del oxígeno e hidrógeno se puede corroborar que la velocidad de difusión en el ánodo es mayor que en el cátodo ya que los valores del perfil obtenido para el

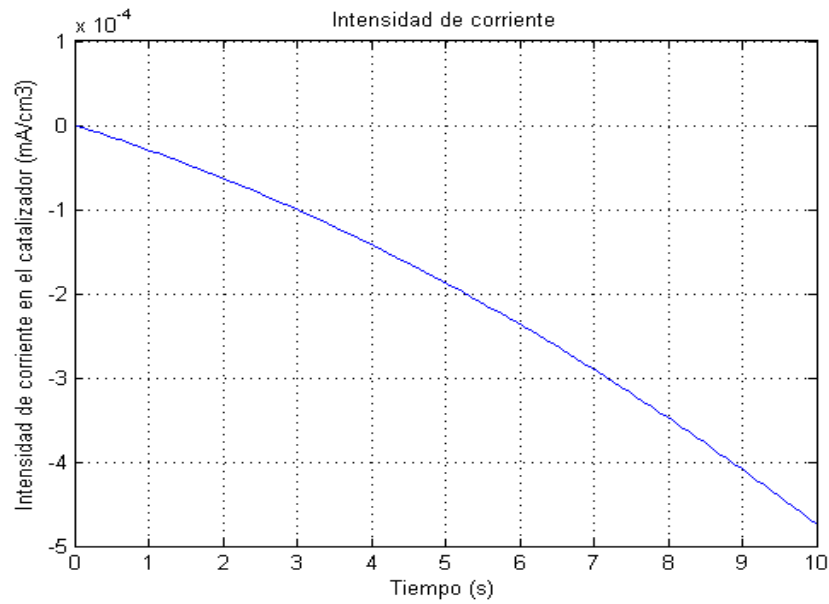


Figura 7.28: Perfil de la densidad de corriente

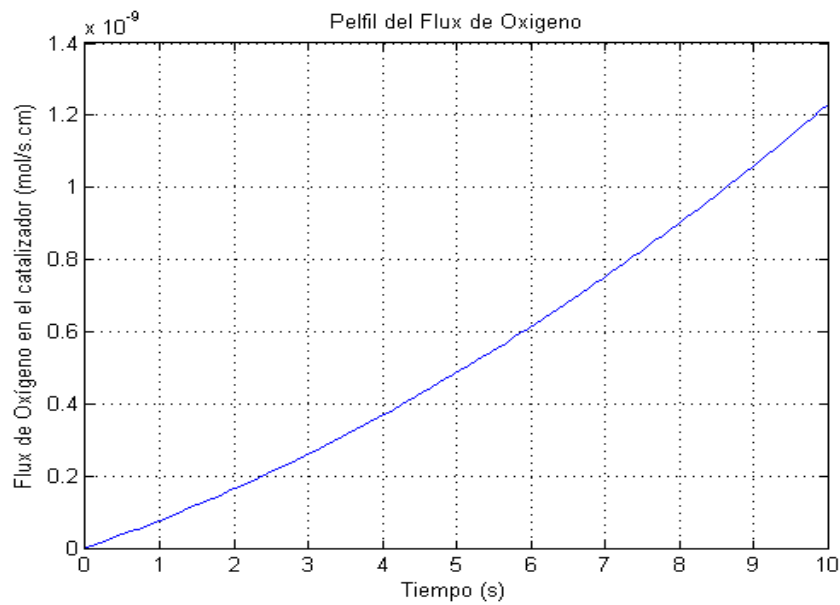


Figura 7.29: Perfil de flujo del Oxígeno

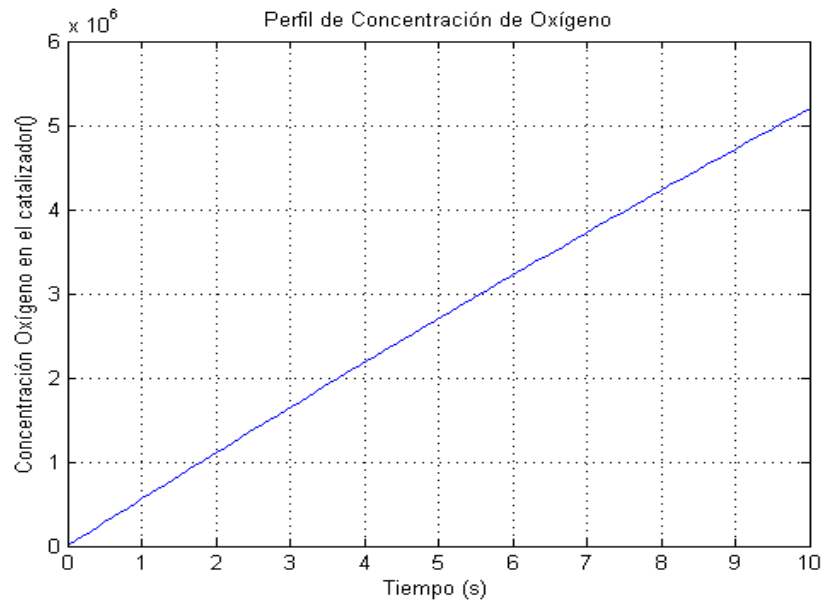


Figura 7.30: Perfil de concentración del Oxígeno

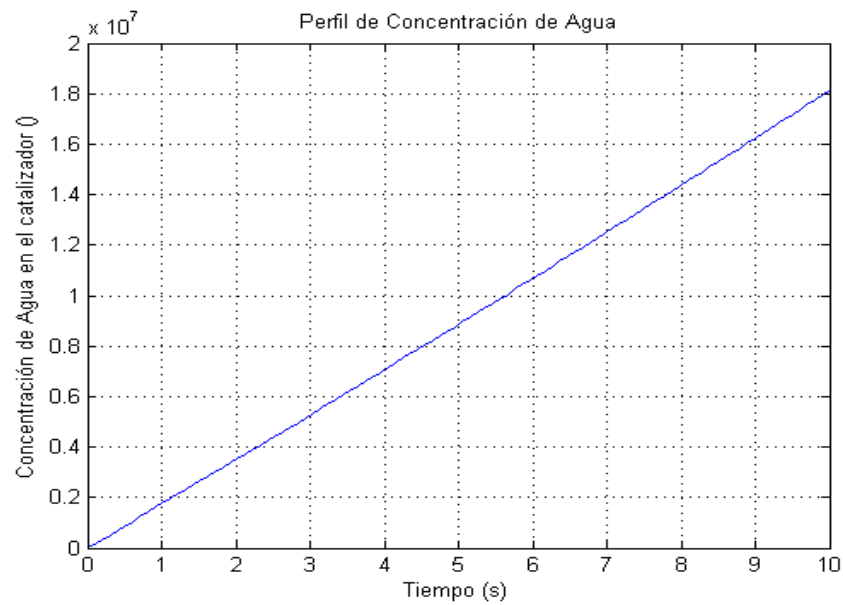


Figura 7.31: Perfil de concentración del Agua



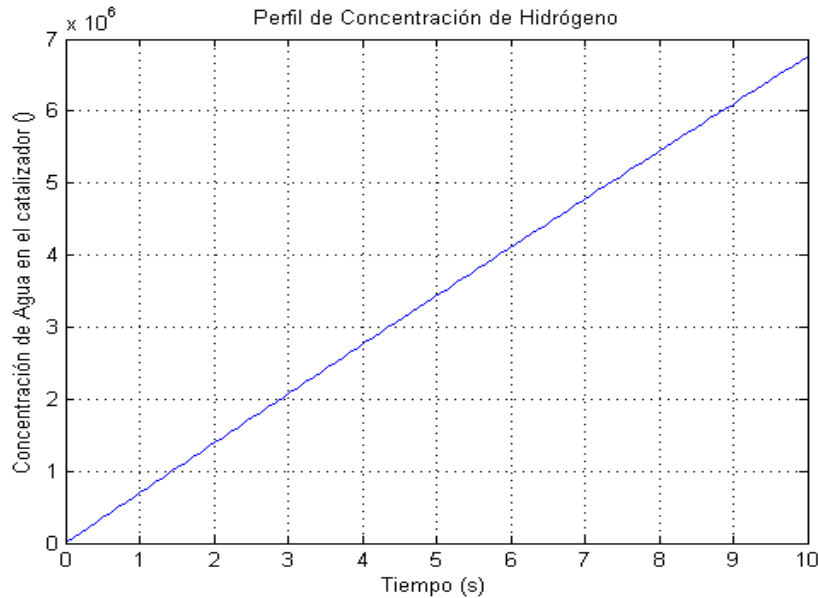


Figura 7.32: Perfil de concentración del Hidrógeno

hidrógeno son mayores que los obtenidos para el oxígeno, sin importar que ambos sean alimentados a una velocidad de  $50 \text{ cm}^3/\text{s}$ . Lo que nos lleva a concluir que la reacción controlante del proceso es la que se lleva a cabo en el ánodo además de que a un potencial de 0.2613 V, el consumo de oxígeno aumentará hasta su total agotamiento.

Si se analiza el perfil de concentración de agua se puede observar que este es mayor a los anteriores debido a que la velocidad de difusión del agua va aumentando con respecto a la densidad de corriente.

### 7.3. Conclusiones

Ciertamente se tienen que proponer planes de soluciones de energía a los problemas que existen en la actualidad, la aplicación de una economía similar a la petroquímica basada en otros recursos naturales como la biomasa o los residuos lignocelulósicos podría ser una solución.

El desarrollo de una biorefinería debe tomar en cuenta la optimización de todos los posibles productos para llegar a ser lo más económicamente rentable, actualmente no existe una biorefinería 100% desarrollada, sin

embargo hay muchas compañías que están implementando biorefinerías a escala o basadas en la elaboración de ciertos productos. Las biorefinerías tal vez no sean completamente la salida al problema del agotamiento del petróleo en un corto e inclusive mediano plazo, pero podrían ser la fuente de otras industrias como la de los polímeros basada actualmente en la industria petrolera o ser las promotoras de la investigación tecnológica en áreas como la de las celdas PEM.

En la primera parte proponemos diagramas de flujos para la obtención de los monómeros precursores de la producción del nylon 6.6 el cual tiene un mercado mundial enorme. El principal propósito hasta ese punto era mostrar que el diseño de una biorefinería depende de muchos factores, los principales son la definición adecuada de los productos, así como las materias primas disponibles para el proceso. La relación de monómeros/pentosanos era muy similar en todas las simulaciones, sin embargo el diagrama de flujo de procesos para alcanzarla en algunos era muy diferente. Con base a las simulaciones desarrolladas en este trabajo, se puede decir que el principal factor que condiciona los diagramas de flujo del proceso y las condiciones de operación de éste, es la cantidad de agua utilizada para la hidrólisis ácida.

Por otra parte, en lo referente a las celdas PEM se trata de resolver algunas dudas del funcionamiento, así como de proporcionar algunos parámetros los cuales son experimentalmente muy difíciles de medir, recalcando lo interrelacionado que se encuentran el trabajo experimental con el teórico en cuanto al desarrollo eficaz de nuevas tecnologías se refiere. La mínima incertidumbre en algunos valores y su considerable efecto en la eficacia del proceso demuestra que el éxito de alternativas como el de las celdas PEM se basa en un correcto estudio de los materiales, los reactivos y los procesos que se llevan a cabo en su interior. Con fundamento en las simulaciones realizadas respecto a la celda PEM en las condiciones trabajadas, se puede argumentar que las máximas pérdidas de eficiencia sufridas son debido a pérdidas por activación las cuales incluyen las pérdidas por cruce aunque estas son mínimas, las pérdidas por concentración son despreciables y las pérdidas óhmicas son las comúnmente presentadas y reportadas en la bibliografía [19]. Se sustenta que considerar un valor de  $i_0 = 1.06 \times 10^{-5} \text{ mA/cm}^2$  es más adecuado para la simulación de la celda PEM bajo las condiciones presentes con respecto a los otros 2 valores analizados. Por último se puede atribuir que la condensación del agua es provocada por la caída de presión en los canales.

---

# Bibliografía

---

- [1] Adler E. (1977). Lignin chemistry: past, present and future. *Wood Sci. Technol.*, 11:169–218, 1977.
- [2] Tengerdy R. P. & Nagy J. G. (1988). Increasing the feed value of forestry waste by ammonia freeze explosion treatment. *Biol. Wastes.*, 25:149–153, 1988.
- [3] Vidal P. F. & Molinier J. (1988). Ozonolysis of lignin- improvement of in vitro digestibility of poplar sawdust. *Biomass*, 16:1–17, 1988.
- [4] Higuchi T. (1990). Lignin biochemistry: biosynthesis and biodegradation. *Wood Sci. Technol.*, 24:23–63, 1990.
- [5] Boominathan K. & Reddy C. A. (1992). camp-mediated differential regulation of lignin peroxidase and manganese-dependent peroxidase production in the white-rot basidiomycete phanerochaete chrysosporium. *Biomass*, 12:5586–5590, 1992.
- [6] Holtzapple MT. 1993c. *Encyclopedia of Food Science, Food Technology and Nutrition, vol. 4*. Academic Press, London, 1993.
- [7] Moniruzzaman M. (1995). Saccharification and alcohol fermentation of steam-exploded rice straw. *Bioresour. Technol.*, 55:111–117, 1995.
- [8] Hernández M. (1997). *Decoloración de efluentes alcalinos de industrias papeleras por Strptomycetes spp.:* aspectos químicos y enzimáticos. Tesis doctoral. Lund. Suecia, 1997.
- [9] Schmidt A. S. & Thomsen A. B. (1998). Optimization of wet oxidation pretreatment of wheat straw. *Bioresour. Technol.*, 64:139–151, 1998.

- 
- [10] Larsson S. (2000). *Ethanol from lignocellulose-Fermentation inhibitors, detoxification and genetic engineering of Saccharomyces cerevisiae for enhanced resistance*. Tesis doctoral.Universidad de Alcala de Henares, 2000.
- [11] Ballesteros M. (2001). *Biocombustibles para el transporte:Tecnologías Energéticas e Impacto Ambiental*. McGraw-Hill, 2001.
- [12] Galbe M. Zacchi G. (2002). A review of the production of ethanol from softwood. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, 59:618–628, 2002.
- [13] Sun Y. Cheng J. (2002). Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Bioresurce Technology*, 83:1–11, 2002.
- [14] Oliva Dominguez J. M. (2003). *Efecto de los productos de degradación originados en la explosión por vapor de biomasa de chopo sobre kluyveromyces marxianus*. PhD thesis, 2003.
- [15] R. Aguilar, J. A. Ramírez, Gil Garrote, and Manuel Vázquez. Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse. *Journal of Food Engineering*, 55:309–318, 2002.
- [16] Navarro A. A. González A. Carrasco J. E. & Ballesteros M. (2000) Ballesteros I., Oliva J. M. Effect of chip size on steam explosion pretreatment of softwood. *Biotechnol. Bioeng.*, 84/86:97–110, 2000.
- [17] Manzanares P. Negro M. J. & Ballesteros I. Ballesteros M., Oliva J. M. Ethanol production from paper material using a simultaneous saccharification and fermentation system in a fed-batch basis. *World J. Microbiol. Biotechnol.*, 18:559–561, 2002.
- [18] Oliva J. M. Carrasco J. E. Cabañas A. & Navarro A. A. (1998) Ballesteros M., Ballesteros I. Effects of surfactants and zeolites on simultaneous saccharification and fermentation of steam-exploded poplar biomass to ethanol. *Biotechnol. Bioeng.*, 70/72:369–381, 1998.
- [19] Frano Barbir. *PEM Fuel Cell - Theory and Practice*. ELSEVIER, 2005.
- [20] A. Bard and L. R. Faulkner. *Electrochemical Methods*. John Wiley & Sons, 1980.
- [21] & Fernqvist T. (1996) Bjerre A. B., Olesen A. B. Pretreatment of wheat straw using combined wet oxidation and alkaline hydrolysis resulting in convertible cellulose and hemicellulose. *Biotechnol. Bioeng.*, 49:568–577, 1996.
-

- 
- [22] Kenneth Valentas Bo Zhang, Marc von Keitz. Maximizing the liquid fuel yield in a biorefining process. *Biotechnology and Bioengineering*, 105 No. 5:903–912, 2008.
- [23] J.O'M. Bockris and S. Srinivasan. *Fuel Cells: Their Electrochemistry*. McGraw-Hill, 1969.
- [24] U. Bossel. The birth of the fuel cell 1835-1845. European Fuel Cell Forum, 2000.
- [25] J. Bozell and R. Landucci. Alternative feedstock program - technical and economic assessment. US Department of Energy, 1992.
- [26] E. Chen. *Fuel Cell Technology Handbook*. CRC Press, 2003.
- [27] Dare P. H. & McDonald A. G. (1989) Clark T. A., Mackie K. L. Steam explosion of the softwood pinus radiata with sulfur dioxide addition.ii. *J. Wood Chem. Technol.*, 9:135–166, 1989.
- [28] Biomass R&D Technical Advisory Committee. Vision for bioenergy and biobased products in the united states.
- [29] National Research Council. Biobased industrial products, priorities for research and commercialization. National Academic Press, 2000.
- [30] Cadoche L. & López G. D. Hydrolysis of lignocellulosic materials for ethanol production: a review. *Biol. Wastes*, 30:153–157, 1989.
- [31] Duff S. J. B. & Murray W. D. Bioconversion of forest products industry waste cellulosic to fuel ethanol. *Bioresour. Technol.*, 55:1–33, 1996.
- [32] McMillan J. D. *Pretreatment of lignocellulosic biomass. In: Enzymatic conversion of biomass for fuel production*. American Chemical Society, 2003.
- [33] R. Datta, S. P. Tasi, and P. Bonsignore. Technological and economics potential of poly (lactic acid) and lactic acid derivatives. *FEMS Microbiolol.*, No. 16:221–231, 1995.
- [34] Lynd L. R.; Cushman J. H.; Nichols R. J.; Wyman C. E. Fuel ethanol from cellulosic biomass. *Science*, No. 251:1318, 1991.
- [35] M. Eggersdorfer, J. Meyer, and P. Eckes. Use of renewable resources for non-food materials. *FEMS Microbiolol.*, No. 103:355–364, 1992.
-

- 
- [36] Robert Socolow et al. Solving the climate problem. technologies available to curb co2 emissions. *Environment*.
- [37] & Vignon M. R. (1991) Excoffier G., Toussaint B. Saccharification of steam-exploded poplar wood. *Biotechnol. Bioeng.*, 38:1308–1317, 1991.
- [38] & Lee Y. H. Fan L. T., Gharpuray M. M. *Cellulose hydrolysis*. Springer, 1987.
- [39] Renzo Di Felice, Aldo Bottino, Gustavo Capannelli, Antonio Comite, and Tommaso Di Felice. Kinetics of adiponitrile hydrogenation over rhodium-alumina catalysts. *Internal Journal of Chemical Reactor Engineering*.
- [40] Brenes M. Guillén R. & Heredia A. (1998) Fernández-Bolaños J., Felizón B. Hydroxytyrosol and tyrosol as the main compounds found in the phenolic fraction of steam-exploded olive stones. *J. Am. Oil. Chem. Soc.* 75, 75:1643–1649, 1998.
- [41] Heredia A. Rodriguez R. Guillén R. & Jimenez A. (2001) Fernández-Bolaños J., Felizón B. Steam-explosion of olive stones: hemicellulose solubilization and enhancement of enzymatic hydrolysis of cellulose. *Bioresour. Technol.*, 79:53–61, 2001.
- [42] Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. Global status report. renewables. World Watch Institute, Washington, DC, 2008.
- [43] G Galbe, M.; Zacci. A review of the production of ethanol from softwood. *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, No. 59:403–465, 2002.
- [44] Sara Gámez, Juan Jose González-Cabriales, José Alberto Ramírez, Gil Garrote, and Manuel Vázquez. Study of the hydrolysis of sugar cane bagasse using phosphoric acid. *Jornal of Food Engineering*, 74:78–88, 2006.
- [45] C.J. Geankoplis. *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. Ed. 3. CECSA, 1998.
- [46] O.J. Goddijn. Plants as bioreactors. *Trends Biotechnol.*, No. 13:379–387, 1995.
- [47] W. R. Grove. On voltaic series and the combination of gases by platinum. *London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, No. 3,14:127–130, 1839.
-

- 
- [48] M. Gruber, P. R.; O'Brien. *Poly lactides*.
- [49] J. Hettenhaus, A. Wiseloge, and R. Wooley. Corn stover co-products, a course for commercialization. <http://www.ott.doe.gov/biofuels/newsearchdb.cgi>, 2000.
- [50] Pablo Hidalgo. "diseño de una pila de combustible". Master's thesis, Instituto Tecnológico de Tuxtla Gutiérrez, 2010.
- [51] B. Hileman. Case grows for climate change. *Chemical – Engineering News*, No. 77:16–23, 1999.
- [52] & Sturgis R. (1992) Holtzapple M. T., Lundeen J. E. Pretreatment of lignocellulosic municipal solid waste by ammonia fiber explosion (afex). *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 34/35:5–21, 1992.
- [53] Ashok G. Patibandla S. L. & Dale B. E. (1991) Holtzapple M. T., Jun J. H. The ammonia freeze explosion (afex) process: a practical lignocellulose treatment. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 28/29:59–74, 1991.
- [54] George W. Huber and Randy D. Cortright. Renewable alkanes by aqueous-phase reforming of biomass-derived oxygenates. *Angewandte*, 43:1549–1551, 2004.
- [55] Doran JB. Ingram LO. Conversion of cellulosic materials to ethanol. *FEMS Microbiology Reviews*, 16:235–241, 1995.
- [56] Kl. Kadam and JD. McMillan. Availability of corn stover as a sustainable feedstock for bioethanol production. *Bioresource Technology*, No. 88:17–25, 2003.
- [57] Birgit Kamm, Patrick R. Gruber, and Michael Kamm. *Biorefineries - Industrial Processes and Products. Status Quo and Future Directions. Vol. 1*. WILEY-VCH, 2006.
- [58] & McKewn J. Khan A. W., Labrie J. P. Effect of electron-beam irradiation pretreatment on the enzymatic hydrolysis of softwood. *Biotechnol Bioeng.*, 28:1449–1453, 1986.
- [59] Schmidt A. S. & Thomsen A. B. (2002) Klinnke H. B., Ahring B. K. Characterization of degradation products from alkaline wet oxidation of wheat straw. *Bioresour. Technol.*, 82:15–26, 2002.
- [60] J. Larminie and A. Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. John Wiley & Sons, 2003.
-

- 
- [61] Allen S. G. Lichwa J. Antal M. J. & Lynd L. R. (2002) Laser M. S., Schulman D. A comparison of liquid hot water and steam pretreatments of sugar cane bagasse for bioconversion to ethanol. *Bioresour. Technol.*, 81:33–44, 2002.
- [62] Nilvebrant N. O. & Jönsson L. J. (2002) Martín C., Galbe M. Comparison of the fermentability of enzymatic hydrolyzates of sugarcane bagasse pretreated by steam explosion using different impregnating agents. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 98/100:699–716, 2002.
- [63] Carlos Guzmán Martínez. Desarrollo de electrodos de difusión de gas. Master's thesis, Maestría en Electroquímica del Programa de Posgrado en Electroquímica CIDETEQ, 2007.
- [64] W. J. McKillip. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 6th Ed., Vol. 15.* WILEY-VCH, 2003.
- [65] & Craig W. K. (1988) Mes-Hartree M., Dale B. E. Comparison of steam and ammonia pretreatment for enzymatic hydrolysis of cellulose. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 29:462–468, 1988.
- [66] Scatter L. D. Millet M. A., Baker A. J. Physical and chemical pretreatment for enhancing cellulose saccharification. *Biotechnol. Bioeng. Symp.*, 6:125–153, 1976.
- [67] Himmel ME Mitchell DJ, Grohmann K. Effectiveness of the degree of acetylation of the enzymatic digestion of acetylated xylans. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 10:111–121, 1990.
- [68] Ballesteros I. Oliva J. M. Cabañas A. & Ballesteros M. (2003 a) Negro M. J., Manzanares P. Changes in various physical/chemical parameters of pinus radiata wood after steam explosion pretreatment. *Biomass Bioenergy*, 2003.
- [69] Ballesteros I. Oliva J. M. Cabañas A. & Ballesteros M. (2003 a) Negro M. J., Manzanares P. Study of pretreatment conditions to enhance ethanol production from poplar biomass. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 2003.
- [70] J. S. Newman. *Electrochemical Systems.* Prentice Hall, 1991.
- [71] Boynton B. L. Keller F. A. & Schell D. J. (1998) Nguyen Q. A., Tucker M. P. Dilute acid pretreatment of softwood. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 70/72:77–87, 1998.
-



- 
- [72] Keller F. A. & Eddy F. P. (2000) Nguyen Q. A., Tucker M. P. Optimization of reverse-flow, two-temperatures dilute-acid pretreatment to enhance biomass conversion to ethanol. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 84/86:561–576, 2000.
- [73] Keller F. A. Beaty D. A. Connors K. M. & Eddy F. P. (1999) Nguyen Q. A., Tucker M. P. Dilute acid hydrolysis of softwoods. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 133/142:85–101, 1999.
- [74] National Renewable Energy Laboratory (NREL).
- [75] Potts D. Fein J. E. Griffith R. Beck M. J. Dahlgren D. Wallin T. O'Boyle A., Good D. The cash process. The Swedish Ethanol Foundation (Bioalcohol Fuel Foundation)., 1991.
- [76] US Department of Energy.
- [77] R. Perry and D. Green. *Perry's Chemical Engineering Handbook*. McGraw-Hill, 1997.
- [78] & Saddler J. N. (1992) Ramos L. P., Breuil C. Comparison of steam pretreatment of eucalyptus, aspen and spruce wood chips and their enzymatic hydrolysis. *Appl. Biochem. Biotechnol*, 34/35:37–48, 1992.
- [79] H. Roper. Perspektiven der industriellen nutzung nachwachsender rohstoffe, insbesondere von starke und zucker. *Mitteilung der Fachgruppe Umweltchemie und Okotoxikologie der Gesellschaft Deutscher Chemiker*, No. 7:6–12, 2001.
- [80] T. Sooknoi R. G. Mallinson L. L. Lobban D. E. Resasco S. Sitthisa, M. C. Camacho. Improvement of bio-oil molecule for a gasoline octane booster. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*.
- [81] & Briones R. (1995) San Martin R., Perez C. Simultaneous production of ethanol and kraft from pine using steam explosion. *Biore-sour.Technol.* 53, 53:217–223, 1995.
- [82] Ludwig CH. Sarkanen KV. *Definition and nomenclature. In: Lignins - occurrence, formation, structure and reactions*. Wiley-Interscience, 1971.
- [83] L. B. Schilling. Chemicals from alternative feedstock in the united states. *FEMS Microbiolol.*, No. 16:355–364, 1995.
-

- 
- [84] Masayuki Shirai and Masahiko Arai. Hydrogenation of furan with hydrogen atoms permeating through a palladium membrane. *Langmuir*, 15:1577–1578, 1999.
- [85] K. Soyez, B. Kamm, and M. Kamm. The green biorefinery, proceedings of. 1st international green biorefinery. Conference, Neuruppin, 1997.
- [86] Galbe M. Zacchi G. Palmqvist E. & Hahn-Hägerdal B. (1998a) Stenberg K., Tenborg C. Recycling of process stream in ethanol production from softwood based on enzymatic hydrolysis. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 70/72:697–708, 1998.
- [87] Reczey K. Galbe M. & Zacchi G. (2000a) Stenberg K., Bollók M. Optimisation of steam pretreatment of so<sub>2</sub> impregnated mixed softwood for ethanol production. *J. Chem. Tech Biotechnol.*, 71:299–308, 1998.
- [88] Reczey K. Galbe M. & Zacchi G. (2000a) Stenberg K., Bollók M. Effect of substrate and cellulose concentration on simultaneous saccharification and fermentation of steampretreated softwood for ethanol production. *Biotechnol. Bioeng.*, 68:204–210, 2000.
- [89] B. Sunden and M. Faghri. *Transport Phenomena in Fuel Cells*. WIT-PRESS, 2005.
- [90] Ross Taylor and R. Krishna. *Multicomponent mass transfer*. Wiley Series, 1993.
- [91] Galbe M. Zacchi G. Larsson S. & Hahn-Hägerdal B. (1998) Tenborg C., Stenberg K. Comparison of so<sub>2</sub> and h<sub>2</sub>so<sub>4</sub> impregnation of softwood prior to steam pretreatment on ethanol production. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 70/72:3–15, 1998.
- [92] & Overend R. P. (1990) Thring R. W., Chornet E. Recovery of a solvolytic lignin: effects of spent liquor/acid volume ratio, acid concentration and temperature. *Biomass*, 23:289–305, 1990.
- [93] Hayward T. K. & Philippidis G. P. (1996) Torget R., Hatzis C. Optimization of reverse-flow, two-temperatures dilute-acid pretreatment to enhance biomass conversion to ethanol. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 57/58:85–101, 1996.
- [94] Himmel M. & Grohmann K. (1990) Torget R., Werdene P. Dilute acid pretreatment of short rotation woody and herbaceous crops. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 24/25:115–126, 1990.
-

- 
- [95] Himmel M. & Grohmann K. (1991) Torget R., Walter P. Dilute acid pretreatment of corn residues and short rotation woody crops. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 28/29:75–86, 1991.
- [96] Spenser M. J. Laser M. S. Antal M. J. & Lynd LR. Van Walsun G. P., Allen S. G. Conversion of lignocelulosics pretreated with liquid hot water to ethanol. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 57/58:157–170, 1996.
- [97] Reczey K. & Thomsen A. B. (2003) Varga E., Schmidt A. S. Pretreatment of corn stover using wet oxidation to enhance enzymatic digestibility. *Appl. Biochem. Biotechnol.*, 104:37–50, 2003.
- [98] Manuel Vázquez, Martha Oliva, Simón J. Téllez-Luis, and José A. Ramírez. Hydrolysis of sorghum straw using phosphoric acid: Evaluation of furfural production. *Bioresource Technology*, 98:3053–3060, 2007.
- [99] C. Vila, V. Santos, and J.C. Parajó. Recovery of lignin and furfural from acetic acid water hcl pulping liquors. *Bioresource Technology*, 90:339–344, 2003.
- [100] Labavitch J. M. & Shoemaker S. P. (1997) Vlasenko E. Y., Ding H. Enzymatic hydrolysis of pretreated rice straw. *Biores. Technol.*, 59:109–119, 1997.
- [101] D. Wilke. Chemicals from biotechnology: molecular plant genetic will challenge the chemical and the fermentation industry. *Appl. Microbiol., Biotechnol.*, (AMB), No. 52:135–145, 1999.
- [102] David Tin Win. Furfural gold from garbage.
- [103] U. Witt, R. J. Müller, and H. Widdecke. Synthesis, properties and biodegradability of polyesters based on 1,3-propanediol. *Macrom. Chem. Phys.*, No. 195:793–802, 1994.
- [104] T Yosida and T. Nagasawa. -poly-l-lysine: microbial production, biodegradation and application potential. *Appl. Microbiol., Biotechnol.*, (AMB), No. 62:21–26, 2003.
- [105] & Tsao G. T. (1998) Zheng Y. Z., Lin H. M. Pretreatment for cellulose hydrolysis by carbon dioxide explosion. *Biotechnol. Prog.*, 14:890–896, 1998.
- [106] H. Zoebelin. *Dictionary of Renewable Resources*. Wiley-VCH, 1930.
-