

Escuela Superior Politécnica del Litoral

Facultad de Ciencias Naturales y

Matemáticas

Diseño de un proceso para la obtención de furfural como líquido orgánico portador de hidrógeno (LOHC) a partir de residuos agroindustriales

Proyecto Integrador

Previo la obtención del
Título de:

Ingeniero Químico

Presentado por:

Ana Abigail Cárdenas Rosado

Melanny Johemy Jordán Vásquez

Guayaquil -

Ecuador

Año: 2023

Dedicatoria

Dedico el presente proyecto a mi familia.

Los que me han criado, a los que me han visto crecer y los que han crecido conmigo.

Todos ustedes son testigos del esfuerzo de este gran logro, y mis logros son suyos.

Ana Abigail Cárdenas Rosado

Dedicatoria

Dedico el presente proyecto a mi familia, especialmente mi mamá y mi tío Danny, por su constante apoyo y motivación durante mis estudios.

A mis abuelos, Washington y Jacinto, quienes fueron parte importante de mi infancia y adolescencia. Les estaré siempre agradecida por sus ejemplos de constancia, trabajo duro e incansable amor a sus familias.

A mi amada mascota Marco Díaz, quien es mi fiel compañero desde hace 4 años y me ha acompañado en tiempos solitarios.

A mis artistas favoritos, Charlie Puth y BTS, por ser responsables de esas pequeñas alegrías y motivación constante que puedo encontrar en sus líricas.

Melanny Johemy Jordán Vásquez

Agradecimientos

Agradezco en primer lugar a Dios, por Ser mi guía y fortaleza. A mis padres por guiarme y aconsejarme, por ser mi fuente de inspiración y por su apoyo incondicional. A mis hermanos por saber que siempre puedo contar con ustedes. Mi más sincero agradecimiento al Dr. Chistopher Varela y la Ing. Alejandra Risco por su guía, por siempre impulsar a la excelencia y por ser piezas claves durante la realización de este trabajo. A los profesores de la carrera que estuvieron siempre dispuestos a ayudarnos en todo este proceso.

Ana Abigail Cárdenas Rosado

Agradecimientos

Agradezco especialmente a nuestros tutores, el Dr. Christopher Varela y la Ing. Alejandra Risco, por su constante guía en el desarrollo del proyecto y ser ejemplos a seguir en mis aspiraciones académicas.

A la Dra. Maribel Jaramillo, el Dr. Joan Vera y la MSc. Myriam Santos, cuyas contribuciones fueron claves en el avance del tema de investigación y posterior tesis.

Melanny Johemy Jordán Vásquez

Declaración Expresa

Yo/Nosotros Ana Abigail Cárdenas Rosado y Melanny Johemy Jordán Vásquez acuerdo/acordamos y reconozco/reconocemos que:

La titularidad de los derechos patrimoniales de autor (derechos de autor) del proyecto de graduación corresponderá al autor o autores, sin perjuicio de lo cual la ESPOL recibe en este acto una licencia gratuita de plazo indefinido para el uso no comercial y comercial de la obra con facultad de sublicenciar, incluyendo la autorización para su divulgación, así como para la creación y uso de obras derivadas. En el caso de usos comerciales se respetará el porcentaje de participación en beneficios que corresponda a favor del autor o autores.

La titularidad total y exclusiva sobre los derechos patrimoniales de patente de invención, modelo de utilidad, diseño industrial, secreto industrial, software o información no divulgada que corresponda o pueda corresponder respecto de cualquier investigación, desarrollo tecnológico o invención realizada por mí/nosotros durante el desarrollo del proyecto de graduación, pertenecerán de forma total, exclusiva e indivisible a la ESPOL, sin perjuicio del porcentaje que me/nos corresponda de los beneficios económicos que la ESPOL reciba por la explotación de mi/nuestra innovación, de ser el caso.

En los casos donde la Oficina de Transferencia de Resultados de Investigación (OTRI) de la ESPOL comunique al/los autor/es que existe una innovación potencialmente patentable sobre los resultados del proyecto de graduación, no se realizará publicación o divulgación alguna, sin la autorización expresa y previa de la ESPOL.

Guayaquil, 26 de enero del 2024.



Ana Abigail Cárdenas
Rosado



Melanny Johemy Jordán
Vásquez

Evaluadores

MSc. María Verónica Ordóñez

Profesor de Materia

**Dr.-Ing Christopher Varela
Barreno**

Tutor de proyecto

MSc. Christian Macías Aguiar

Cotutor de proyecto

Resumen

Debido a la limitada disponibilidad de combustibles fósiles y su impacto ambiental, existe interés por sistemas energéticos basados en materias primas renovables. El hidrógeno verde se presenta como una potencial solución, sin embargo, su almacenamiento y transporte presenta un gran reto. Por ello, el presente trabajo propone el diseño para la producción de furfural a partir de residuos de tuza de choclo, ya que este compuesto sirve como método de almacenamiento indirecto, al ser un líquido portador orgánico de hidrógeno. El estudio consiste en un diseño experimental a escala laboratorio para su posterior simulación con proyección a escala industrial.

En la primera etapa de este proyecto se realizaron 14 pruebas experimentales basadas en el diseño experimental Hipercubo Latino de 3 parámetros. Se determinó el rendimiento de reacción y punto de ebullición para cada prueba. Mediante la metodología Superficie de Respuesta y los resultados de rendimiento de las muestras se determinó el set optimizado para ser el input a la simulación. A partir de la simulación se elaboró el análisis tecno-económico y huella de carbono.

Las condiciones óptimas resultaron: tamaño de partícula < 1mm sometida a ultrasonido, concentración al 10 % (v/v) de H₂SO₄ y 150 minutos de tiempo de reacción. La simulación operando en estas condiciones, el rendimiento fue del 95%, costo de producción de 2.4 de \$/kg, VAN de 0.38 M USD y TIR 12.74% y las variables de impacto ambiental en mayor concentración de huella de carbono fueron transporte de biomasa, diclorometano y refrigerante.

Palabras Clave: Síntesis, LOHC, Biomasa, Optimización, Simulación

Abstract

Due to the limited availability of fossil fuels and their environmental impact, there is interest in energy systems based on renewable raw materials. Green hydrogen is presented as a potential solution, however, its storage and transportation present a great challenge. Therefore, the present work proposes the design for the production of furfural from corn cob residues, since this compound serves as an indirect storage method, as it is an organic hydrogen carrier liquid. The study consists of an experimental design at laboratory scale for subsequent simulation with projection to industrial scale.

In the first stage of this project, 14 experimental tests were performed based on the 3-parameter Latin Hypercube experimental design. The reaction yield and boiling point were determined for each test. Using the Response Surface methodology and the performance results of the samples, the optimized set was determined to be the input to the simulation. From the simulation, the techno-economic analysis and carbon footprint were elaborated.

The optimal conditions were particle size < 1mm subjected to ultrasound, 10 % (v/v) concentration of H₂SO₄, and 150 minutes of reaction time. In the simulation operating under these conditions, the yield was 95%, the production cost of 2.4 \$/kg, NPV of 0.38 M USD and IRR 12.74% and the environmental impact variables with the highest concentration of carbon footprint were biomass transport, dichloromethane, and refrigerant.

Keywords: Synthesis, Biomass, Optimization, LOHC, Simulation.

Índice general

Resumen.....	I
Abstract	II
Índice general	III
Abreviatura.....	VI
Simbología	VII
Índice de Figuras	IX
Índice de Tablas	X
Capítulo 1	1
1. Introducción	2
1.1. Descripción del problema.....	2
1.2. Justificación del problema.....	4
1.3. Objetivos.....	6
1.3.1. Objetivo general.....	6
1.3.2. Objetivos específicos	6
1.4. Marco teórico.....	7
1.4.1. Líquido orgánico portador de hidrógeno (LOHC).....	7
1.4.2. Furfural a partir de tuza de choclo	8
1.4.3. Síntesis de Furfural (FF)	10
1.4.4. Etapas de síntesis y condiciones de operación.....	12
1.4.5. Huella de carbono de la síntesis de furfural	13
Capítulo 2.....	15

2.	Metodología	16
2.1	Diseño experimental y análisis estadístico	16
2.2	Experimentaciones a nivel de laboratorio	20
2.2.1	Pretratamiento de biomasa	21
2.2.2	Síntesis de furfural.....	22
2.2.2.1	Etapa I: Hidrólisis ácida.....	24
2.2.2.2	Etapa II: Deshidratación de pentosas	24
2.2.3	Purificación de producto.....	25
2.2.4	Caracterización del producto purificado	26
2.3	Modelado y simulación de la producción de furfural.....	27
2.4	Análisis tecno económico de la producción del LOHC	28
2.5	Análisis Ambiental	28
Capítulo 3	30
3.	Resultados obtenidos.....	31
3.1	Resultados experimentales de la síntesis de furfural	31
3.1.1	Rendimientos experimentales e interacción entre variables	32
3.1.2	Análisis estadístico y selección de condiciones óptimas.....	36
3.1.3	Validación de set optimizado	41
3.1.4	Resultados de pruebas de caracterización	43
3.2	Simulación del proceso de producción de furfural.....	45
3.3	Análisis tecno-económico del proceso escalado y comparación con otras tecnologías	48

3.4 Análisis ambiental: huella de carbono del proceso simulado.....	51
Capítulo 4	51
4. Conclusiones y recomendaciones	52
4.1 Conclusiones.....	52
4.2 Recomendaciones	53

Abreviatura

LOHC	Líquido Orgánico Portador de Hidrógeno
DoE	Diseño Experimental
LHC	Hibercubo Latino
RSM	Metodología de Superficie de Respuesta
PLANEE	Plan Nacional de Eficiencia Energética
ODS	Objetivos de Desarrollo Sostenible
GEI	Gases de Efecto Invernadero
H ₂ V	Hidrógeno Verde
P.E	Punto de ebullición
RPM	Revoluciones por minuto
TIR	Tasa Interna de Retorno
VAN	Valor Neto Actual
PRI	Periodo de Recuperación de Inversión

Simbología

m	Metro
mm	Milímetro
μm	Micrómetros
kg	Kilogramo
g	Gramos
t	Tonelada
kT	Kilotonelada
v/v	Porcentaje volumen a volumen
m^3	Metro cúbico
mL	Mililitro
L	Litro
MPa	Mega Pascal
bar	Bar
K	Kelvin
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius
H_2	Hidrógeno
HMF	Hidroximetilfurfural
CH_3COOH	Ácido acético
$\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_3$	Ácido levulínico
CO_2	Dióxido de Carbono

Simbología

mPa	Milipascal
s	Segundo
h	Hora
mol	Mol
W	Watts
KHz	Kilohercio
Na	Nivel de actividad de la fuente estimada
fe	Factor emisión
USD	Dólar estadounidense
M	Millón
LH ₂	Hidrógeno Líquido
CGH ₂	Hidrógeno comprimido
CO _{2eq}	Dióxido de carbono equivalente

Índice de Figuras

Figura 1.1 <i>Síntesis de furfural</i>	12
Figura 2.1 <i>Factores y niveles de estudio en Diseño Experimental propuesto</i>	18
Figura 2.2 <i>Secuencia de pretratamiento de biomasa</i>	21
Figura 2.3 <i>Sistema de destilación para la obtención de furfural a escala de laboratorio</i>	23
Figura 2.4 <i>Sistema de destilación para obtención de furfural</i>	25
Figura 2.5 <i>Sistema de destilación simple para la extracción de solvente diclorometano</i>	26
Figura 2.6 <i>Diagrama de flujo del proceso de producción de furfural a escala industrial</i>	27
Figura 3.1 <i>Rendimientos experimentales obtenidos en 14 pruebas de estudio</i>	36
Figura 3.2 <i>Parámetros interacción de las 14 pruebas experimentales</i>	37
Figura 3.3 <i>Diagrama de Pareto de efectos estandarizados</i>	38
Figura 3.4 <i>Gráficas de superficie por pretratamiento: a) o F1 (< 1mm), b F2 ((75-150) μm) y c) F3 (< 1 mm + ultrasonido)</i>	40
Figura 3.5 <i>Diagrama de flujo del proceso Batch</i>	45
Figura 3.6 <i>Diagrama de flujo del proceso Continuo</i>	46
Figura 3.7 <i>Diagrama de flujo del proceso Continuo</i>	49
Figura 3.8 <i>Costo aproximado de los principales componentes de almacenamiento de CGH2, LH2 y LOHC con capacidad para almacenar/hidrogenar 500 toneladas de hidrógeno al día</i>	50
Figura 3.9 <i>Diagrama de barras de los porcentajes de contribución a huella de carbono</i>	53

Índice de Tablas

Tabla 1.1 <i>Propiedades idóneas para compuestos LOHC</i>	8
Tabla 1.2 <i>Composición química de biomasa lignocelulósica en base seca</i>	9
Tabla 1.3 <i>Propiedades físicas de furfural</i>	10
Tabla 2.1 <i>Pruebas experimentables según Diseño Experimental propuesto</i>	19
Tabla 2.2 <i>Resumen de parámetros en Diseño de Experimentos (DoE)</i>	20
Tabla 3.1 <i>Codificación de variables y resultados experimentales</i>	32
Tabla 3.2 <i>Condiciones óptimas de la experimentación</i>	41
Tabla 3.3 <i>Validación experimental de set optimizado</i>	42
Tabla 3.4 <i>Resultados punto de ebullición y coloración</i>	43
Tabla 3.5 <i>Resultados de corrientes principales de simulación del proceso Batch y Continuo</i>	47
Tabla 3.6 <i>Delimitaciones del sistema, variables y consideraciones</i>	52

Capítulo 1

1. Introducción

Debido a la limitada disponibilidad de combustibles fósiles y a su impacto ambiental, existe mayor interés por un sistema energético basado en materias primas renovables, por ejemplo, a partir de residuos agrícolas. La comunidad científica ha encontrado en el hidrógeno una alternativa para esta transición energética. Sin embargo, por sus propiedades químicas y condiciones operacionales requeridas en el transporte y almacenamiento, su utilización es compleja.

Como parte de una propuesta innovadora, la utilización de líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs) sintetizados a partir de biomásas agroindustriales, se posicionan como una alternativa en el transporte y almacenamiento de hidrógeno eficiente, segura y a largoplazo.

1.1. Descripción del problema

En los últimos años, el problema de la contaminación global ha alcanzado límite de considerable peligrosidad. La Organización Mundial de la Salud (OMS) calcula que la contaminación atmosférica es responsable de más de siete millones de muertes prematuras al año en todo el mundo. Esta situación es la directa consecuencia de la continua reversión a la atmósfera de los productos de combustión proporcionados por los sistemas energéticos, como lo son los combustibles fósiles (Nicoletti et al., 2015).

En este sentido, existen considerables factores que pueden explicar la dependencia a estos recursos no renovables. Entre ellos, está el hecho de que han sido utilizados desde inicios del siglo XVIII a gran escala por consecuencia de la Revolución Industrial (Barbir et al., 1990). Por lo tanto, hoy en día la tecnología, infraestructura y disponibilidad de este recurso

causan que sus costos de producción y comercialización sean más económicos en comparación con otras fuentes de energía.

Por lo antes expuesto, es requerido la implementación de nuevas tecnologías orientadas hacia métodos de bajo impacto ambiental, económico y de alta eficiencia para cubrir la necesidad de desarrollo de los sectores productivos. La introducción de hidrógeno verde (H_2V) como vector energético, responde a esta demanda, ya que se posiciona como una solución viable para descarbonizar las cadenas de energía, mientras se implementan fuentes renovables como su materia prima. Sin embargo, al ser el elemento químico de menor densidad, su almacenamiento, manipulación y transporte son un problema importante pues requiere presiones elevadas (24.8 MPa) y altas temperaturas (20 K) (Aceves et al., 2000).

Por ello, los portadores orgánicos líquidos de hidrógeno (LOHC) se presentan como solución más viable ya que permiten absorber moléculas de hidrógeno en condiciones estándar. Estos a su vez pueden ser sintetizados de residuos agrícolas, fomentando la revalorización de residuos, diversificando suministros energéticos y de insumos, y apoyando el desarrollo de tecnologías renovables (Santos, 2020).

En dicho contexto, Ecuador, gracias a sus recursos naturales y posición geográfica, tiene el potencial de unirse a los esfuerzos de descarbonización. A ello, también se le suma que el país cuenta con una economía basada en la agricultura; por lo que, los desechos derivados de este sector representan un gran recurso. Actualmente existe un gran desaprovechamiento de estos residuos, principalmente por falta de investigación científica, escasa inversión para implementar tecnologías de transformación de biomásas, precios subsidiados de combustibles líquidos, entre otros (Calderón et al., 2017; Peláez & Espinoza, 2016).

Ante estas limitantes, en Ecuador se ha propuesto una hoja de ruta y estrategias para la producción de vectores energéticos como el H₂V. Con ello, se proyectan avances en la descarbonización de la economía, involucrando ejes estratégicos como la investigación, el desarrollo e innovación, el marco normativo y la cooperación internacional (Santos, 2020).

Así, alineando la investigación a esta ruta de transición, se busca presentar la tecnología de líquidos orgánicos a partir de biomásas como una propuesta escalable. De esta manera, se espera contribuir a la reducción de emisiones de gases de efecto invernadero y el cumplimiento de los compromisos sociales y ambientales de los Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS).

1.2. Justificación del problema

Según los estudios, en el año 2100 la temperatura media de la tierra habrá aumentado cerca de 1.5°C. Tal aumento de temperatura causará que cerca 1/6 de la población mundial estará expuesta a olas de calor graves cada ciertos cinco años (Cornejo & Wilkie, 2010). Considerando la posición estratégica de Ecuador en el marco de la transición y descarbonización eficiente de las matrices energéticas, es imperativo incorporar el concepto de la producción de H₂V.

Para que ello sea posible, en este tipo de producción se requiere de electricidad procedente de fuentes de energía renovable, como la eólica o solar, para dividir las moléculas de agua en hidrógeno y oxígeno. En este campo Ecuador cuenta con una gran ventaja, pues por sus hidroeléctricas, podría convertirse en un referente de la transición energética en América Latina (H2LAC Chile, 2023).

Ecuador posee un Plan Nacional de Eficiencia Energética 2016-2035 (PLANEE) para reducir uso de derivados de petróleo, en especial el sector de transporte. Estas medidas

permitieron que las emisiones de carbono causadas por la generación eléctrica en Ecuador se redujeran de 5 kT de CO₂ en 2014 a 1 kT de CO₂ en 2021 (Santos, 2020). Por eso, es necesario continuar proponiendo ideas innovadoras que promuevan el uso a futuro de hidrógeno proveniente de fuentes renovables y poco contaminantes.

Para que estas sean contempladas como sostenibles, es importante la implementación de una cadena de suministro a nivel nacional, contemplando áreas de producción, almacenamiento y distribución de este vector energético. Con ello, se abre camino al incentivo de políticas regulatorias de hidrógeno verde, la reducción de emisiones contaminantes y el inicio de propuestas escalables y competitivas a nivel mundial (Teichmann et al., 2011).

La siguiente investigación presenta el diseño de un proceso para el almacenamiento de hidrógeno a través de compuestos insaturados, conocidos como líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs). A nivel industrial, en estos sistemas es común la utilización de hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno, naftaleno, entre otros (Meng et al., 2021; Modisha et al., 2019). Sin embargo, una de las principales limitantes es la forma en que son sintetizados, pues tienden a ser obtenidos de fuentes como carbón o petróleo, y se requieren múltiples procesos de reformado y aromatización para una conversión final (Dean et al., 2011; Markiewicz et al., 2019; Sotoodeh et al., 2012). Además, factores tales como el peso molecular de estos compuestos, la presencia de grupos metilos y heteroátomos, y sus perfiles de toxicidad, afectan etapas posteriores de absorción y liberación de H₂ (Abdin et al., 2021; Chu et al., 2023). Por lo antes expuesto, es evidente que la utilización de recursos fósiles para la síntesis de LOHCs a largo plazo, no es una opción sostenible.

El ministerio de Ambiente, Agua y Transición energética asevera que la agricultura es uno de los sectores que más emisiones de Gases de Efecto Invernadero aporta a la atmósfera. Se calcula que el aporte es 160 millones de toneladas de CO₂ al año (Calderón et al., 2017). Una parte importante son generadas por la quema y/o descomposición de los residuos agrícolas. De ahí que el objetivo de la investigación radica en la utilización de desechos de biomasa como materia prima para la síntesis de LOHCs como parte del marco de desarrollo de sectores económicos modernos y sostenibles.

1.3. Objetivos

1.3.1. Objetivo general

- Diseñar un proceso de síntesis de furfural a partir de tuza de choclo mediante experimentación a escala laboratorio y su potencial escalado mediante simulación, evaluando su factibilidad tecno-económica y ambiental como portador orgánico líquido de hidrógeno (LOHC) en Ecuador.

1.3.2. Objetivos específicos

- Desarrollar un diseño experimental para la síntesis de furfural a escala laboratorio, para la selección de las condiciones de operación óptimas para maximizar su rendimiento.
- Evaluar la factibilidad técnica y económica de la producción de furfural de una propuesta simulada a escala industrial, considerando los resultados optimizados en el diseño experimental.

- Contrastar el impacto ambiental mediante un análisis de la huella de carbono de la propuesta de almacenamiento de hidrógeno con LOHC y otras formas de almacenamiento convencionales.

1.4. Marco teórico

1.4.1. Líquido orgánico portador de hidrógeno (LOHC)

Una vez que el hidrógeno sea producido, ya sea por fuentes renovables como la eólica o la solar, las etapas de la cadena de suministro como su almacenamiento y transporte a gran escala no son procesos triviales. De ahí que surge la necesidad de contar con compuestos intermediarios que permiten la distribución y el almacenamiento de este vector a condiciones de operación estables (Chu et al., 2023).

Los líquidos orgánicos portadores de hidrógeno (LOHCs) pueden ser empleados como una solución adecuada para dichos procesos a largo plazo, reutilizando la infraestructura existente de los combustibles líquidos. Una de sus grandes ventajas es el almacenamiento y la producción de hidrógeno (hidrogenación y deshidrogenación) sin liberar compuestos tóxicos hacia el ambiente (Teichmann et al., 2011). La viabilidad de estas tecnologías de almacenamiento depende de la selección de un compuesto orgánico con las propiedades deseadas presentadas en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1*Propiedades idóneas para compuestos LOHC (Ordóñez et al., 2022)*

Parámetros	Datos
Punto de fusión	< 30°C
Punto de ebullición	> 300°C
Capacidad de almacenamiento de hidrógeno	< 6%
Entalpía de hidrogenación	Baja

Por su parte, pese a que estos compuestos son considerados como una solución para el almacenamiento de hidrógeno, su desarrollo y aplicación aún están creciendo debido al uso de materiales carentes de sustentabilidad, actualmente utilizados como LOHCs. En este sentido, es esencial contar con un LOHC más ecológico que debe definirse mediante una larga lista de factores que incluyen su precio, densidad energética, y toxicidad (Chu et al., 2023). Esta es la razón principal por la que es importante considerar nuevas materias primas para la síntesis de LOHCs que provengan de fuentes renovables, tales como residuos agrícolas o agroindustriales, a la vez que se desarrollen oportunidades para la transición energética sostenible.

1.4.2. Furfural a partir de tuza de choclo

Furfural es un compuesto orgánico con diversas aplicaciones a nivel industrial y puede ser utilizado principalmente como disolvente de extracción para eliminar materiales aromáticos y otros materiales polares indeseables (Machado et al., 2016). Actualmente, es sintetizado por hidrólisis ácida y deshidratación de pentosas a partir de biomasa rica en hemicelulosa tales como subproductos agrícolas, mazorca de maíz y bagazo de caña de azúcar (Yong et al., 2022).

Las biomásas empleadas, de tipo lignocelulósicas, se compone principalmente de lignina, hemicelulosa y celulosa con una composición típica de 15-20%, 25-35%, y 40-50 respectivamente, en base seca (Li et al., 2016). Los contenidos de hemicelulosa de interés son polímeros que consisten elementalmente de pentosanos y pueden ser hidrolizados mediante un catalizador ácido a monosacáridos, que se deshidratan para obtener furfural (Hoydonckx et al., 2007). Así, como se puede observar en la Tabla 1.2, existen diferentes residuos de biomasa que pueden ser empleados para la obtención de furfural, siendo la tuza de choclo el residuo con mayor contenido de pentosano.

Tabla 1.2

Composición química de biomasa lignocelulósica en base seca (Yong et al., 2022)

Residuos de biomasa	Contenido de pentosano (%)	Contenido de celulosa (%)	Contenido de lignina (%)
Tuza de choclo	30-32	38.8	11.9
Bagazo de caña de azúcar	25-27	40-45	20-30
Tallo de maíz	26	38	18.5
Cáscara de arroz	16-18	37.1	24.1

En el contexto de la reutilización y disponibilidad de residuos agroindustriales y la síntesis de LOHCs, furfural sintetizado de residuos de tuza de choclo es una alternativa viable como portador de hidrógeno. La comparación entre las propiedades físicas de furfural Tabla 1.3, con la información recabada en la Tabla 1.1, ratifican que este compuesto orgánico posee un gran potencial como LOHC.

Tabla 1.3*Propiedades físicas de furfural (Yong et al., 2022)*

Parámetros	Datos
<i>Peso molar (g/mol)</i>	96.08
<i>Densidad a 20°C (g/mL)</i>	1.16
<i>Punto de ebullición (°C)</i>	161.7
<i>Punto de fusión (°C)</i>	-36.5
<i>Presión Crítica (MPa)</i>	5.502
<i>Temperatura Crítica (°C)</i>	397
<i>Solubilidad a 25°C en agua</i>	8.3
<i>Densidad de vapor</i>	3.3
<i>Viscosidad a 25°C (mPa s)</i>	1.49

1.4.3. Síntesis de Furfural (FF)

La etapa inicial del presente proyecto se basa en la síntesis de furfural a nivel de laboratorio a partir de tuzas de choclo. Típicamente en la literatura se reporta la producción de este compuesto orgánico mediante el uso de reactores o sistemas de destilación simple y por reflujo en operación batch. Además de ello, se controlan parámetros en las fases de tratamiento físico y químico tales como: tamaño de partícula de la biomasa, concentración del agente ácido, tiempo de reacción, temperatura y radio entre la biomasa y volumen de catalizador, respectivamente.

Generalmente, las experimentaciones a nivel de laboratorio que emplean material orgánico como biomasa requieren de etapas de tratamiento para garantizar una conversión selectiva y altos rendimientos. Como parte de la etapa de pretratamiento físico, por ejemplo, el secado y la reducción del tamaño de partícula permiten que las muestras reduzcan su porcentaje de humedad e incrementen el área superficial de contacto con la fase del

catalizador de tipo orgánico o inorgánico. Con ello, se beneficia en mayor medida al proceso de disrupción y separación de la fracción de lignina, hemicelulosa y celulosa (Badiei et al., 2014). Además, la selección del catalizador depende de la disponibilidad, costos y fuerza relativa de este.

Estos catalizadores favorecen el avance de la reacción; en este caso, la hidrólisis enzimática en sistemas de destilación a reflujo o reactores. En la literatura, es común encontrar experimentaciones a nivel de laboratorio empleando ácidos minerales, tales como H_2SO_4 , HCl y H_3PO_4 , a diferentes concentraciones para comparar rendimientos experimentales. Barbosa et al. en su investigación concluye que es posible lograr rendimientos mayores de furfural incrementando la concentración del ácido, independientemente del tipo de ácido empleado (Barbosa et al., 2014).

Por otra parte, variables como la temperatura y el tiempo de reacción favorecen a propiciar la reacción. Para ambos casos, un control oportuno permite que la disrupción de la biomasa se incremente y se generen condiciones idóneas para la deshidratación de pentosas en sistemas de destilación simple para la obtención de furfural. Sin embargo, temperaturas y tiempos de reacción mayores a $160\text{ }^\circ\text{C}$ y 180 minutos, pueden derivar a rendimientos bajos pues ocurre la degradación de furfural a otros compuestos intermediarios (Adebayo et al., 2023).

Otra alternativa a implementar como etapa de pretratamiento químico es la tecnología de ultrasonido. Cuando el material lignocelulósico se somete a sonicación, la accesibilidad y/o solubilidad de la biomasa aumentan en comparación con los procesos en condiciones silenciosas (Hassan et al., 2018). El diámetro del tamaño de los materiales lignocelulósicos

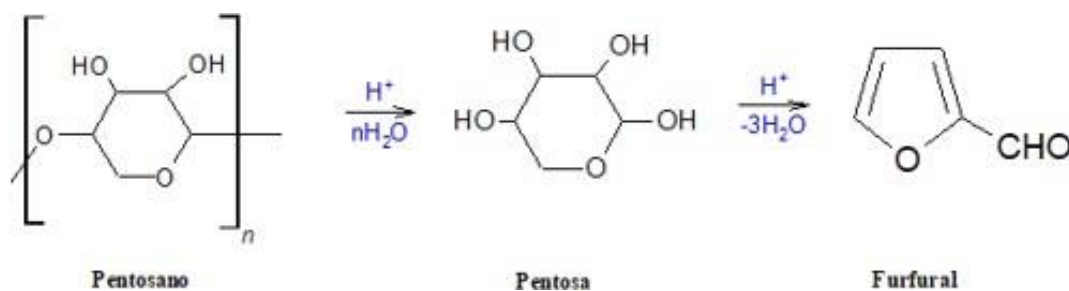
tiende a reducirse en la sonicación, aumentando el contacto con el disolvente y acelerando la conversión (Bussemaker & Zhang, 2013).

1.4.4. Etapas de síntesis y condiciones de operación

Para la producción de furfural a escala de laboratorio, se requieren de dos etapas: hidrólisis ácida de biomásas con alto contenido de pentosano ($C_5H_8O_4$)_n y deshidratación de pentosas ($C_5H_{10}O_5$)_n como es indicado en la Figura 1.1.

Figura 1.1

Síntesis de furfural (Sherif et al., 2021).



Como se observa en la Figura 1.1, en una primera instancia, durante el proceso de hidrólisis, el ácido empleado libera protones que pueden romper los enlaces de éter heterocíclicos en las cadenas monoméricas. La ruptura lleva después a producir pentosas en forma de xilosa ($C_5H_{10}O_5$), en mayor medida. Así, furfural y otros subproductos, tales como azúcar cetosas y aldehídos insaturados, son finalmente producidos en la etapa de deshidratación (Sherif et al., 2021).

En la literatura relacionada, es poco frecuente encontrar rangos de temperatura y tiempos de reacción para cada etapa mencionada antes. Además, la síntesis presenta sistemas diluidos y concentrados de los catalizadores ácidos. Una posible explicación para ello son

las características particulares que presentan las biomásas lignocelulósicas (contenido de hemicelulosa, celulosa y lignina).

Entre las múltiples investigaciones a nivel de laboratorio, es posible considerar que la etapa de reacción; es decir, aquella donde se genera el intermediario xilosa, es el paso más importante del mecanismo. A modo de ejemplos, Singh et al. (2017). reporta la recuperación de xilosa a partir de paja de arroz en sistemas diluidos de H_2SO_4 a diferentes concentraciones (0.1 – 0.6 % v/v). De sus hallazgos, para una recuperación de xilosa del 15.4%, las condiciones óptimas de operación fueron: 0.5 % (v/v) H_2SO_4 , radio 1:8 (ácido: biomasa), 90 minutos de reacción a 140 °C.

Por otra parte, A. J. Adebayo et al. (2023) reporta la purificación y optimización de furfural a partir de diferentes biomásas. En la etapa de hidrólisis, se optimizan parámetros como el tipo de residuo, la concentración del ácido sulfúrico, el radio (biomasa: ácido), el tiempo y la temperatura de reacción en un reactor cuyas características no son descritas en la investigación. Dichos parámetros son: tuza de choclo, 20% (v/v) H_2SO_4 y NaCl, radio 1:20, con 160 minutos de reacción a 160 °C, respectivamente.

1.4.5. Huella de carbono de la síntesis de furfural

El estudio de la huella de carbono se utiliza para cuantificar el impacto ambiental en el ciclo de vida de un proceso, del cual se desean reducir las emisiones directas o indirectas de CO_2 equivalentes.

Para el caso de la síntesis de furfural, el estudio de la huella de carbono puede ser logrado a través de un Análisis de Ciclo de Vida, LCA por sus siglas en inglés. Con esta metodología, se compila y evalúa las diferentes entradas, salidas y potenciales impactos de un proceso de producción a lo largo de su vida (International Organization for Standardization

(ISO), 2006). Pero para lograr esto se requiere definir objetivos y alcanzar el análisis. Con ello, se permite establecer posteriormente un inventario sobre insumos de energía, materiales y finalmente, una evaluación del impacto ambiental (Mehmeti et al., 2018).

En términos de la investigación, se pretende desarrollar esta metodología, centrándose únicamente en la etapa de la síntesis de laboratorio de furfural. Así, este será considerado el proceso principal, cuyas entradas pueden incluir el transporte de las tuzas de choclo, los reactivos y la cantidad de agua utilizados y el consumo energético de equipos. En cuanto a las salidas, deben tomarse en cuenta los desechos sólidos generados y otras interacciones ambientales

Capítulo 2

2. Metodología

2.1 Diseño experimental y análisis estadístico

Para realizar un control y caracterización completa de la síntesis de furfural a partir de los residuos de tuza de choclo, se requiere de la evaluación de diferentes factores que pueden influir en el proceso, ya sea a nivel de pretratamiento o etapas de hidrólisis y deshidratación. Así, luego de una revisión de estudios experimentales empleando diferentes biomásas, se pudieron seleccionar variables tales como el tamaño de la partícula de biomasa, el uso de ultrasonido, la concentración del catalizador ácido y el tiempo de reacción en la etapa de hidrólisis como los factores de estudio.

En la etapa de pretratamiento físico, la reducción del tamaño de partícula se logra a través de la trituración mecánica y molienda de la materia prima seca. Con ello, se permite aumentar el área superficial y el tamaño de los poros, de forma que, se facilita la digestibilidad enzimática y se reducen problemas de transferencia de calor y masa. De ahí, esta variable ha sido de interés en el estudio, considerando un tamaño de partícula base < 1mm, según lo reportado por Ambalkar et al. (2021), y una reducción subsecuente con un molino de laboratorio. Asimismo, en esta línea de pretratamiento, la aplicación de la tecnología de ultrasonido se contempló como una forma de tratamiento asistido para la conversión de biomasa lignocelulósica (Bussemaker & Zhang, 2013; Flores et al., 2021).

Por otro lado, como parte del tratamiento químico se emplean compuestos orgánicos e inorgánicos como catalizadores para provocar la disrupción y alteración de las estructuras complejas de la biomasa de trabajo. Así, en el estudio, considerando los resultados de investigación reportados por A, J. Adebayo et al. (2023), M. Sashikala and H. K. Ong (2007) y Barbosa et al. (2014), se trabajó con soluciones de H_2SO_4 y una cantidad fija de NaCl como

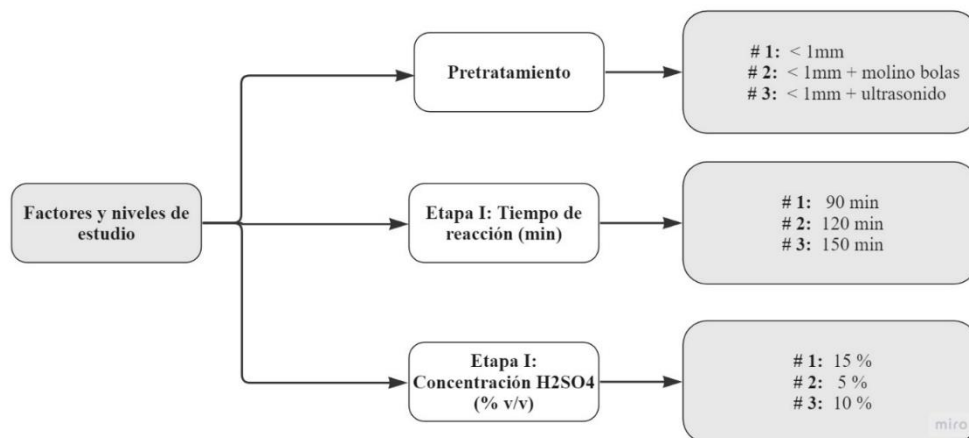
catalizadores para acelerar el proceso de conversión en la etapa de hidrólisis ácida. De esta forma, las soluciones de ácido seleccionadas (v/v) fueron del 5%, 10% y 15% como límite superior con el fin de evitar el desencadenamiento de otras reacciones que inhiban la producción de furfural, tal como lo reportó (Adebayo et al., 2023) al trabajar con concentraciones superiores al 20 %.

La variable del tiempo de reacción en la etapa de hidrólisis también fue examinada, para observar si tiene una alta influencia en la conversión a xilosa y posterior obtención del producto final, así como en la posible presencia de compuestos con pesos moleculares más altos que del furfural (Ramirez-Barria et al., 2018; Taylor et al., 2016). Así, los rangos de trabajos fueron de 90, 120 y 150 minutos, considerando los resultados óptimos de los diferentes procesos experimentales reportados por Adebayo et al. (2023) y Gupta et al. (2016).

Por otro lado, tras seleccionar los factores de estudio mencionados, se designaron y codificaron 3 niveles para cada uno. En la Figura 2.1, se contemplan las 3 variables de estudio y los diferentes valores designados por nivel. Cabe destacar que, en la etapa de pretratamiento, el tamaño base $< 1\text{mm}$ fue logrado a través del uso de una trituradora de laboratorio de uso casero.

Figura 2.1

Factores y niveles de estudio en Diseño Experimental propuesto



Como parte principal del diseño experimental, se requirió elegir el método de muestreo que permitirá obtener un tamaño de muestra representativo del fenómeno. Para su elección, se consideró que la técnica cuente principalmente con una cobertura integral y controlada de factores, cuya distribución sea uniforme y aleatoria en un espacio muestral definido de dimensión n . De ahí, que en la presente se empleó la técnica de Hipercubo Latino, LHC, por sus siglas en inglés, para reducir el número de pruebas, considerando diversas variables de entrada, independiente de su influencia en las respuestas seleccionadas (Lazic, 2004).

Además de lo mencionado anteriormente, la aplicación del método LHC representa grandes ventajas al compararse con el método factorial, pues si se toma en consideración las 3 variables analizadas y sus niveles, un total de 27 pruebas serán requeridas en el Diseño de Experimentos (DoE), sin contar réplicas. Sin embargo, al aplicar LHC, es posible determinar el número de muestras que se desean estudiar de forma independiente, considerando los factores y niveles, en un espacio de 3 dimensiones. Así, se consideraron 14 pruebas como el número total de ensayos en la fase experimental al aplicar LHC. Para esto se utilizó el

lenguaje de programación Python en el entorno de “Google *Colaboratory*”, también conocido como *Colab*, a través de sus bibliotecas (scipy.stats.qmc.LatinHypercube) para replicar el protocolo y cuyos resultados son presentados en la siguiente Tabla 2.1.

Tabla 2.1

Pruebas experimentales según Diseño Experimental propuesto

# Pruebas	Pretratamiento		Etapa I: Hidrólisis	
	Tamaño de partícula	Ultrasonido	Tiempo de reacción (min)	Concentración de H ₂ SO ₄ (% v/v)
1	<1 mm + molino bolas		120	15
2	<1 mm	✓	120	5
3	<1 mm + molino bolas		150	10
4	<1 mm + molino bolas		150	5
5	<1 mm		150	15
6	<1 mm		90	10
7	<1 mm	✓	90	5
8	< 1 mm		90	15
9	<1 mm + molino bolas		120	5
10	< 1 mm	✓	120	10
11	<1 mm		150	10
12	<1 mm + molino bolas		90	5
13	<1 mm	✓	150	10
14	<1 mm		120	5

Posterior al método de muestreo, se seleccionaron de las variables de respuesta a estudiar el rendimiento porcentual de furfural purificado. Las consideraciones del rendimiento se presentan en el Apéndice A.

Adicionalmente se realizó un análisis estadístico para optimizar el valor de rendimiento mediante la configuración de los parámetros de pretratamiento, concentración y tiempo de reacción. Para este caso, se empleó el método de análisis de Metodología de Superficie de Respuesta (RSM) usando el programa Minitab Statistical Software 2.0

A continuación, se presenta un resumen de todas las variables consideradas en el diseño experimental de la investigación Tabla 2.2.

Tabla 2.2

Resumen de parámetros en Diseño de Experimentos (DoE)

Parámetros		Descripción	
Factores de estudio	A	Pretratamiento	
		< 1mm	
		< 1mm + molino bolas	
	B	Etapa I: Tiempo de reacción (hidrólisis)	< 1mm + ultrasonido
			90 min
			120 min
			150 min
	C	Etapa I: Concentración de H ₂ SO ₄ (% v/v)	5 %
			10 %
			15 %
Variables de respuesta		Rendimiento experimental de furfural purificado	

2.2 Experimentaciones a nivel de laboratorio

Las pruebas experimentales se desarrollaron conjuntamente en el Laboratorio de Soberanía, Operaciones Unitarias y Servicios Generales de la Escuela Superior Politécnica del Litoral. Se llevó a cabo la síntesis, purificación y caracterización de furfural a partir de residuos de tuza de choclo o maíz amarillo obtenidos del Mercado Municipal Saucos 9 en la ciudad de Guayaquil.

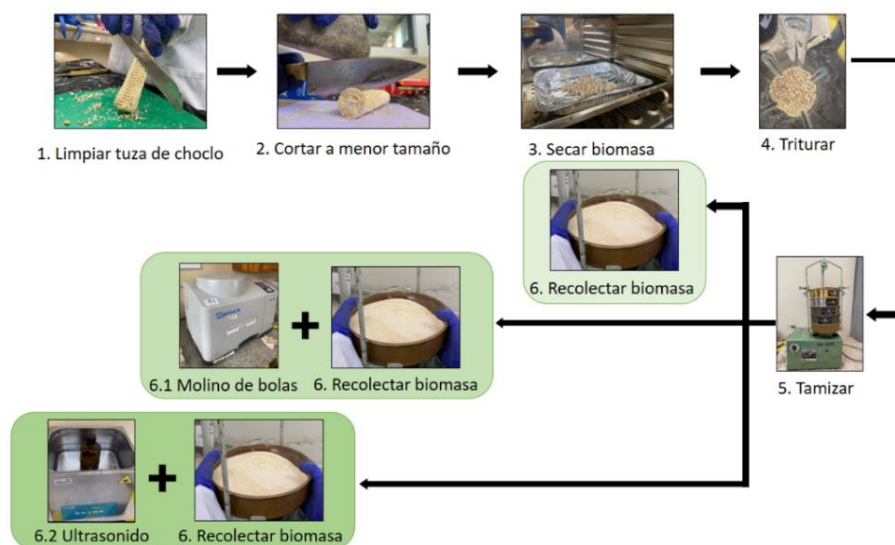
Además, por la variedad de razas de maíz del país (29 variedades), se recomienda una caracterización previa de la materia prima para determinar su contenido de pentosano, hemicelulosa, cenizas y lignina. En la investigación, esta caracterización no fue realizada en las pruebas.

2.2.1 Pretratamiento de biomasa

Para la etapa de pretratamiento se receptaron unas 62 tuzas. Tal como se muestra en la Figura 2.2, se comenzó realizando la limpieza, corte y estandarización de las muestras.

Figura 2.2

Secuencia de pretratamiento de biomasa



Posterior a dichos cortes, las muestras fueron sometidas a un proceso de secado en una estufa, UNE 500, Memmert, a 105°C por 18 horas, según el método ASTM E871. Se determinó la reducción del contenido de humedad de una muestra control (una tufa de choclo) registrando sus cambios de peso en una termobalanza, Moisture analyzer DAB 100-3, Kern, antes y después del secado.

Considerando las especificaciones del diseño experimental en cuanto al tamaño de partícula, en la etapa posterior de molienda se empleó un triturador de alimentos utilizando el modelo BLSTKAG-BPBM de la marca Oster. Se obtuvo un lote representativo de biomasa con diámetro menor a 1 mm para las pruebas experimentales utilizando tamices, Fisher Scientific Company, con tamaño de poro de 2.36 mm, 2 mm, 1.4 mm y 1 mm.

Parte de este lote se sometió a una segunda etapa reducción de tamaño con un molino de bolas planetario, PM 100, Retsch. Debido a limitaciones de la capacidad de este equipo, se realizó la molienda en 7 lotes, cada uno por 20 minutos a 450 RPM. Estas condiciones permitieron obtener un tamaño de partícula entre 75 μ m a 150 μ m,

Finalmente, como parte de la etapa de pretratamiento, se incluyó además la utilización de un equipo de ultrasonido, ISOLAB, Laborgeräte GmbH, con valores definidos de potencia y frecuencia iguales a 205 W y 20kHz, respectivamente. Para las experimentaciones respectivas, las muestras (biomasa con tamaño < 1mm y el catalizador líquido) fueron colocadas en frascos color ámbar y sometidas a un tiempo de sonificación de 15 minutos y una temperatura de alrededor de 30 °C, según las especificaciones sugeridas por Bussemaker & Zhang (2013) y Flores et al. (2021). Posteriormente, el contenido sonificado en el frasco fue sometido a reacción en los sistemas de destilación.

2.2.2 Síntesis de furfural

Para la síntesis de furfural a nivel de laboratorio, se realizó una revisión bibliográfica respecto a los diferentes sistemas que permitan su obtención. Para esto, se consideraron las etapas de síntesis de furfural, hidrólisis ácida para la conversión de pentosano a pentosas (xilosa) y su deshidratación a furfural, así también como el control de temperatura para favorecer la reacción.

Barbosa et al. (2014) y Núñez et al. (2021) reportaron la implementación de sistemas de destilación por reflujo y simple para la obtención de furfural en una sola etapa, sin realizar distinciones entre las etapas mencionadas anteriormente. Por otro lado, A. J. Adebayo et al (2023), menciona la utilización de un reactor, para la hidrólisis y una destilación por reflujo para la etapa de deshidratación. Asimismo, fue revisado el método estandarizado TAPPI 223 para la conversión de pentosano (proveniente de madera y celulosa) a furfural, donde se presenta la alimentación gradual de catalizador ácido a la solución en destilación (Technical Association of the Pulp and Paper Industry, 2010).

Así, tomando en cuenta las ventajas de los sistemas revisados, se propuso la utilización de un único sistema de destilación que permita llevar a cabo las dos etapas de síntesis de furfural, que a su vez permite un control más oportuno de variables del proceso. Para ello se requirió de un balón de destilación de 3 bocas y con válvulas 24/40 que permita una configuración de reflujo y otra de purga o destilación simple, tal como se muestra en la Figura 2.3.

Figura 2.3

Sistema de destilación para la obtención de furfural a escala de laboratorio



Para cada prueba del DoE, se emplearon 5 g de biomasa pretratada, 100 mL del catalizador ácido a la concentración indicada y 20 g de NaCl. Los reactivos fueron colocados en el balón de reacción del set up propuesto, mismo que fueron gradualmente sometido a calentamiento mediante una manta de calentamiento, HMS 1000 mL JOANLAB. Para prevenir pérdidas de vapor en la destilación a reflujo, se colocó un segundo condensador en la parte superior del sistema.

2.2.2.1 Etapa I: Hidrólisis ácida

En la primera fase de la síntesis de furfural, se lleva a cabo la reacción para la conversión de pentosano a xilosa (pentosa), a través de una hidrólisis ácida en una configuración de destilación a reflujo Figura 2.4 a. Así, se llevó a cabo un control del tiempo requerido para alcanzar la temperatura de reacción que, según lo reporta Gupta et al. (2016), se encuentra en un intervalo de 120 °C a 140 °C. Posterior a ello, la reacción se mantuvo en constante reflujo y agitación de 1400 RPM durante el tiempo designado por el DoE, evitando las pérdidas de vapores o temperaturas fuera del rango estudiado.

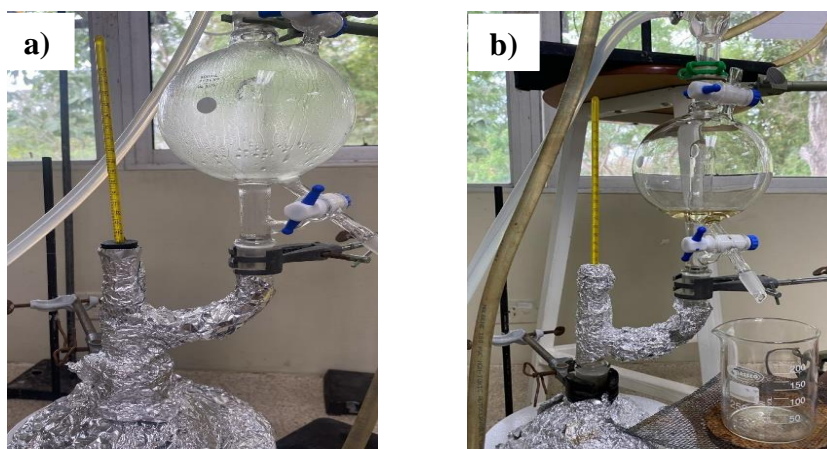
2.2.2.2 Etapa II: Deshidratación de pentosas

Para la segunda etapa de la síntesis de furfural, se cerró la válvula del balón de 3 bocas para cambiar la configuración del sistema de destilación reflujo a destilación simple. Con dicha configuración, se procuró purgar un volumen de condensado menor a 100 mL y evitar su retorno al balón de reacción Figura 2.4 b.

Cabe destacar que, como medida de seguridad, es elemental evitar que la solución en el balón de reacción se seque, pues caso contrario, es posible la producción de gases tóxicos por la concentración de H_2SO_4 en el medio.

Figura 2.4

Sistema de destilación para obtención de furfural



Nota. El sistema de destilación presentado permite dos configuraciones. a) Etapa de hidrólisis y b) Etapa de deshidratación y recolección de destilado

2.2.3 Purificación de producto

Luego de las etapas de hidrólisis y deshidratación, se procedió con la fase de purificación del volumen de destilado recolectado. Para ello, se realizó una extracción líquido-líquido, empleando un solvente a fin al producto de interés, tal como diclorometano (CH_2Cl_2) (véase Apéndice B). Se empleó un volumen aproximado de 110 mL para realizar la extracción para una separación de la fase acuosa y la de diclorometano-furfural haciendo 3 lavados.

Una vez recuperada la fase con menor densidad, la fase de diclorometano-furfural, se procedió a la separación de ambos componentes a través de una destilación simple, con control de temperatura en el rango de 40 a 45 °C, Figura 2.5. Dicho control permitió asegurar

la separación completa del diclorometano, cuya temperatura de ebullición es igual a. 39.6 °C.

Figura 2.5

Sistema de destilación simple para la extracción de solvente diclorometano



Nota. El sistema de destilación fue armado dentro de una sorbona de laboratorio

2.2.4 Caracterización del producto purificado

- **Propiedades físicas**

Se analizó las características físicas de color propias del compuesto furfural. Como referencia, el furfural es un líquido aceitoso, con olor característico almendra amarga, que al estar expuesto al aire y luz toma una coloración entre rojo y marrón (International Labour Organization, 2012).

- **Punto de ebullición**

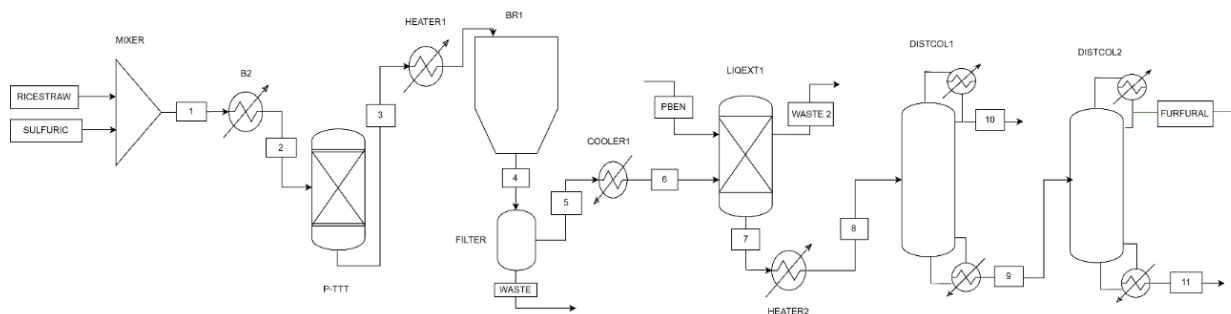
Para esta determinación, se usó del aparato de punto de ebullición SMP30 de Stuart. Se colocaron en los tubos capilares las muestras experimentales, para luego ser ubicadas en la cámara iluminada dentro del bloque de aluminio. Se configuró la temperatura del equipo a 190 °C y velocidad de rampa a 3 °C/min.

2.3 Modelado y simulación de la producción de furfural

El simulador Aspen Plus V12.1 se empleó para la simulación del proceso de producción de furfural. En primera instancia se partió del modelo propuesto por Sherif et al. (2021), Figura 2.6, cuyo trabajo se centra en la síntesis de furfural a partir de cascarilla de arroz mediante hidrólisis ácida y posterior purificación considerando etapas de extracción líquido-líquido con solvente de pentilbenceno y destilación (Sherif et al., 2021).

Figura 2.6

Diagrama de flujo del proceso de producción de furfural a escala industrial (Sherif et al., 2021)



Inicialmente se validó la simulación propuesta por Sherif et al. (2021) utilizando los caudales, variables de entrada y dimensionamiento de equipos. Dicha validación se dio hasta las corrientes de alimentación que ingresaron a la etapa de extracción líquido-líquido.

Después, la simulación se modificó para acoplarse a la parte experimental propuesta. Las modificaciones incluyeron tipo de biomasa, solvente de extracción y dimensión de equipos. El input de esta nueva simulación es el valor optimizado que se obtuvo con el método RSM. La simulación se dividió en proceso batch y proceso continuo, donde la etapa batch finaliza alimentando un tanque de almacenamiento y este a la etapa continua. Para el detalle de las especificaciones mencionadas véase Apéndice C.

2.4 Análisis tecno económico de la producción del LOHC

El análisis tecno-económico se realizó con los resultados obtenidos de la simulación Aspen Plus y la herramienta de cálculo de indicadores CAPCOST TOOL (Turton et al., 2018). Se determinó los costos de los equipos en función de sus capacidades, caudal de materia prima, producto y costos de servicios públicos obtenidos en ASPEN. Posteriormente se determinó el flujo de caja e indicadores económicos como Tasa Interna de Retorno (TIR), Valor Actual Neto (VAN) y Período de Retorno de Inversión (PRI). Para este análisis se consideró:

- Tiempo de vida de la planta de producción es de 20 años, con un tiempo de construcción de 3 años.
- Precio de venta de furfural es de \$5/ton.
- Tasa de impuestos es de 15% (Turton et al., 2018).
- Capital de inversión es del 18% (Turton et al., 2018).

2.5 Análisis Ambiental

Para la determinación de la huella de carbono de la producción de furfural a escala industrial ($kgCO_{2eq}$), se consideraron las siguientes etapas del ciclo de vida de un producto: consumo de materias primas y consumo energético para su producción. En cada etapa se requirió la emisión del proceso, como el consumo energético por equipo, el uso de reactivos, agua y combustible, reportados en los resultados de la simulación. Adicional a ello, se hizo uso de factores de emisión registrados en bases de datos en IPCC Emissions Factor Database. La ecuación básica de conversión de datos para la medición de Gases de Efecto Invernadero (GEI) fue (2.1):

$$\sum E_{etapa} = N_a \times f_e \quad (2.1)$$

Donde:

E_{etapa} = Huella de carbono en $kgCO_{2eq}$ por etapa en el ciclo de vida

N_a = Nivel de actividad de la fuente estimada

f_e = factor de emisión

Capítulo 3

3. Resultados obtenidos

Se analizaron los rendimientos experimentales en las pruebas ejecutadas a nivel de laboratorio y la influencia entre las variables de estudio seleccionadas. A través de un análisis estadístico, se determinaron las condiciones experimentales óptimas para la simulación del proceso, así como su posterior análisis tecno-económico y huella de carbono.

3.1 Resultados experimentales de la síntesis de furfural

Se llevaron a cabo 14 pruebas experimentales luego de la aplicación del método Hipercubo Latino y la selección de variables de estudio, tales como el pretratamiento de la biomasa, concentración de ácido y tiempo de reacción. Como se detalla en la Tabla 3.1, se determinó el rendimiento experimental en cada una de las pruebas, considerando para dicha variable la fórmula indicada en el Apéndice A, mientras que el *grado* asignado a cada variable de estudio (1, 2, 3) está definido en la Sección 2.1 del Capítulo 2.

3.1.1 Rendimientos experimentales e interacción entre variables

Tabla 3.1

Codificación de variables y resultados experimentales

# Pruebas	Pretratamiento	Etapa I: Hidrólisis		Resultados	
	Tamaño de partícula	Tiempo de reacción	Concentración de H ₂ SO ₄	Volumen FF purificado (mL)	% Y
1	2	2	1	0.12	12.76
2	3	2	2	0.37	39.36
3	2	3	3	0.17	18.08
4	2	3	2	0.22	23.40
5	1	3	1	0.21	22.34
6	1	1	3	0.32	34.04
7	3	1	5	0.32	34.04
8	1	1	1	0.24	25.53
9	2	2	2	0.17	18.08
10	3	2	3	0.18	19.15
11	1	3	3	0.24	25.53
12	2	1	2	0.37	39.36
13	3	3	3	0.25	26.59
14	1	2	2	0.27	25.53

Como se observa en la Tabla 3.1, se obtuvieron una amplia variedad de resultados, en términos del rendimiento experimental. Dentro de estos resultados, pruebas como la 2 y 12; 6 y 7; 8, 11 y 14; y 3 y 9, reportaron rendimientos iguales, a pesar de contar con diferentes niveles en las variables independientes. Sin embargo, al analizar cada subgrupo de pruebas, fue notorio que una de las variables y su nivel se mantenía fijas, mientras las otras se modificaban. Esto sería indicativo de un posible efecto de compensación, de modo que,

niveles altos de una variable se compensa con un nivel bajo de la variable restante, y viceversa (por ejemplo, la concentración de ácido y el tiempo de reacción en hidrólisis). Este comportamiento, empero, es especulativo y se requiere de un análisis más concreto de las variables de pretratamiento, concentración y tiempo de reacción.

Así, con respecto al parámetro de pretratamiento, aquellas pruebas en las que se empleó biomasa con un tamaño de partícula entre 75 y 150 μm (pruebas 1, 2, 3 y 9), presentaron rendimientos experimentales menores al 25%. En contraste, las pruebas en las que se empleó un tamaño de partícula <1 mm, y/o la tecnología de ultrasonido, reportaron rendimientos en el rango entre 25.53% y 34.04%. Sin embargo, como se evidencia en la Tabla 3.1, los rendimientos reportados por las pruebas 10 y 12 no se ajustaron a este patrón. Por lo tanto, es probable que dicha variable no haya contribuido significativamente en el rendimiento experimental.

Kim (2002) indica que reducción del tamaño de partícula beneficia la difusión del catalizador ácido, facilitando la transferencia de masa y la conversión hacia xilosa. Pese a ello es importante considerar la existencia de un tamaño de partícula crítica debajo del cual no existe un incremento significativo del rendimiento. En tratamientos de hidrólisis ácida, cuya producción de interés es xilosa, a partir de biombras lignocelulósicas, el tamaño máximo estimado es entre 0.853 y 1.68 mm (Yat et al., 2008). Por otro lado, Agbor et al. (2011) reporta que una reducción de tamaño inferior a 0.40 mm tiene un efecto despreciable en los rendimientos de hidrólisis de biombras. Esto se debe a que la utilización de partículas más finas presenta mayor inclinación a la degradación en la hidrólisis, así como la creación de una masa compacta con un área de menor contacto (Ballesteros et al., 2000, 2002). Por lo tanto, se concluyó que reducciones posteriores del tamaño no fueron relevantes en la parte

experimental de la síntesis. De hecho, esto señalaría que el tamaño de partícula crítico para la biomasa trabajada en el proyecto se encontró en el rango entre 0.15 mm (150 μ m) y 1 mm. Sin embargo, para fines del estudio, la variable de pretratamiento fue analizada en conjunto con el tratamiento químico, pues es en esta última etapa donde se puede tener acceso al contenido de hemicelulosa, lignina y celulosa, respectivamente (Vidal et al., 2011).

En la etapa de hidrólisis se consideraron las variables de la concentración (v/v) de H_2SO_4 y el tiempo de reacción a diferentes niveles, como se detalló en el Capítulo 2. Según los resultados en la Tabla 3.1, se obtuvieron rendimientos entre el 18.08 % y 39.36 % a una concentración del 5 % de catalizador ácido. Un comportamiento similar se presentó con una concentración al 10%, donde el rango del rendimiento osciló entre el 18.18 % y 34.04 %.

Al comparar las diferentes pruebas en estos dos niveles de concentración, fue evidente que los resultados obtenidos no guardaban relación entre ellos. De este modo, no fue posible establecer un patrón de comportamiento para predecir los rendimientos esperados. Por ejemplo, las pruebas 6 y 7, cuyos tiempos de reacción fueron los mismos, presentaron rendimientos del 34.04 % pese a haber sometido la muestra 7 a ultrasonido y trabajar con una concentración del 10 % del ácido. De hecho, se esperó reportar rendimientos más altos al trabajar con concentraciones del 10 % y 15 %, sin embargo, no todos los resultados tuvieron este comportamiento. Este fue el caso de las pruebas 1 y 8, las cuales fueron sometidas a concentraciones del 15 % de ácido, y cuyos rendimientos fueron del 12.76 % y 25.53 %, respectivamente.

La concentración del catalizador ácido en hidrólisis de biomazas es crítica para evaluar la eficiencia y rendimiento del proceso de síntesis (Ariffin et al., 2020). Esto se debe a que, altas concentraciones del catalizador permiten acelerar la reacción de hidrólisis,

derivando a una ruptura más rápida de celulosa y hemicelulosa, y, consecuentemente, obtener mayores rendimientos. A pesar de ello, concentraciones ácidas excesivamente altas (> 15 %) pueden provocar la generación de productos secundarios no deseados como hidroximetilfurfural (HMF, P.E: 291.5°C) y sus inhibidores degradados, como ácido acético (CH₃COOH, P.E: 117.9°C) o ácido levulínico (C₅H₈O₃, P.E: 245°C) (Celignis Analytical, 2018a). Dichos compuestos son derivados de la degradación de celulosa; por lo tanto, esto indicaría que, en la experimentación, el producto sintetizado contó con impurezas que aportaron al volumen, pero no al rendimiento de furfural (Ariffin et al., 2020). Así, se abre la posibilidad de concentraciones mayores a las del compuesto deseado, sin embargo, se necesitan estudios adicionales para confirmar esto.

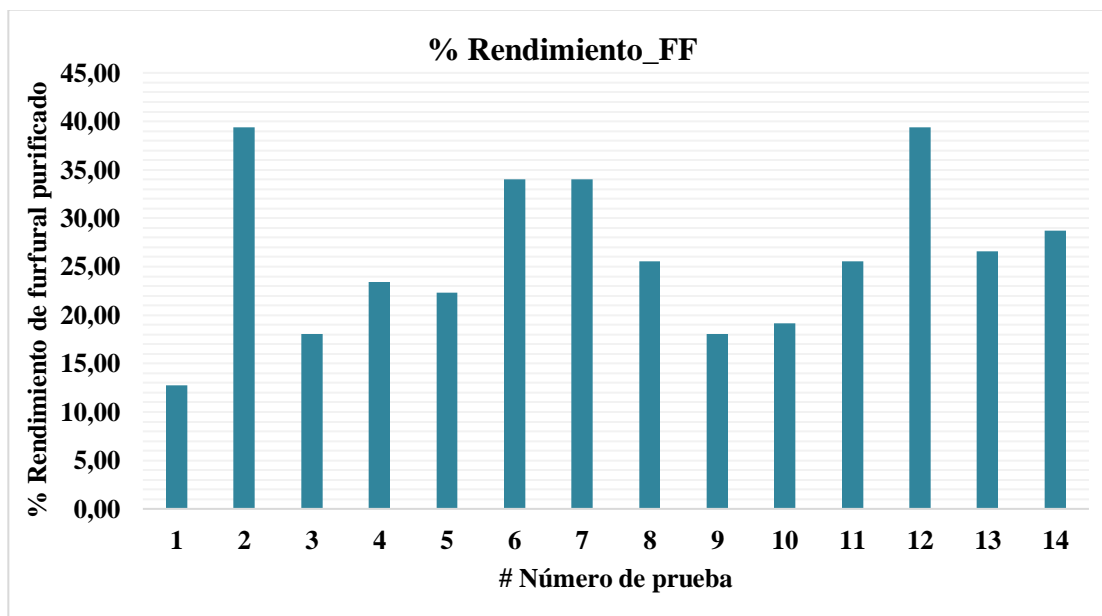
Con respecto al tiempo de reacción, existieron pruebas con altos rendimientos (> 30 %) cuando se trabajó con tiempos de 90 y 120 minutos, respectivamente. Por ejemplo, tanto las pruebas 6 y 7 (90 minutos de reacción) presentaron rendimientos de 34.04 %, mientras que la prueba 12 alcanzó un mayor rendimiento, 39.36 % (90 minutos de reacción). A su vez, con tiempos de reacción de 120 minutos, el rendimiento más alto fue de 39.36 % (prueba 2), cuya muestra fue sometida a ultrasonido y concentración del 5% de ácido. Para tiempos de reacción de 150 minutos, los rendimientos oscilaron entre el 18.08 % y 26.59 %, observándose una mínima variación (± 1 °C), en especial entre las pruebas 4 y 5, y pruebas 11 y 13.

El tiempo del proceso de hidrólisis afecta significativamente al rendimiento y calidad de los azúcares obtenidos, así como sus productos de degradación (Celignis Analytical, 2018a). De esta forma, tiempos de reacción prolongados pueden derivar a una hidrólisis completa de la biomasa trabajada, No obstante, si esta es prolongada por tiempos muy largos,

y en especial a altas concentraciones y temperaturas, puede derivar a la degradación mayoritaria de celulosa (Celnis Analytical, 2018a, 2018b).

Figura 3.1

Rendimientos experimentales obtenidos en 14 pruebas de estudio



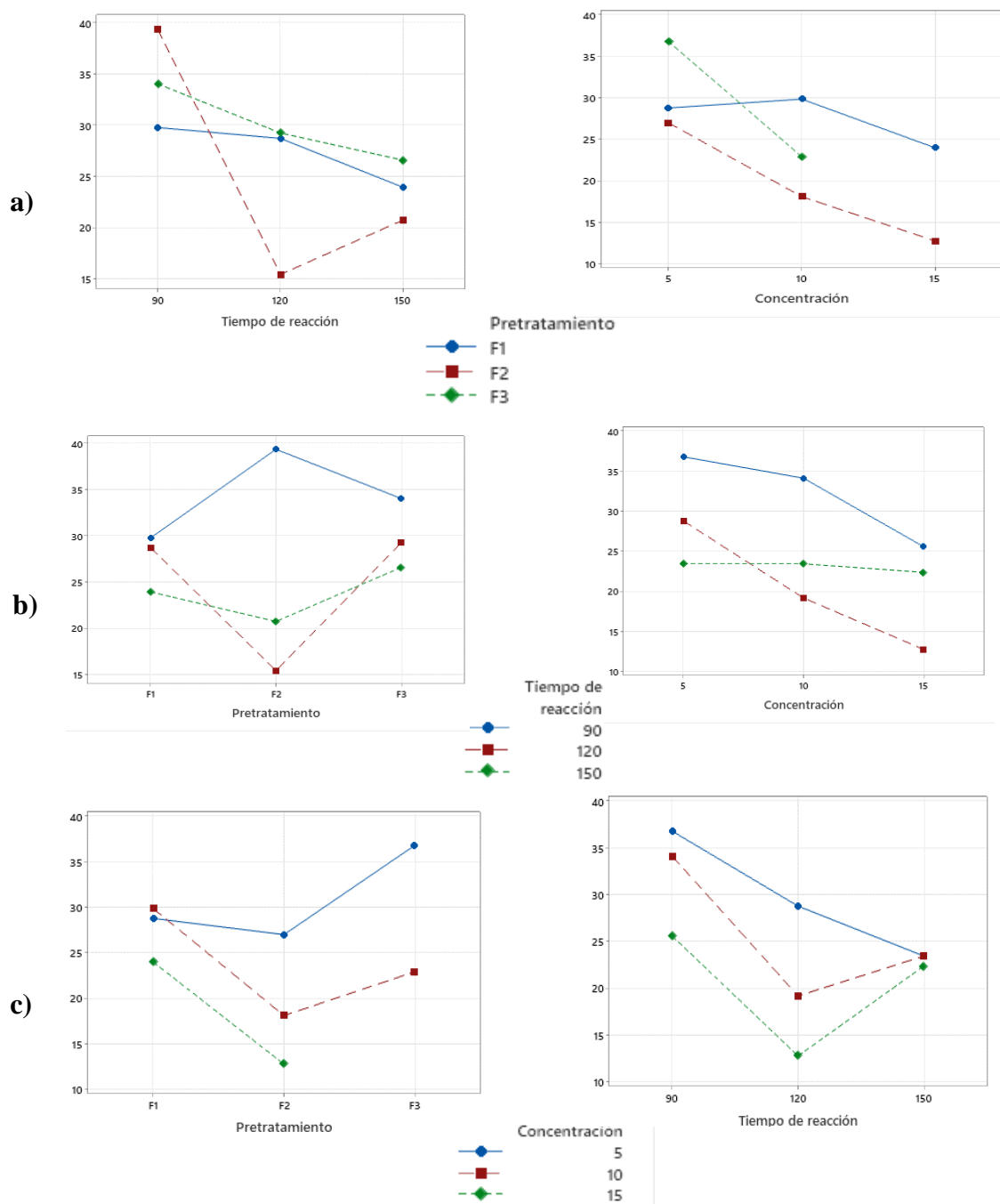
Como se evidencia en la Figura 3.1, la variabilidad en los resultados previamente obtenidos y analizados limitó la selección del conjunto de condiciones con el rendimiento más alto en la síntesis. Por tal motivo, se recurrió al uso del análisis de varianza (Anova) y la metodología de Superficie de Respuesta (RSM) en el programa estadístico Minitab 2.0, para determinar estadísticamente diferencias entre las medias de los 3 grupos de variables y el set optimizado de la experimentación.

3.1.2 Análisis estadístico y selección de condiciones óptimas

En la Figura 3.2 se observan las gráficas de interacción de variables, en cuyo eje “y” se representa el rendimiento experimental de las pruebas realizadas. Como se puede observar, tanto para la variable de pretratamiento, tiempo de reacción y concentración, se obtuvieron dos gráficas, representando las interacciones restantes del estudio.

Figura 3.2

Parámetros interacción de las 14 pruebas experimentales



Nota: a) Pretatamiento [F₁ (< 1mm), F₂ ((75-150) μ m), F₃ (< 1 mm + ultrasonido)]

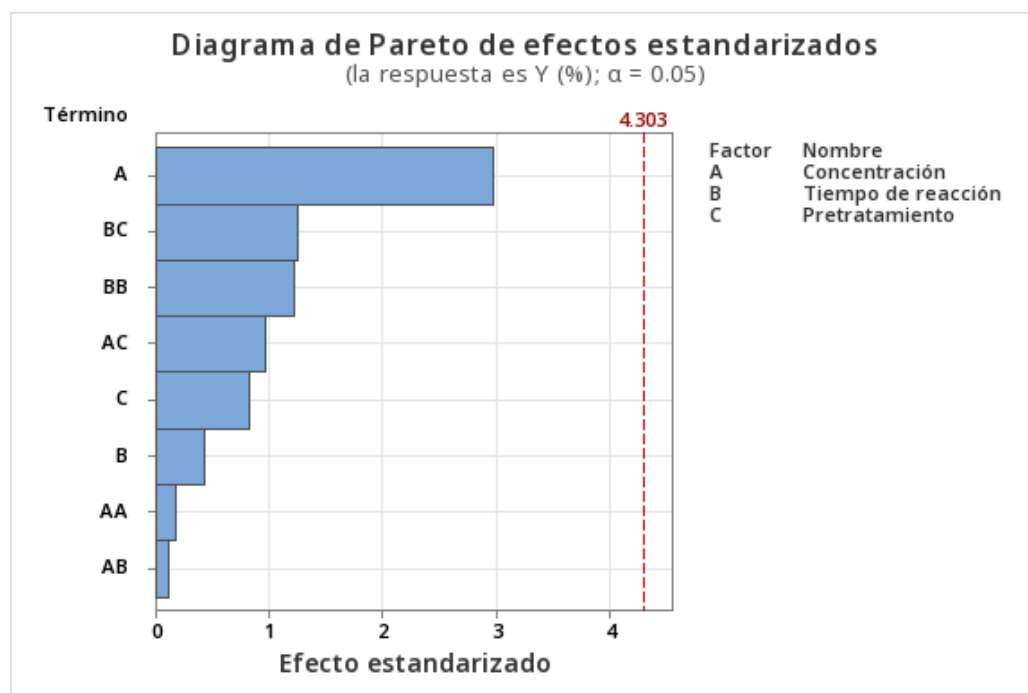
b) Tiempo de reacción c) Concentración

Esta herramienta fue empleada para conocer la existencia de interacciones entre factores categóricos (variables independientes) y su efecto en una variable dependiente (rendimiento). Stanley (1969) destaca que, para el análisis de estas gráficas, es necesario identificar relaciones o líneas no paralelas, pues en caso de existir se concluye que existe una interacción, que se intensifica mientras mayor sea su comportamiento “no paralelo”.

Como se observa en la Figura 3.2, todas las líneas son no paralelas. Esto indicaría, por tanto, que la existencia de interacción entre las variables independientes (pretratamiento, concentración de solución y tiempo de reacción) afectó el rendimiento experimental. Sin embargo, estadísticamente su grado de significancia es desconocido; de ahí que se empleara además un diagrama de Pareto de efectos estandarizados para conocer las interacciones más significativas.

Figura 3.3

Diagrama de Pareto de efectos estandarizados



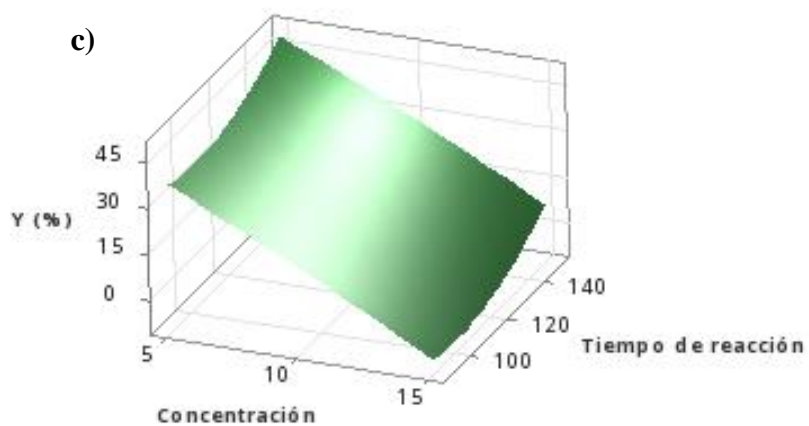
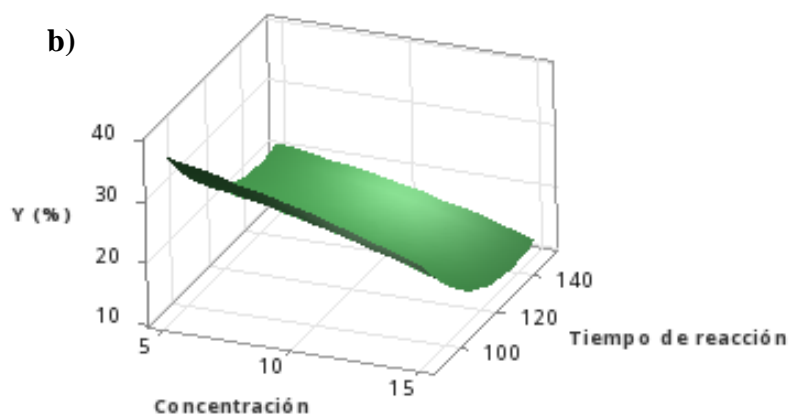
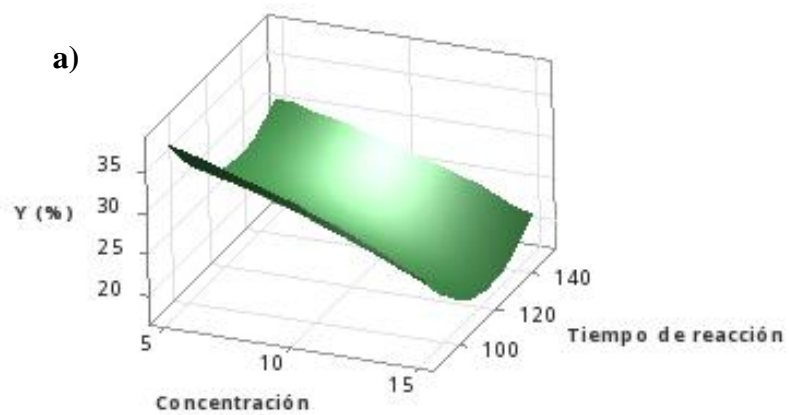
El diagrama de Pareto en la Figura 3.3 presenta los efectos estandarizados que ejercen los factores como la concentración de ácido (A), tiempo de reacción (B), pretratamiento (C) y sus combinaciones, en el rendimiento experimental. Nuran (2007) indica que, cuanto más lejos esté un efecto del valor 0 en el eje “x”, más significativo se vuelve estadísticamente. Esto indicaría, por tanto, que el factor A, concentración de ácido, resultó ser el parámetro con mayor influencia en el rendimiento de la reacción.

Además, tras el análisis de la variable con mayor influencia en el rendimiento, se empleó la metodología de superficie de respuesta (RSM). Con su aplicación, se determinó el modelo matemático con mayor ajuste a los resultados experimentales. Especificaciones como el modelo matemático y el coeficiente de correlación (R^2) se encuentran en el Apéndice D.

La Figura 3.4 presenta las interacciones entre las variables independientes de concentración de ácido y tiempo de reacción respecto al rendimiento Y (%), para cada nivel de pretratamiento estudiado.

Figura 3.4

Gráficas de superficie por pretratamiento: **a)** $F_1 (< 1\text{mm})$, **b)** $F_2 ((75-150)\ \mu\text{m})$ y **c)** $F_3 (< 1\text{mm} + \text{ultrasonido})$



Como se observa en las gráficas, los pretratamientos F_1 y F_3 registraron mayores rendimientos a concentraciones de 5 % y tiempos de reacción de 90 y 150 minutos, respectivamente. Por su parte, en el pretratamiento F_2 , se alcanzó un máximo en la región comprendida para un tiempo de reacción de 90 minutos y concentración de 5%.

Finalmente, se logró maximizar el rendimiento con la metodología indicada, lo que derivó a la identificación del set de condiciones experimentales a emplear en la simulación. El set de condiciones que maximizan el rendimiento experimental se presenta en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2
Condiciones óptimas de la experimentación

Variables	Condiciones óptimas
Pretratamiento	< 1mm + ultrasonido
Concentración de H_2SO_4 (%)	5
Tiempo de reacción (min)	150
Rendimiento maximizado teórico (%)	48.8

3.1.3 Validación de set optimizado

Para validar el rendimiento maximizado teórico de la Tabla 3.2, sugerido por la RSM, se realizó una prueba experimental con las condiciones óptimas. Se realizaron un total de 3 pruebas (contando la optimizada) para evaluar la posibilidad de existencia de máximos locales alrededor del set óptimo.

Para cumplir tal fin, se realizaron variaciones en la concentración de H_2SO_4 , contemplando que dicha variable tiene mayor influencia en el rendimiento (diagrama Pareto), y en la etapa de pretratamiento. Para esta última variable, el tiempo de ultrasonido se incrementó a 1 hora, manteniendo la temperatura constante. Dicho cambio pretendió

observar alguna posible mejora en cuanto a la porosidad de la partícula y su influencia en el rendimiento. Los resultados de las 3 pruebas adicionales se presentan en la Tabla 3.3.

Tabla 3.3

Validación experimental de set optimizado

# Pruebas	Pretratamiento	Etapa I: Hidrólisis		Resultados	
	Tamaño de partícula	Tiempo de reacción	Concentración de H ₂ SO ₄ (%)	Volumen FF purificado (mL)	% Y
15	< 1mm + ultrasonido	150	5	0.21	22.34
16	< 1mm + ultrasonido	150	3.5	0.18	19.15
17	< 1mm + ultrasonido	150	6.5	0.23	24.47

Como se puede observar en la Tabla 3.3, el rendimiento del set optimizado no fue comparable con lo predicho en el análisis estadístico. Asimismo, se pudo verificar un ligero incremento del rendimiento en la prueba 17, cuando la concentración del ácido aumentó a 6.5 %. Por tanto, esto indicaría que a esta concentración se obtiene un valor máximo de rendimiento experimental, con 150 minutos de reacción y un tamaño de partícula < 1mm sometido a ultrasonido. Asimismo, dicha tendencia podría ser comparable con lo predicho en el diagrama de Pareto respecto al efecto de la concentración en el rendimiento, empero, también se registraron menores rendimientos a concentraciones altas.

Por su parte, no fue posible comparar directamente el efecto del tiempo de ultrasonido en el rendimiento experimental. En tal caso, se requeriría comparar la prueba 15 con alguna prueba cuyas condiciones fuesen parecidas (*ultrasonido, 150 minutos de reacción y 5 % de concentración*). Con dicha interrogante, a nivel de experimentación, hubo factores que


















podieron alterar el proceso de síntesis, tales como el tiempo de ultrasonido modificado y errores asociados a las etapas de purificación.

3.1.4 Resultados de pruebas de caracterización

La prueba de caracterización que se realizó para las muestras experimentales de síntesis de furfural fue el punto de ebullición y la coloración, cuyos resultados se muestran en la Tabla 3.4. El furfural posee un punto de ebullición de 161.7 °C, recién destilado es incoloro, pero cuando se expone a la atmósfera durante algún tiempo, pasa de amarillo y marrón a negro (Zeitsch, 2000). Los resultados obtenidos muestran una gran variabilidad de valores, estos se encuentran entre 92.5°C a 179.9°C.

Tabla 3.4

Resultados punto de ebullición y coloración

Pruebas	Temperatura Punto de ebullición (°C)	Coloración de muestras	Pruebas	Temperatura Punto de ebullición (°C)	Coloración de muestras
<i>1</i>	163.2		<i>10</i>	170.7	
<i>2</i>	167		<i>11</i>	179.9	
<i>3</i>	95		<i>12</i>	179.8	
<i>4</i>	161.3		<i>13</i>	172.5	
<i>5</i>	157.5		<i>14</i>	173.8	
<i>6</i>	160.7		<i>15</i>	176.7	
<i>7</i>	170.7		<i>16</i>	149.4	
<i>8</i>	164.7		<i>17</i>	178.2	
<i>9</i>	92.5				

Un factor directo para esta variabilidad en los resultados es la presencia de impurezas en la muestra. Las impurezas influyen en el punto de ebullición de un compuesto, dando

lugar a rangos de puntos de ebullición más amplios (Zeitsch, 2000). Las muestras 3, 7 y 9-17 presentan los puntos de ebullición más lejanos al del furfural. Los valores obtenidos son de $\pm 9^{\circ}\text{C}$. Esto está relacionado con la fase de purificación del furfural, misma que cuenta con dos etapas: extracción líquido-líquido y destilación.

En la etapa de extracción líquido-líquido, agua pudo decantarse junto a la fase de interés (fase orgánica compuesta por diclorometano y furfural). En la fase de destilación del diclorometano, pequeñas trazas del solvente pudieron permanecer en el producto deseado, furfural. Por lo tanto, los compuestos que pudieron afectar a tal disminución de punto de ebullición de la muestra son el agua y diclorometano. Siendo el punto de ebullición del agua de 100°C , se concluyó que se encuentra en mayor proporción en la muestra (Zeitsch, 2000).

Por otro lado, las pruebas de caracterización mayores a 165°C indicarían la presencia de otro compuesto con mayor punto de ebullición. Este compuesto puede ser el ácido sulfúrico no consumido en la reacción, siendo su punto de ebullición a 337°C (Bussemaker & Zhang, 2013). La presencia de ácido en la muestra de furfural pudo haber causado que el punto de ebullición se incremente.

Las muestras donde se obtuvieron temperaturas de ebullición más cercanas a furfural fueron 1, 2, 4, 5, 6 y 8, respectivamente. De ellas, las pruebas 4 y 6 contaron con mayor éxito en pureza debido a que la desviación es menor e igual a 1°C , con temperaturas de 161.3°C y 160.7°C respectivamente.

La coloración es provocada por el oxígeno. En la Tabla 3.4 se observó las diferentes coloraciones de las pruebas. Las coloraciones de las muestras se encuentran entre amarillo, verde, marrón y negro. La decoloración en las muestras va acompañada de formación de

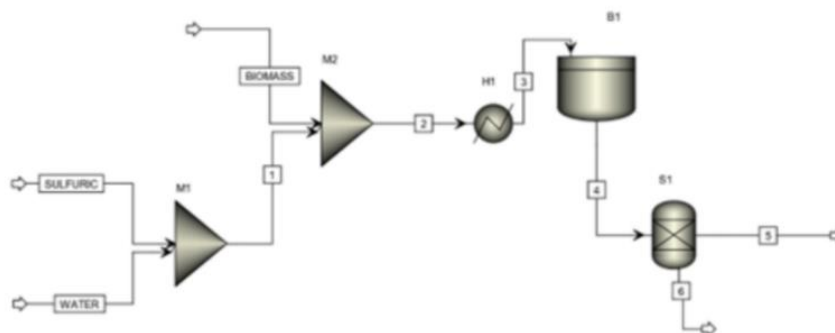
agua (Zeitsch, 2000). Las pruebas con mayor acumulación de color son: 1, 2, 3, 6, 8, 9, 10, 11 y 16. Estas muestras, al tener mayor acumulación de color más agua se forma.

3.2 Simulación del proceso de producción de furfural

Para la simulación del proceso de producción de furfural, las condiciones de operación se obtuvieron a partir de la optimización de los resultados experimentales. Por motivos de limitación en del software Aspen Plus, se asumió que la biomasa con dicho pretratamiento es la que ingresa al proceso. Por lo tanto, las condiciones de operación que se especificaron en base a los resultados obtenidos fueron el tiempo de reacción y la concentración de ácido.

Figura 3.5

Diagrama de flujo del proceso Batch



La simulación contó con dos configuraciones: por lotes y continuo. En la primera etapa batch, la corriente de alimentación de 100 kg tuza de choclo se mezcla con una 255.6 l de una solución de ácido sulfúrico al 5% en un mezclador como se presenta en la Figura 3.5 (Sherif et al., 2021).

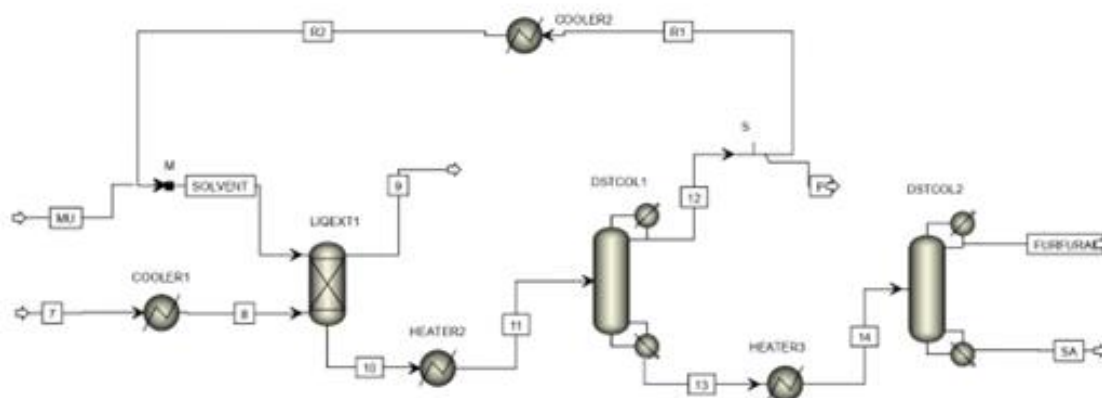
El proceso continúa a un reactor batch donde se simulan las reacciones de hidrólisis y deshidratación. El reactor batch en sus especificaciones posee los 150 minutos de reacción. La corriente de salida del reactor contiene furfural, agua y cantidades restantes de glucosa,

ácido sulfúrico y arabinosa que no se consumieron en la reacción química. Los compuestos de glucosa y arabinosa, previamente de furfural, xilosa, se obtuvieron a partir de las despolimerización de la hemicelulosa (Sherif et al., 2021). Debido a la presencia de materia sólida se requiere de un separador de sólidos.

Además, un tanque de almacenamiento buffer fue necesario para simular un sistema continuo en la segunda etapa. Este tanque nos permite almacenar suficiente volumen del proceso batch para que el proceso de extracción y purificación operen de forma continua. El tanque posee un volumen de 1200 m³.

Figura 3.6

Diagrama de flujo del proceso continuo



En el proceso continuo, Figura 3.6, el flujo del tanque de almacenamiento ingresa a un extractor líquido-líquido, donde el solvente seleccionado fue el diclorometano. Ingresan al inicio de la extracción 90 kg/h de diclorometano. Como producto se obtiene dos corrientes, 9 y 10. La corriente 9 contiene casi todo el ácido sulfúrico y agua. Mientras que la corriente 10 contiene diclorometano, furfural y ácido sulfúrico.

El producto de la corriente 12 de la primera columna de destilación fue diclorometano, sirviendo como reciclo al extractor, y el producto 13 es el ácido sulfúrico y

el furfural juntos. Corriente 13 alimenta directamente a la columna de destilación 2 para separar el furfural del ácido y obtenerlo como producto destilado. La Tabla 3.5 presenta los valores de las corrientes principales en el modelo.

Tabla 3.5

Resultados de corrientes principales de simulación del proceso Batch y Continuo

Corriente	3	7	11	13	Furfural	SA
Unidades	kg	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h	kg/h
Componentes						
Xilosa	30.2	-	-	-	-	-
Glucosa	33	-	-	-	-	-
Arabinosa	4.5	-	-	-	-	-
Agua	273.65	284.53	0.61	2.12e-11	2.12e-11	-
Ácido Sulfúrico	23.43	23.44	2.05	2.05	-	2.05
Furfural	-	19.34	19.29	18.75	18.48	0.28
Diclorometano	-	90	86.26	8.29e-11	8.29e-11	-

La cantidad de furfural obtenida como producto final del proceso es de 18.48 kg/h y fracción másica de 0.99. El rendimiento de furfural a la salida del reactor batch, corriente 4, y el furfural obtenido al final de la simulación, corriente Furfural, es del 95%.

Es importante mencionar que la simulación se basa en ciertas suposiciones o simplificaciones que no reflejan las condiciones reales de la experimentación. Como es el caso del uso de reactor en la simulación y en las pruebas experimental por limitaciones de equipos, un reactor no fue posible usar en la etapa de hidrólisis. Otro factor a considerar son las reacciones secundarias que ocurren a nivel experimental y no son consideradas en la simulación. Estas reacciones forman productos no deseados lo que provoca la reducción del

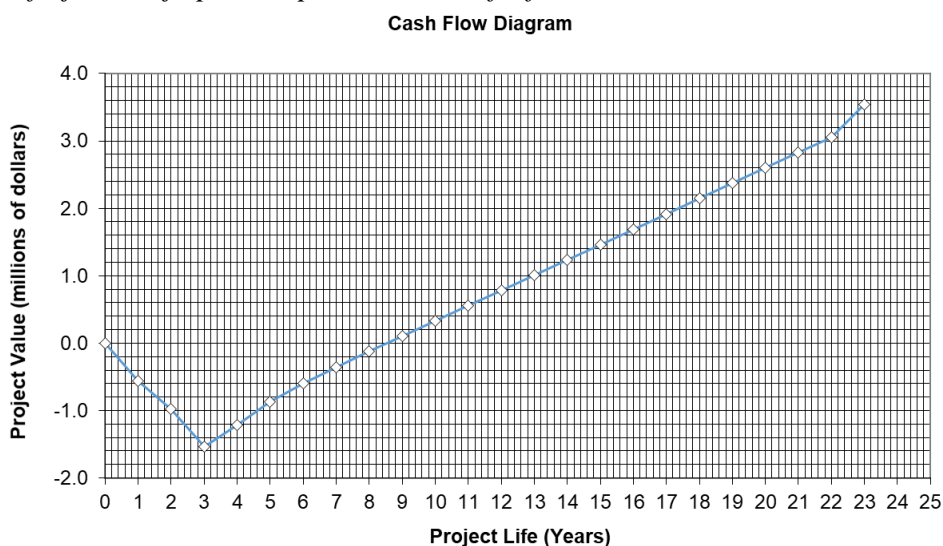
rendimiento a nivel experimental. Para mayor detalle de las especificaciones, termodinámica y cinética ir al Apéndice C.

3.3 Análisis tecno-económico del proceso escalado y comparación con otras tecnologías

La base de producción de la planta diseñada es 18.48 kg furfural/h, y al asumir las horas que opera anualmente son 8700, se calculó su producción anual. El costo total de capital de una planta con una producción de furfural de 160.78 t/año es de \$3.25 M USD. Bajo las condiciones de operación optimizadas se logró un rendimiento de 95% y costos de producción de 2.14 \$/kg. El costo de producción abarcó costos de materias primas, mano de obra y utilidades de todo el proceso.

Las unidades de reactor, tanque de almacenamiento, equipo ultrasonido y torres de destilación son las más caras. Los ingresos del proceso de producción proceden principalmente de la venta de furfural y la corriente adicional de ácido sulfúrico.

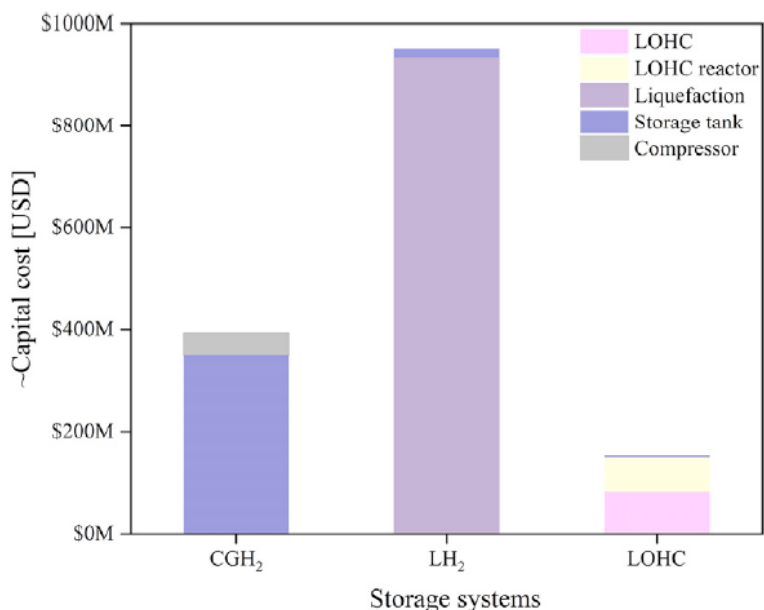
El precio de venta de furfural se incrementa hasta 5 \$/kg (HYSTOC, 2018), el periodo de amortización es de 3 años con un VAN de 0.38 M USD al final de la vida útil del proyecto, como se muestra en la Figura 3.7. La tasa interna de rentabilidad se determina ajustando la tasa de descuento hasta que el VAN al final del año 20 sea igual a cero y se calcula en 12.74%. El periodo de retorno es de 4 años y 9 meses.

Figura 3.7*Diagrama de flujo de caja para la producción de furfural*

El trabajo de HySTOC estudió los costos de producción de otro LOHC líquido, el dibenciltolueno. Este compuesto no se presenta como un compuesto puro, se presenta en varios isómeros estructurales, industrialmente es obtenido a partir de tolueno y cloruro de bencilo (HYSTOC, 2018). Dibenciltolueno posee un costo de producción de 2.40 \$/kg. Al comparar los costos de producción de furfural, que proviene de residuo agroindustrial, y dibenciltolueno, a base de hidrocarburos, el furfural se establece como LOHC más viable a nivel económico.

Figura 3.8

Costo aproximado de los principales componentes de almacenamiento de CGH_2 , LH_2 y LOHC con capacidad para almacenar/hidrogenar 500 toneladas de hidrógeno al día (Abdin et al., 2021)



En la investigación de Zainul, et al, se limitó al análisis de los costos de capital únicamente a los componentes principales del sistema de almacenamiento para demostrar qué sistema de almacenamiento requiere menos capital. En la Figura 3.8 se observa los costos de capital de los principales componentes de los sistemas de almacenamiento/hidrogenación de hidrógeno, Hidrógeno Gaseoso (CGH_2), Hidrógeno Líquido (LH_2) y LOHC, con una capacidad de almacenamiento de 500 toneladas al día.

Entre estos sistemas de almacenamiento, LOHC es el menos intensivo en capital cercano a los \$200 M (incluyendo paso de deshidrogenación), CGH_2 le sigue con un costo de \$ 400 M y por último LH_2 a \$ 1000 M (Abdin et al., 2021). Al observar la columna de LOHC, el costo del compuesto LOHC preside los costos de almacenamiento de LOHC, siendo casi el 54% para el sistema de almacenamiento de un día (Abdin et al., 2021). Para la

tecnología de sistema gaseoso el tanque de almacenamiento requiere mucho capital, mientras que la licuefacción es el costo de capital dominante para el almacenamiento de LH₂. Así, los sistemas de LOHC son una tecnología atractiva en comparación con los sistemas CGH₂ y LH₂.

Por lo tanto, los resultados del análisis tecno-económico y la comparación con otras tecnologías se demuestra que la producción de furfural como LOHC es un proyecto viable. Es importante señalar que es de gran interés que se implementen políticas públicas y haya la posibilidad de alianzas técnicas internacionales para transmitir el conocimiento y canalizar la financiación.

3.4 Análisis ambiental: huella de carbono del proceso simulado

Se determinó la huella de carbono para la obtención de furfural, empleando los resultados del proceso industrial optimizado. Para ello, se tomó como base la producción de 18.48 kg furfural/h, y se asumió que la planta de producción operaba 8700 horas anual. Cabe destacar que, esta estimación requirió de la delimitación del sistema en cuanto a las fuentes de emisión de CO₂ al ambiente y sus correspondientes factores de emisión. A continuación, en la Tabla 3.6, se presentan las subunidades que se consideró en el sistema:

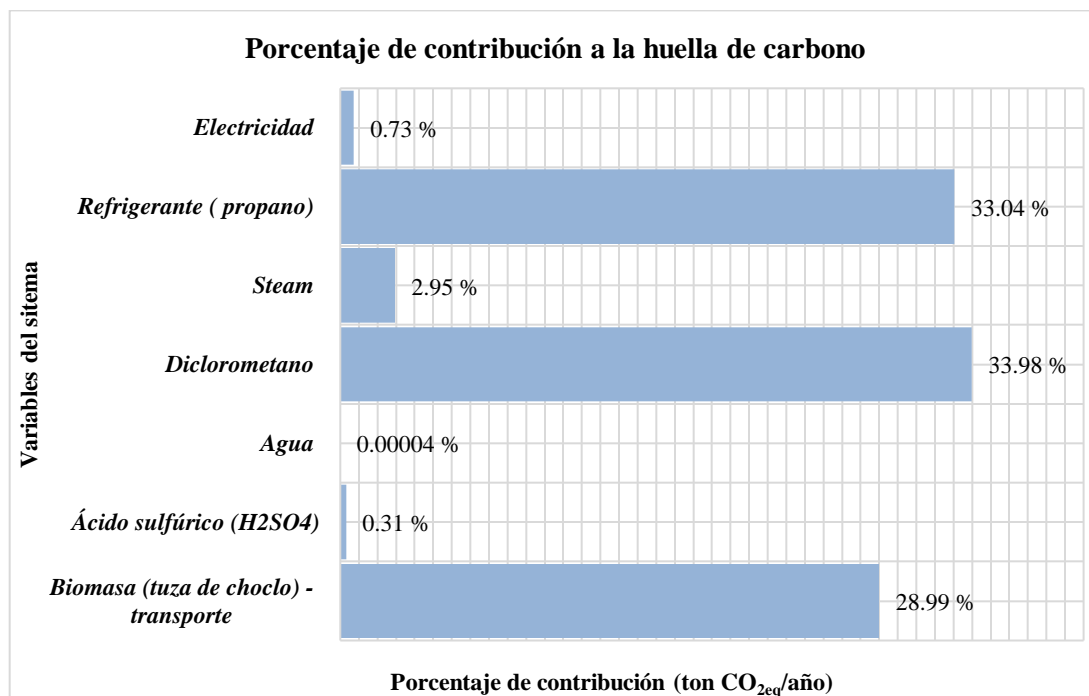
Tabla 3.6
Delimitaciones del sistema, variables y consideraciones

Delimitación del sistema	Variables y consideraciones
Subunidad 1: Recolección y transporte de tuzas de choclo	- Transporte de biomasa húmeda (tuzas sin tratar) a través de camiones con capacidad de 40 toneladas de carga.
Subunidad 2: Pretratamiento de biomasa (secado y reducción de tamaño de partícula)	- Consumo energético de equipos.
Subunidad 3: Síntesis y purificación de furfural	- Utilización de reactivos: ácido sulfúrico y diclorometano. - Consumo de agua: red de agua potable. - Consumo energético de planta: proveniente de fuentes hidroeléctricas. - Refrigerante: propano. - Steam

Como se observa en la Figura 3.9, los porcentajes de contribución a la huella de carbono anual tienen una diferencia muy marcada entre las variables del sistema. Así, se concluyó que el transporte destinado a la movilización de las tuzas de choclo y el uso de diclorometano y refrigerante tuvieron un mayor aporte, siendo estos 28.99 %, 33.98 % y 33.04 %, respectivamente. Contrariamente, el consumo de agua, ácido y electricidad tuvieron porcentajes menores al 1%.

Figura 3.9

Diagrama de barras de los porcentajes de contribución a huella de carbono



En el caso del transporte de biomasa, el resultado estuvo sujeto a diferentes suposiciones como la distancia recorrida desde el centro de distribución y/o comercialización de los residuos hasta la planta de producción, así como el tipo de transporte y carga. Gold y Seuring (2011), estipulan que dichos factores afectan directamente al aporte energético para el transporte, costos y emisiones de CO₂. De ahí que, la importancia de estos factores genere diferentes cadenas de transporte, difícilmente documentadas a detalle. Por otro lado, de los valores reportados respecto al solvente y refrigerante usados, se dedujo que, dentro del sistema simulado, las etapas de extracción líquido-líquido y el enfriamiento tras el sistema de reacción, aportan mayores a la huella de carbono. Esto es por los flujos requeridos en el proceso continuo.

Finalmente, considerando los resultados de la huella de carbono de la propuesta, se pudo analizar esta forma de almacenamiento con otros convencionales como hidrógeno

líquido (LH₂) e hidrógeno comprimido (CGH₂). Cabe destacar que, en ambas formas, el hidrógeno se almacena físicamente y se transporta por camiones, ductos o trenes.

Según Hren et al. (2022), para unos 100 km, el modo de transporte de hidrógeno gaseoso a través de ductos y camiones (83-665 kgCO_{2eq}/tH₂ y 50-500 kgCO_{2eq}/tH₂), posee una huella de carbono relativamente baja que los con hidrógeno líquido que requieren de licuefacción (336-3332 kgCO_{2eq}/tH₂). Risco-Bravo et al. (2024) reafirma este análisis, concluyendo que el almacenamiento de hidrógeno líquido puede reducir las emisiones de CO₂, sin embargo, está sujeto a emisiones asociadas al proceso de licuefacción. Asimismo, Wulf et al. (2018), reporta una huella de carbono cercana a 5000 kgCO_{2eq}/tH₂ para sistemas LOHC, considerando los procesos de hidrogenación y deshidrogenación, respectivamente. Así, de este análisis comparativo de estos valores reportados, se concluyó que el transporte por camiones para LH₂ emite posee una mayor huella de carbono (Marchioni, 2023).

No fue posible comparar directamente el impacto ambiental de la propuesta presentada y las formas de almacenamiento de hidrógeno, ya que la etapa de hidrogenación y deshidrogenación no se encuentra desarrollada a escala comercial. Típicamente estas formas convencionales reportan sus huellas de carbono en base a los kg de H₂ de capacidad de almacenamiento. Contrario a estas tecnologías, el alcance de este proyecto se limitó a la síntesis del portador furfural, mas no se incluyó las etapas de hidrogenación y deshidrogenación que completarían la cadena de producción del *carrier* y obtención del vector energético.

Capítulo 4

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

- Se diseñó el proceso de síntesis de furfural a partir de tuza de choclo a nivel de laboratorio y se analizó su potencial tecno-económica a escala industrial a través de su simulación en Aspen Plus y CAPCOST. El máximo rendimiento a furfural alcanzado en laboratorio fue de 39.36%. La rentabilidad del proyecto es del 14%. Con un análisis de la huella de carbono, además se comparó el impacto ambiental teórico de los LOHCs y otras formas convencionales de almacenar hidrógeno como LH₂ y CGH₂.
- Mediante un diseño experimental de tipo Hipercubo Latino y la metodología de Superficie de Respuesta, se desarrolló el set de condiciones experimentales que maximizaban el rendimiento experimental de 14 pruebas. Este rendimiento experimental máximo fue logrado, teóricamente, con un tamaño de partícula < 1mm sometida a ultrasonido, concentración al 10 % (v/v) de H₂SO₄ y 150 minutos de tiempo de reacción en etapa de hidrólisis.
- Se evaluó el análisis tecno-económico de la producción del LOHC, escalado a un proceso industrial en simulación, donde se produjo 161.8 t/año de furfural a un precio de venta de 5 USD/kg. Se obtuvo un TIR de 12.74%, VAN mayor a cero y un PRI de 4 años y 9 meses, por lo tanto, se puede concluir que el proyecto es viable.
- Se comparó el impacto ambiental de la propuesta de almacenamiento LOHC y formas convencionales de transporte de hidrógeno líquido y gaseoso, a través de un análisis teórico de la huella de carbono. Para un recorrido de 100 km, el transporte en camiones con hidrógeno líquido sometido a procesos de licuefacción (LH₂) emite

más CO₂ al ambiente por tonelada de capacidad frente al transporte de hidrógeno en forma gaseosa (CGH₂). Por su parte, la tecnología de LOHC, contemplando tanto los procesos de hidrogenación y deshidrogenación de carriers orgánicos tiene una huella de carbono de 5000 kgCO_{2eq}/ tH₂.

4.2 Recomendaciones

- Realizar pruebas de caracterización que permitan la cuantificación de furfural en las muestras sintetizadas, como cromatografía de gases.
- Caracterizar las muestras de tuzas de choclo para determinar y cuantificar el contenido de pentosano, cenizas y humedad inicial.
- Llevar a cabo experimentaciones preliminares que permitan una mejor extracción de diversos componentes como lignina y celulosa. Esto permitiría trabajar únicamente con el componente de interés (hemicelulosa), incrementando así el rendimiento y selectividad.
- Emplear reactores con capacidades mayores 1 litro para el proceso de hidrólisis ácida, con el fin de trabajar con mayores cantidades de biomasa en las pruebas experimentales. Con ello, se permitiría además trabajar la primera etapa de la síntesis a diferentes presiones, sin el riesgo de daños a los equipos utilizados.
- Considerando el tamaño de partícula crítica de la biomasa trabajada, realizar un análisis más exhaustivo que permita conocer su distribución a través de equipos especializados como Máster Sizer 3000. De esta manera se puede determinar con mayor precisión el tamaño de partícula de la muestra con la que se trabaja.
- Llevar a cabo un análisis integral del uso de furfural como LOHC mediante procesos de hidrogenación y deshidrogenación. Este enfoque permitiría obtener una visión

completa de la viabilidad y eficacia del almacenamiento indirecto de hidrógeno, abarcando su etapa de producción hasta su uso y distribución.

Referencias

- Abdin, Z., Tang, C., Liu, Y., & Catchpole, K. (2021). Large-scale stationary hydrogen storage via liquid organic hydrogen carriers. *IScience*, 24(9), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102966>
- Aceves, S. M., Martinez-Frias, J., & Garcia-Villazana, O. (2000). Analytical and experimental evaluation of insulated pressure vessels for cryogenic hydrogen storage. *International Journal of Hydrogen Energy*, 25(11), 1075–1085. [https://doi.org/10.1016/S0360-3199\(00\)00016-1](https://doi.org/10.1016/S0360-3199(00)00016-1)
- Adebayo, A. J., Ogunjobi, J. K., Oluwasina, O. O., & Lajide, L. (2023). Comparative Production and Optimisation of Furfural and Furfuryl Alcohol from Agricultural Wastes. *Chemistry Africa*, 1–18. <https://doi.org/10.1007/s42250-023-00594-7>
- Agbor, V. B., Cicek, N., Sparling, R., Berlin, A., & Levin, D. B. (2011). Biomass pretreatment: Fundamentals toward application. *Biotechnology Advances*, 29(6), 675–685. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2011.05.005>
- Altaf, H. B., & Houssni, E. (2003). CSIR-31-Furfural-Prod-Kinetics-of-Pentosans-in-Corn-1998.pdf. In *Cellulose chemistry and technology* (pp. 81–94).
- Ariffin, K. K., Masngut, N., Seman, M. N. A., Saufi, S. M., Jamek, S., & Sueb, M. S. M. (2020). Dilute acid hydrolysis pretreatment for sugar and organic acid production from pineapple residues. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 991(1), 012057. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/991/1/012057>
- Aspen Tech. (2006). Aspen Properties. In *October*.

- Badiei, M., Asim, N., Jahim, J. M., & Sopian, K. (2014). Comparison of Chemical Pretreatment Methods for Cellulosic Biomass. *APCBEE Procedia*, 9(Icbee 2013), 170–174. <https://doi.org/10.1016/j.apcbee.2014.01.030>
- Ballesteros, I., Oliva, J. M., Navarro, A. A., González, A., Carrasco, J., & Ballesteros, M. (2000). Effect of Chip Size on Steam Explosion Pretreatment of Softwood. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 84–86(1–9), 97–110. <https://doi.org/10.1385/ABAB:84-86:1-9:97>
- Ballesteros, I., Oliva, J. M., Negro, M. J., Manzanares, P., & Ballesteros, M. (2002). Enzymic hydrolysis of steam exploded herbaceous agricultural waste (*Brassica carinata*) at different particule sizes. *Process Biochemistry*, 38(2), 187–192. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(02\)00070-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00070-5)
- Barbir, F., Veziroglu, T. N., & Plass, H. J. (1990). *Environmental Damage Due to Fossil Fuels Use*. 15(10), 739–749.
- Bussemaker, M. J., & Zhang, D. (2013). Effect of ultrasound on lignocellulosic biomass as a pretreatment for biorefinery and biofuel applications. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(10), 3563–3580. <https://doi.org/10.1021/ie3022785>
- Calderón, M., Andrade, F., Lizarzaburu, L., & Masache, M. (2017). Valoración económica de los cobeneficios del aprovechamiento energético de los residuos agrícolas en el Ecuador. *Estudios Del Cambio Climático En América Latina*, 52(July), 1–44. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.32632.96005>
- Celignis Analytical. (2018a). *Concentrated-acid hydrolysis of biomass - Bioprocess development*. Celignis Analytical. <https://www.celignis.com/bioprocess-concentrated-acid.php>

- Celignis Analytical. (2018b). *Dilute-acid hydrolysis of biomass - Bioprocess development*.
Celignis Analytical. <https://www.celignis.com/bioprocess-dilute-acid.php>
- Chu, C., Wu, K., Luo, B., Cao, Q., & Zhang, H. (2023). Hydrogen storage by liquid organic hydrogen carriers: Catalyst, renewable carrier, and technology – A review. *Carbon Resources Conversion*, 6(4), 334–351. <https://doi.org/10.1016/j.crcon.2023.03.007>
- Cornejo, C., & Wilkie, A. C. (2010). Greenhouse gas emissions and biogas potential from livestock in Ecuador. *Energy for Sustainable Development*, 14(4), 256–266. <https://doi.org/10.1016/j.esd.2010.09.008>
- Dean, D., Davis, B., & Jessop, P. G. (2011). The effect of temperature, catalyst and sterics on the rate of N-heterocycledehydrogenation for hydrogenstorage. *New J. Chem.*, 35(2), 417–422. <https://doi.org/10.1039/C0NJ00511H>
- Flores, E. M. M., Cravotto, G., Bizzi, C. A., Santos, D., & Iop, G. D. (2021). Ultrasound-assisted biomass valorization to industrial interesting products: state-of-the-art, perspectives and challenges. *Ultrasonics Sonochemistry*, 72, 105455. <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2020.105455>
- Gold, S., & Seuring, S. (2011). Supply chain and logistics issues of bio-energy production. *Journal of Cleaner Production*, 19(1), 32–42. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2010.08.009>
- H2LAC Chile. (2023, February 22). Plataforma para el desarrollo de hidrógeno verde en Latinoamérica y el Caribe . *Ecuador Se Suma al Mundo Del Hidrógeno Con La Creación de H2 Ecuador*.

- Hoydonckx, H. E., Van Rhijn, W. M., Van Rhijn, W., De Vos, D. E., & Jacobs, P. A. (2007). Furfural and Derivatives. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, d. https://doi.org/10.1002/14356007.a12_119.pub2
- Hren, R., Vujanović, A., Van Fan, Y., Klemeš, J. J., Krajnc, D., & Čuček, L. (2023). Hydrogen production, storage and transport for renewable energy and chemicals: An environmental footprint assessment. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 173, 113113. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2022.113113>
- International Labour Organization. (2012). *Fichas Internacionales de Seguridad Química (ICSCs)*. https://www.ilo.org/dyn/icsc/showcard.display?p_card_id=0276&p_version=2&p_language=es
- Kim, S. (2002). Diffusion of sulfuric acid within lignocellulosic biomass particles and its impact on dilute-acid pretreatment. *Bioresource Technology*, 83(2), 165–171. [https://doi.org/10.1016/S0960-8524\(01\)00197-3](https://doi.org/10.1016/S0960-8524(01)00197-3)
- Lazic, Z. (2004). *Design of Experiments in Chemical Engineering*. WILEY - VCH Verlag GmbH & Co. .
- Li, X., Jia, P., & Wang, T. (2016). Furfural: A Promising Platform Compound for Sustainable Production of C4 and C5 Chemicals. *ACS Catalysis*, 6(11), 7621–7640. <https://doi.org/10.1021/acscatal.6b01838>
- Machado, G., Leon, S., Santos, F., Lourega, R., Dullius, J., Mollmann, M. E., & Eichler, P. (2016). Literature Review on Furfural Production from Lignocellulosic Biomass. *Natural Resources*, 07(03), 115–129. <https://doi.org/10.4236/nr.2016.73012>

- Marchioni, O. (2023). *Implementation of hydrogen storage and distribution in the Finnish energy system* [Master's thesis]. Lappeenranta–Lahti University of Technology LUT.
- Markiewicz, M., Zhang, Y.-Q., Empl, M. T., Lykaki, M., Thöming, J., Steinberg, P., & Stolte, S. (2019). Hazard assessment of quinaldine-, alkylcarbazole-, benzene- and toluene-based liquid organic hydrogen carrier (LOHCs) systems. *Energy & Environmental Science*, *12*(1), 366–383. <https://doi.org/10.1039/C8EE01696H>
- Meng, J., Zhou, F., Ma, H., Yuan, X., Wang, Y., & Zhang, J. (2021). A Review of Catalysts for Methylcyclohexane Dehydrogenation. *Topics in Catalysis*, *64*(7–8), 509–520. <https://doi.org/10.1007/s11244-021-01465-6>
- Modisha, P. M., Ouma, C. N. M., Garidzirai, R., Wasserscheid, P., & Bessarabov, D. (2019). The Prospect of Hydrogen Storage Using Liquid Organic Hydrogen Carriers. *Energy & Fuels*, *33*(4), 2778–2796. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b00296>
- Myers, R. H., Khuri, A. I., & Carter, W. H. (2012). Response Surface Methodology : *American Statistical Association and American Society for Quality*, *31*(2), 137–157.
- Nicoletti, G., Arcuri, N., Nicoletti, G., & Bruno, R. (2015). A technical and environmental comparison between hydrogen and some fossil fuels. *Energy Conversion and Management*, *89*, 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2014.09.057>
- Ordóñez, S., Díaz, E., & Faba, L. (2022). Hydrogenation and Dehydrogenation of Liquid Organic Hydrogen Carriers: A New Opportunity for Carbon-Based Catalysts. *C-Journal of Carbon Research*, *8*(1), 8–11. <https://doi.org/10.3390/c8010007>
- Peláez, M., & Espinoza, J. (2016). *Energía Renovable en el Ecuador Situación Actual, Tendencias y Perspectivas*. Universidad de Cuenca.

- Ramirez-Barria, C., Isaacs, M., Wilson, K., Guerrero-Ruiz, A., & Rodríguez-Ramos, I. (2018). Optimization of ruthenium based catalysts for the aqueous phase hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol. *Applied Catalysis A: General*, *563*, 177–184. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2018.07.010>
- Risco-Bravo, A., Varela, C., Bartels, J., & Zondervan, E. (2024). From green hydrogen to electricity: A review on recent advances, challenges, and opportunities on power-to-hydrogen-to-power systems. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *189*, 113930. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2023.113930>
- Sandtorv, A. (2023). *How to be successful organic chemist* (LibreTexts, Ed.; first).
- Santos, F. (2020). Hoja de ruta del Hidrógeno verde en Ecuador. *Marco Estratégico de Energía y Clima*, *53*(9), 1689–1699.
- Sherif, N., Gadalla, M., & Kamel, D. (2021). Acid–hydrolysed furfural production from rice straw bio-waste: Process synthesis, simulation, and optimisation. *South African Journal of Chemical Engineering*, *38*(March), 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.sajce.2021.08.002>
- Sotoodeh, F., Huber, B. J. M., & Smith, K. J. (2012). The effect of the N atom on the dehydrogenation of heterocycles used for hydrogen storage. *Applied Catalysis A: General*, *419–420*, 67–72. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.013>
- Stanley, J. C. (1969). Plotting Anova Interactions for Ease of Visual Interpretation. In *Educational and Psychological Measurement* (pp. 793–797). <https://doi.org/https://doi.org/10.1177/001316446902900406>
- Taylor, M. J., Durdell, L. J., Isaacs, M. A., Parlett, C. M. A., Wilson, K., Lee, A. F., & Kyriakou, G. (2016). Highly selective hydrogenation of furfural over supported Pt

nanoparticles under mild conditions. *Applied Catalysis B: Environmental*, 180, 580–585. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.07.006>

Technical Association of the Pulp and Paper Industry. (2010). *TAPPI T 223 CM-10. Pentosans in Wood and Pulp*.

Teichmann, D., Arlt, W., Wasserscheid, P., & Freymann, R. (2011). A future energy supply based on Liquid Organic Hydrogen Carriers (LOHC). *Energy and Environmental Science*, 4(8), 2767–2773. <https://doi.org/10.1039/c1ee01454d>

Turton, R., Shaeiwitz, J. A., Bhattacharyya, D., & Whitting, W. B. (2018). *Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes* (5th ed). Prentice Hall.

Vidal, B. C., Dien, B. S., Ting, K. C., & Singh, V. (2011). Influence of Feedstock Particle Size on Lignocellulose Conversion—A Review. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 164(8), 1405–1421. <https://doi.org/10.1007/s12010-011-9221-3>

Wulf, C., Reuß, M., Grube, T., Zapp, P., Robinius, M., Hake, J.-F., & Stolten, D. (2018). Life Cycle Assessment of hydrogen transport and distribution options. *Journal of Cleaner Production*, 199, 431–443. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.07.180>

Yat, S. C., Berger, A., & Shonnard, D. R. (2008). Kinetic characterization for dilute sulfuric acid hydrolysis of timber varieties and switchgrass. *Bioresource Technology*, 99(9), 3855–3863. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2007.06.046>

Yong, K. J., Wu, T. Y., Lee, C. B. T. L., Lee, Z. J., Liu, Q., Jahim, J. M., Zhou, Q., & Zhang, L. (2022). Furfural production from biomass residues: Current technologies, challenges and future prospects. *Biomass and Bioenergy*, 161(March), 106458. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2022.106458>

Zeitsch, K. J. (2000). *The chemistry and technology of furfural and its many by-products*.

Elsevier Science B.V.

Apéndices

A. Especificaciones de parte experimental

- **Variables de respuesta: rendimiento y consumo energético**

- **Rendimiento de furfural purificado (%R_{FF})**

Para el cálculo de la primera variable, se consideró la estequiometría de la reacción, así como los pesos moleculares de los compuestos, el contenido teórico de pentosano en tuzas de choclos, 0.30, y su conversión a furfural. De esta forma, el rendimiento experimental se calculó con las siguientes ecuaciones:

$$\%R_{FF} = \frac{\text{Masa de furfural producida}}{\text{Masa de furfural alimentada}}$$

$$\%R_{FF} = \frac{\rho_{furfural} \times V_{furfural\ purificado}}{0.30 \times 0.727 \times m_{biomasa}}$$

Donde:

$\rho_{furfural}$ = Densidad de furfural en *g/mL*

$V_{furfural\ purificado}$ = Volumen de furfural purificado en *mL*

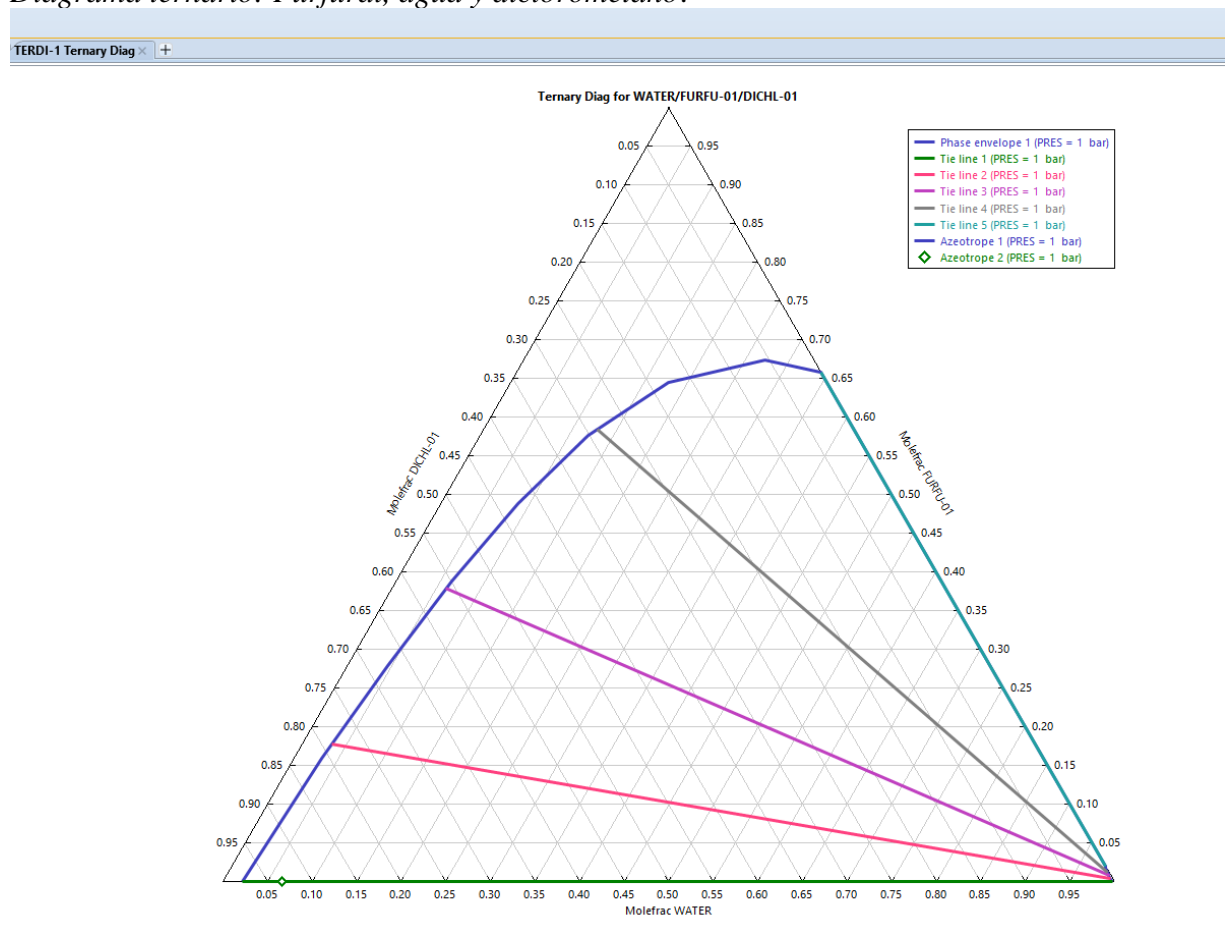
$m_{biomasa}$ = Masa de biomasa/desechos alimentados en *g*

B. Diagrama ternario: Furfural, Agua y Diclorometano

En la Figura B.1 se observa el diagrama ternario de furfural-diclorometano-agua. En la figura se corrobora que el diclorometano como solvente orgánico, en la etapa de extracción, disuelve a furfural. De esta manera separa la fase orgánica, furfural-diclorometano, de la inorgánica, agua-ácido sulfúrico.

Figura B.1

Diagrama ternario: Furfural, agua y diclorometano.



C. Especificaciones de simulación

- **Desarrollo del modelo Aspen Plus adaptado de la parte experimental**

Los componentes introducidos en la lista de componentes fueron xilosa, glucosa, arabinosa, agua, ácido sulfúrico, diclorometano, furfural y tuza de choclo. El paquete termodinámico de fluidos utilizado es NTRL en el proceso Batch y UNIQUAC en el proceso continuo, debido a la interacción binaria entre diclorometano y el furfural en la extracción L-L (Aspen Tech, 2006).

- **Registro de componentes en simulación y datos cinéticos de reacción**

El simulador Aspen Plus V12.1 dispuso de 7/8 de los compuestos puros que se requerían para la simulación, Tabla C.1. La biomasa de tuza de choclo, compuesto no habilitado por la simulación, se definió como un compuesto “Nonconventional”. Para ello, los parámetros de análisis elemental requeridos en las especificaciones para la simulación de la biomasa fueron tomados de Ioannidou y Zabaniotuo (2007).

Tabla C.1

Componentes requeridos para simulación

Componente	Disponibilidad en simulador
Agua	Disponible
Ácido sulfúrico	Disponible
Diclorometano	Disponible
Biomasa	No disponible
Xilosa	Disponible
Destrosa	Disponible
Arabinosa	Disponible
Furfural	Disponible

- **Alimentación de materia prima**

La alimentación de materia prima al proceso batch es la biomasa, ácido sulfúrico y agua.

En el proceso continuo, diclorometano ingresa al equipo de extracción. Para cada compuesto el flujo será detallado en la siguiente Tabla C.2.

Tabla C.2
Especificaciones de flujos

Componente	Flujo
Biomasa: Tuza de choclo	Xylosa: 30.2 kg, Dextrosa: 33 kg, Arabinosa: 4.5 kg y Agua; 32,3 kg
Ácido sulfúrico	23.43 kg
Agua	241.35 kg
Diclorometano	90 kg/h

- **Datos cinéticos**

Dado que la simulación se realiza sobre la conversión de xilosa en furfural, es necesario conocer los datos cinéticos de la despolimerización de la hemicelulosa en xilosa que se produce en la fase de pretratamiento. Así, la reacción introducida en la simulación junto con la cinética de reacción obtenida de Altaf y Houssni (2003) son las relacionadas con la conversión de xilosa en furfural como se presenta en la Tabla C.3.

Tabla C.3
Especificaciones para cinética y datos (Altaf & Houssni, 2003)

	Reactivos	1 molécula Xylosa
Reacción		1 molécula Furfural
	Productos	3 molécula de Agua
Tipo de Reacción	Tipo de reacción	Power law
	Energía de activación (kJ/mol)	32.99
	Temperatura (°C)	200
Cinética de reacción	Orden de reacción	1
	Factor pre-exponential (mol dm⁻³)^{0.5}min⁻¹	301.735

- **Unidades del proceso de producción de furfural etapa batch**

La producción de furfural a partir de la mazorca de maíz mediante hidrólisis ácida se consigue a través de varios equipos. Cada unidad de operación tiene especificaciones que se encuentran a continuación en la tabla C.4 y C.5:

Tabla C.4

Unidades del proceso batch y sus especificaciones

Unidad de mezcla: M1 y M2	
Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	25
Presión (bar)	1
Unidad intercambiador de calor: H1	
Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	200
Presión (bar)	1
Unidad ReactorOP: B1	
Transferencia de calor	Shortcut
Temperatura (°C)	200
Tiempo de alimentación Batch (h)	1
Tiempo de descarga Batch (h)	1
Batch downtime (h)	2.5
Modelo	Reaction
Presión (bar)	1
Unidad de separación: S1	
Corriente de salida	5
Agua	1
Ácido sulfúrico	1
Furfural	1

Tabla C.5

Unidades del proceso continuo y sus especificaciones

Unidad de intercambiador de calor: C1	
Parámetro	Valor
Temperatura (°C)	20
Presión (bar)	1
Unidad de extracción líquido-líquido	
Número de etapas	5
Opciones termales	Adiabático
Componente clave 1ra fase líquida	Furfural
Componentes claves 2da fase líquida	Agua y Ácido sulfúrico
Presión (bar)	1

Unidad de intercambiador de calor: H2	
Temperatura (°C)	110
Presión (bar)	1
Unidad de intercambiador de calor: C2	
Temperatura (°C)	26
Presión (bar)	1
Unidad de columna de destilación: DC1	
Número de etapas	14
Etapas de alimentación	7
Radio de reflujo	3
Relación de destilado a alimentación molar	0.83
Tipo de condensador	Total
Unidad de intercambiador de calor: H3	
Temperatura (°C)	180
Presión (bar)	1
Unidad de columna de destilación: DC2	
Número de etapas	24
Etapas de alimentación	10
Radio de reflujo	3
Relación de destilado a alimentación molar	0.89
Tipo de condensador	Total

D. Metodología de Superficie de Respuesta (RSM)

- **Coefficiente de correlación (R^2)**

Figura D.1

Resumen de modelo

S	R-cuadrado	R-cuadrado(ajustado)	R-cuadrado (pred)
5.81636	92.15%	48.96%	0.00%

- **Ecuación de regresión**

Figura D.2

Ecuación de regresión para unidades no codificadas, según pretratamiento realizado

Pretratamiento	
F1	$Y (\%) = 141.7 - 0.77 \text{ Concentración} - 1.70 \text{ Tiempo de reacción} - 0.037 \text{ Concentración} * \text{Concentración} + 0.00648 \text{ Tiempo de reacción} * \text{Tiempo de reacción} + 0.0038 \text{ Concentración} * \text{Tiempo de reacción}$
F2	$Y (\%) = 152.0 - 0.73 \text{ Concentración} - 1.83 \text{ Tiempo de reacción} - 0.037 \text{ Concentración} * \text{Concentración} + 0.00648 \text{ Tiempo de reacción} * \text{Tiempo de reacción} + 0.0038 \text{ Concentración} * \text{Tiempo de reacción}$
F3	$Y (\%) = 126.4 - 3.94 \text{ Concentración} - 1.37 \text{ Tiempo de reacción} - 0.037 \text{ Concentración} * \text{Concentración} + 0.00648 \text{ Tiempo de reacción} * \text{Tiempo de reacción} + 0.0038 \text{ Concentración} * \text{Tiempo de reacción}$