
3. VÍAS DE OBTENCIÓN DE FENOLES Y FURFURAL

En este capítulo se van describir las tecnologías elegidas para la producción tanto de compuestos fenólicos como furfural a partir de lignina y azúcares C5 respectivamente.

3.1 Compuestos fenólicos

En la transformación de lignina a compuestos fenólicos se van a distinguir dos bloques dentro del mismo proceso. El primer bloque se centra en el procesamiento térmico de la lignina para obtener bio- oil o aceite de pirólisis y el segundo bloque describe los procesos de separación hasta conseguir los compuestos fenólicos deseados. Figura 3.1

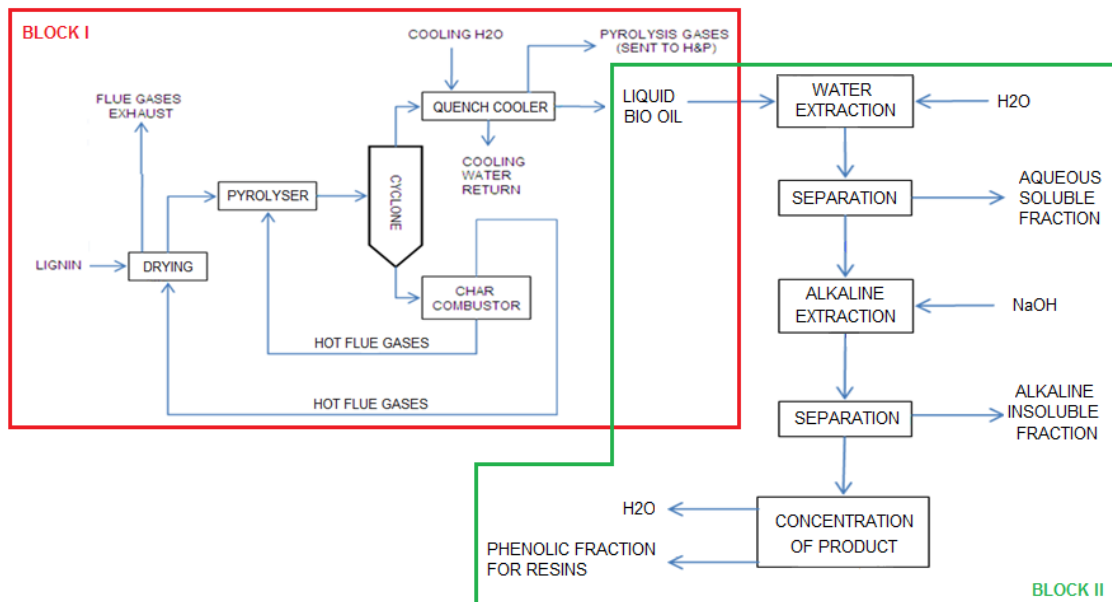


Figura 3.1. Diagrama de bloques del proceso de producción de fenoles a partir de lignina

3.1.1 De lignina a bio-oil (Bloque I)

Para la obtención de bio-oil a partir de lignina existen varios métodos de conversión térmica entre los que destacan pirólisis rápida, pirólisis a vacío y licuefacción presurizada.

El proceso de pirólisis rápida es una tecnología de conversión termoquímica relativamente reciente basada en el calentamiento rápido en ausencia de oxígeno durante la descomposición de un material orgánico como sería en este caso la lignina. Cuando el proceso de pirólisis rápida se aplica a biomasa o derivados se produce bio-oil, char y una fase gaseosa. Las características que la definen son

temperaturas de reacción moderadas, por lo general entre 400 y 600°C, calentamientos rápidos y cortos tiempos de residencia del vapor, del orden de 5s (antes de la condensación de líquidos). Esta combinación de características da altos rendimientos líquidos hasta aproximadamente 75% en base seca.

Además del proceso de pirólisis rápida, la pirólisis a vacío también ha sido investigada para la producción de compuestos fenólicos a partir de materiales celulósicos. En comparación con el método anterior, el tiempo de residencia es mayor, del orden de 40s, se pueden procesar partículas de mayor tamaño y la cantidad de char en el producto líquido es inferior debido a una menor velocidad del gas portador. El rendimiento a líquido es inferior, oscila entre 35-50% a causa de un mayor tiempo de residencia de los vapores en la zona de reacción.

La licuefacción de materiales lignocelulósicos representa otra vía para la obtención de precursores de resina fenólica. Este proceso se realiza a alta presión (10-20 MPa) y temperaturas inferiores a 350°C seguido de varias etapas de separación. Este método se puede aplicar a una gran variedad de materiales lignocelulósicos incluido el serrín, astillas de madera, residuos agrícolas y turba en presencia de agua y usando Na_2CO_3 o CaCO_3 como catalizador. La extracción final de la fracción fenólica se basa en una secuencia de etapas de separación. En cada etapa se usa un agente extractivo (NaHCO_3 , NaOH , HCl , dietil éter) dando lugar a dos fases; una primera con los compuestos solubles y otra con los insolubles. En la figura 3.2 se presenta un esquema detallado con las etapas de separación.

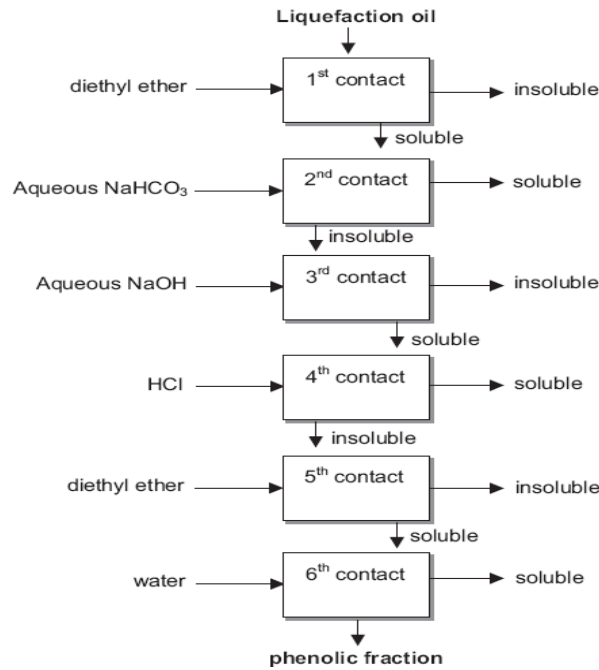


Figura 3.2. Diagrama esquemático del fraccionamiento de los compuestos fenólicos

A continuación se describe de forma concisa el procedimiento seguido para la conversión de lignina a bio-oil basada en la tecnología de pirólisis rápida citada anteriormente. En la figura 3.3 se muestra el diagrama de bloques que representa este proceso.

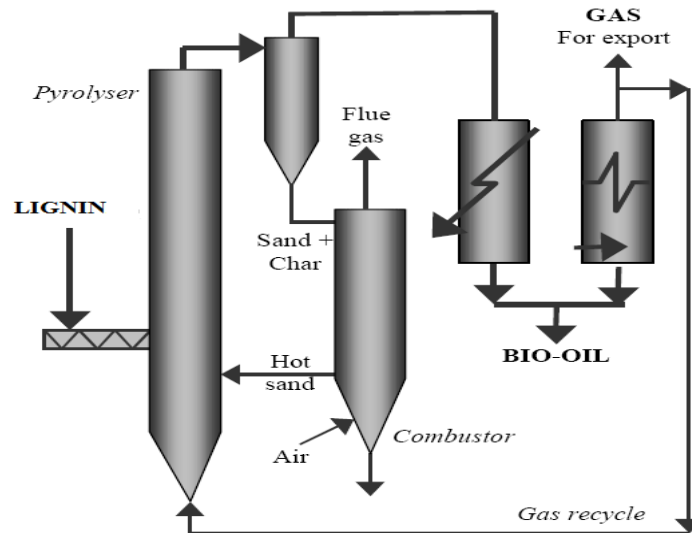


Figura 3.3. Pirólisis rápida de lignina

Como se observa en la figura anterior la lignina procedente de la etapa de fraccionamiento del proceso de hidrólisis enzimática se alimenta al reactor de

pirólisis. Antes se somete a un calentamiento para eliminar el contenido de agua hasta alcanzar el valor de humedad permitido en el proceso (<1%). En el reactor se descompone la lignina a 400°C y 1 atm durante varios segundos dando lugar a dos fases: una sólida formada por cenizas y char; y otra gaseosa, ambas son arrastradas por el gas portador y posteriormente el char y las cenizas son eliminados en un ciclón. En algunas instalaciones este flujo de gases se introduce en un precipitador electrostático para eliminar restos de impurezas antes de la condensación. A continuación los gases de salida se dirigen a la etapa de enfriamiento en un tren de condensadores (Quench Cooler) alcanzándose una temperatura de 20°C aprox. Finalmente se recoge por la parte inferior el líquido condensado o bio-oil, listo para ser alimentado en el segundo bloque de operaciones. Por otra parte el char y las cenizas se llevan a un combustor para producir la energía necesaria para llevar a cabo la pirólisis. Los gases de combustión se utilizan para precalentar tanto la corriente del gas portador como la alimentación de lignina.

3.1.1.1 Alimentación

La lignina es la materia prima usada para la fabricación de fenoles. La corriente de lignina alimentada al reactor de pirólisis procede de la etapa de pretratamiento “steam explosion” del proceso de hidrólisis enzimática de una planta de biomasa de 400 t/año. Las condiciones de entrada de esta corriente son 100°C y 1 atm; y la composición del flujo, que también contiene otros compuestos, se muestra en la siguiente tabla 3.1 El flujo másico es de 1655 kg/h.

Tabla 3.1. Composición de la corriente de lignina de entrada

Caudal másico	kg/h	%
Agua	233,68	14,1%
Etanol	0,00	0,0%
Glucosa	0,93	0,1%
Xilosa	2,07	0,1%
Arabinosa	0,29	0,0%
Xilano	0,97	0,1%
Arabinano	0,14	0,0%
Celulosa	10,43	0,6%
CaCO ₄	0,28	0,0%

CaPO ₄	0,28	0,0%
K ₂ SO ₄	0,21	0,0%
SiO ₂	0,83	0,1%
Lignina	1.375,82	83,1%
Lignina soluble	3,07	0,2%
Azúcares sol.	0,28	0,0%
Proteínas	0,97	0,1%
Ac. Sulfúrico	22,31	1,3%
Na ₂ SO ₄	1,91	0,1%
CH ₃ COONa	0,53	0,0%
Total	1.655,00	100%

3.1.1.2 Reactor/es

La reacción de pirólisis de lignina tiene una estequiometría diferente según la temperatura de operación. Se puede llevar a cabo en un amplio rango de temperaturas y el utilizado para la pirólisis es de 400-600 °C [17]. A estas temperaturas se distinguen cinco grupos principales de productos (Figura 3.4): Gas (CO, CO₂, CH₄), char, orgánicos condensables (ácido acético, metanol, guaiacol, siringol, fenol, catechol, acetona), agua y otros (lignina pirolítica)

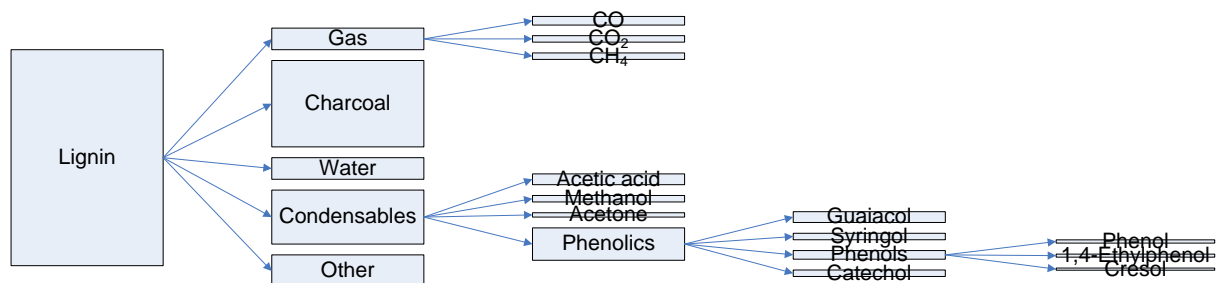


Figura 3.4. Representación gráfica del balance de materia de pirólisis de lignina

En general, la producción de gas y agua se incrementa a altas temperaturas mientras que la producción de char y orgánicos condensables se reduce a temperaturas más altas.

Debido a que los fenoles (parte de los condensables orgánicos) son el producto deseado, la temperatura de reacción se fija a 450 °C. En la figura 3.5 se reproduce gráficamente la dependencia con la temperatura.

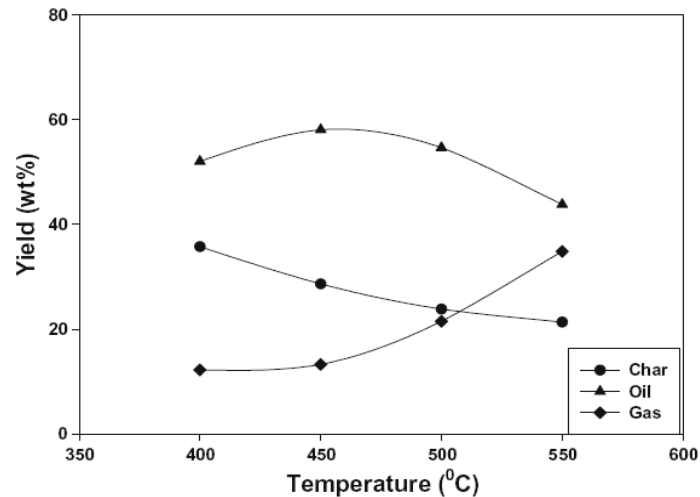


Figura 3.5. Distribución de los productos en función a la temperatura de pirólisis [18]

Existen dos configuraciones posibles de reactores para realizar la pirólisis de lignina. Destacan reactores de lecho fluido circulante (CFB) y de lecho fluido burbujeante (BFB) (figura 3.6). El primero se caracteriza por: [18], [19], [20], [21]

- ✓ Construcción y operación sencilla
- ✓ Buen control de temperatura
- ✓ Transferencia de calor muy eficiente debido a la alta densidad de partículas de sólidos
- ✓ Escalado fácil
- ✓ Buenos resultados y consistentes con los altos rendimientos de líquido: por lo general 70-75% en peso
- ✓ El tiempo de residencia de los sólidos y los vapores se controla mediante la tasa de flujo de gas de fluidización. Es mayor para el char e inferior para los vapores
- ✓ Para alcanzar altas tasas de calentamiento se requiere un tamaño de partícula inferior a 2-3 mm
- ✓ Es importante una buena separación de char. Esta eliminación se logra gracias al arrastre realizado por el gas portador seguido de la separación en uno o más ciclones

El segundo se caracteriza por: [22], [23]

- ✓ Buen control de la temperatura

- ✓ El tiempo de residencia para el char es casi el mismo que para los vapores y gases,
- ✓ Los reactores de lecho fluido circulante (CFB) son adecuados para altos rendimientos,
- ✓ Hidrodinámica más compleja,
- ✓ En este caso el char actúa como agente erosionante de forma más agresiva que el caso anterior debido a mayores velocidades del gas
- ✓ Transferencia de calor a gran escala tiene que ser probada.

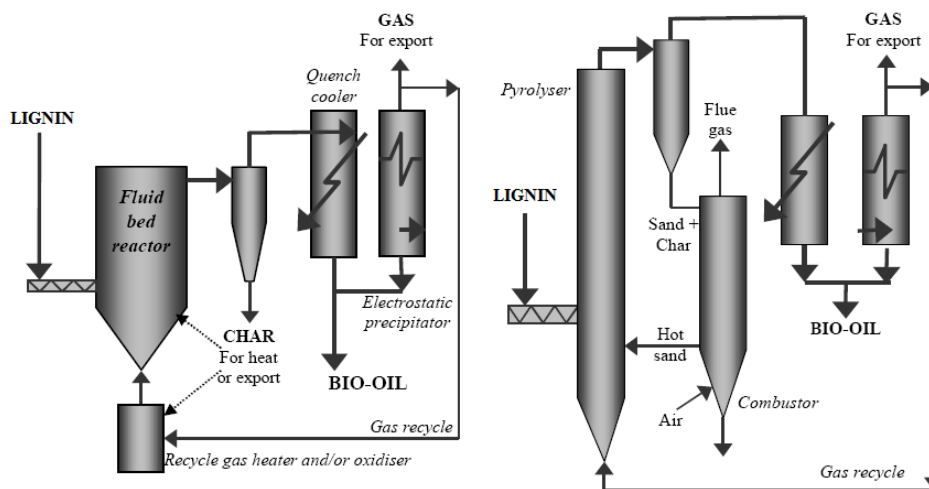


Figura 3.6. Reactor de lecho fluido burbujeante y circulante

En este proceso se va a operar con el reactor de lecho fluido circulante porque se adapta mejor a las condiciones deseadas para este caso.

3.1.1.3 Combustión del Char [24]

El proceso de pirólisis es de naturaleza endotérmica, necesita energía en forma de calor para llevarse a cabo. La combustión de char puede ser la fuente de energía para la pirólisis. El diseño de este proceso se ha aproximado a la combustión de carbón pulverizado. Según estudios realizados hay que tener controlados una serie de parámetros para que la combustión progrese de forma óptima. Estos parámetros son el tamaño de partícula ($< 500\mu\text{m}$), el exceso de oxígeno ($< 21\%$) [25] las condiciones de presión y temperatura. Según las pruebas publicadas por Anup Kumar Sadhukhan 2009 [26] se observa que la

conversión aumenta significativamente al hacerlo también la temperatura, mientras que el aumento de presión disminuye levemente la conversión, este efecto se puede considerar poco significativo. En este proceso se va a operar a presión atmosférica y a una $t = 950^{\circ}\text{C}$ (Figura 3.7)

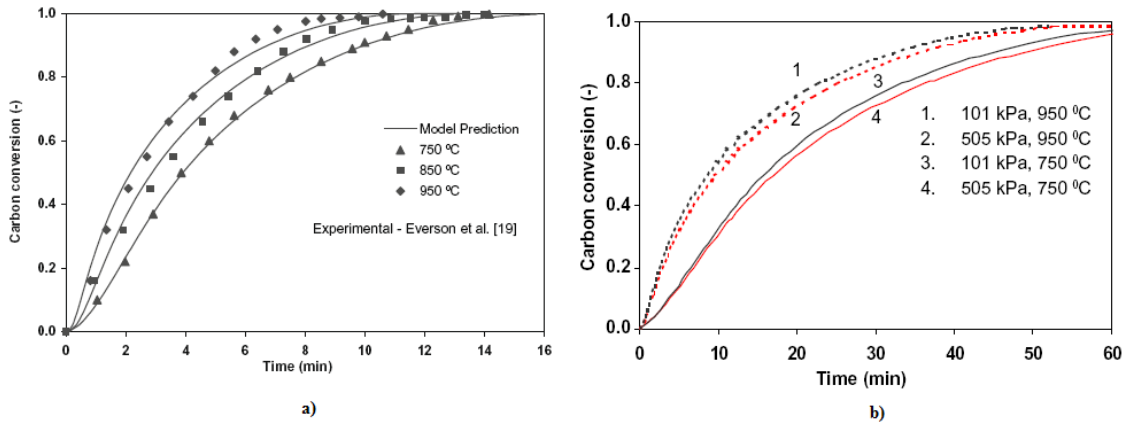


Figura 3.7. a) Conversión frente a la variación de temperatura. b) Conversión frente a la variación de presión

3.1.1.4 Ciclón

El char como actúa como un catalizador para craqueo de vapor por tanto es esencial su rápida y efectiva eliminación. Los ciclones son el método habitual de eliminación de char sin embargo, nunca se consigue rendimientos de separación del 100%. Esto provoca que se acumule en el producto líquido acelerando su envejecimiento y creando problemas de inestabilidad. Con la filtración de vapor caliente, análoga a la filtración de gas caliente en los procesos de gasificación, da un producto de alta calidad libre de char [9], sin embargo el rendimiento líquido se reduce en un 10-20% debido a la acumulación de carbón en la superficie del filtro. En el modelo de simulación desarrollado no se ha considerado esta filtración por lo que se obtendrá un bio-oil más inestable pero no se habrá reducido su producción.

3.1.1.5 Quench Cooler

Los productos gaseosos de la pirólisis están constituidos por aerosoles, vapores y gases no condensables. Esto requiere un enfriamiento rápido para

generalizada minimizar las reacciones secundarias y condensaciones no deseadas, mientras que los aerosoles requieren coalescencia o aglomeración. En estos casos una práctica bastante generalizada es el enfriamiento en una torre flash obteniendo por fondo la fracción condensable o bio-oil y por cabeza los aerosoles. Para la captura de aerosoles es muy utilizada la precipitación electrostática.

3.1.1.6 Recirculación del gas

Después del enfriamiento de la corriente gaseosa y la condensación de gran parte de sus componentes existe una fracción gases no condensables que se recirculan nuevamente al reactor de pirólisis. Aunque estos gases contienen trazas de componentes condensables como acetona, el sistema se ha diseñado sin purga.

La purga sólo será necesaria si la temperatura en el enfriamiento es más alta que el punto de ebullición del componente más ligero de la fase líquida. Es probable que este componente sea la acetona, por lo que el enfriamiento rápido debe ser operado por debajo de 56,5 °C.

3.1.1.7 Bio-oil

Se entiende por bio-oils o aceites de pirólisis la mezcla compleja de fragmentos de lignina de alto peso molecular, moléculas orgánicas de bajo peso molecular y un gran contenido en agua [27]. El agua es el compuesto más abundante, seguido por hidroxiacetaldehído (alrededor de 10%), acético y ácido fórmico (alrededor del 8% en peso). En la tabla 3.2 se presenta sus principales propiedades

Tabla 3.2. *Propiedades del Bio-oil*

Propiedades físicas	Valor	Características
Humedad	15-30 %	- Combustible líquido
pH	2,5	- Preparado para la sustitución de combustibles convencionales en muchas aplicaciones
Densidad	1,2 kg/l	- Su poder calorífico es de 17 MJ/kg
Análisis elemental	C 55-58 %	- No es apto para mezclas con otros combustibles
	H 5,5-7 %	
	O 35-40 %	
	N 0-0,2 %	

	Ash	0-0,2 %	- No es muy estable
PCS		16-19 MJ/kg	- Para cada aplicación necesita
Viscosidad		40-100 cp	definir la calidad
Sólidos		1%	
Residuo de dest. a vacío		hasta 50 %	

En general los componentes de bio-oils se pueden clasificar en categorías como hidroxialdehidos, hidroxicetonas, azúcares, ácidos carboxílicos y fenólicos. Estos compuestos pueden ser separados de acuerdo a su solubilidad en agua. Con la adición de agua se forman dos fases, una acuosa que contiene los componentes solubles o de alta polaridad y otra fase en la que permanecen los componentes orgánicos (de baja polaridad). Gran parte de las sustancias insolubles en agua son derivados de lignina, esta fase se conoce como lignina pirolítica [28, 29, 30, 31]. Generalmente la fracción de bio-oil que se convierte en lignina pirolítica oscila entre un 10-30% p/p [29].

Entre sus aplicaciones destaca su uso en calderas o turbinas debido a su contenido energético, aproximadamente la mitad del combustible diesel. También se puede convertir en otros combustibles para el transporte.

3.1.2 De bio-oil a compuestos fenólicos

A continuación se describen los procesos realizados para la conversión de bio-oil a derivados fenólicos. Este bloque está constituido 3 etapas de separación la primera usando agua como extractivo, la segunda con NaOH y por último la etapa de evaporación para concentrar el producto.

(H₂O y NaOH) para crear dos fases, una con los compuestos solubles y otra con los insolubles hasta finalmente conseguir una fase rica en compuestos fenólicos. Figura 3.8

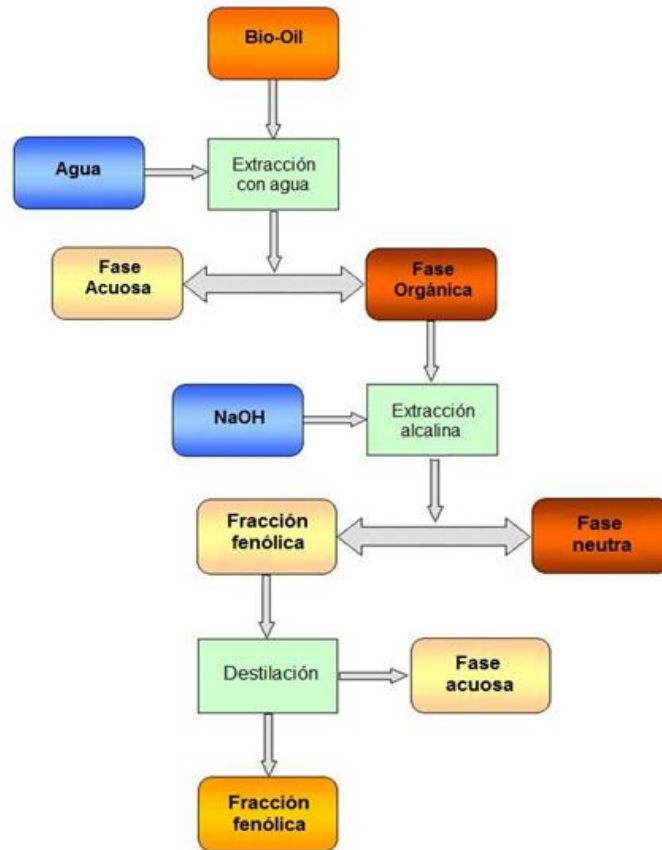


Figura 3.8. Obtención de fenoles a partir de bio-oil

En una primera fase, el bio-oil original se mezcla con agua para separar la fracción soluble de la insoluble. La fracción soluble contiene principalmente azúcares, ácidos y alcoholes, mientras que la fracción insoluble se compone de mono, -di, - tres - y de poli fenoles, y la fracción de lignina pirolítica (fenoles oligoméricos de presión de vapor despreciable). Esta fracción insoluble todavía contiene alrededor de 10 wt % de agua.

En el segundo paso, la fracción insoluble se mezcla con hidróxido de sodio, para separar la fracción de carga de la fracción neutra. Dado que los fenoles son ligeramente ácidos se disuelven en el hidróxido de sodio alcalino (fase fenólica), mientras que la lignina pirolítica (fase neutra) sigue sin disolverse.

La concentración de hidróxido de sodio es un parámetro crítico en esta etapa de separación. Cuando las concentraciones son superiores a 2 M, la fase neutra se disuelve junto con la fracción fenólica. Cuando se utilizan bajas

concentraciones, sólo pequeñas cantidades de compuestos fenólicos de la fase fenólica se disuelven, por lo que la concentración de NaOH debería estudiarse para conseguir un resultado óptimo. Finalmente se concentrará la solución final para obtener el producto con un mayor grado de pureza.

3.1.2.1 Corriente bio-oil

El bio-oil como materia prima para el proceso de fraccionamiento procede del proceso de pirólisis rápida de lignina descrito en líneas anteriores. Las condiciones estándar usadas fueron una temperatura de 450-500 °C, con tiempo de residencia de 1-5 segundos a presión atmosférica. Después de la pirólisis, el vapor se condensó rápidamente a una temperatura alrededor de 25 °C. El rendimiento alcanzado es de 70 wt.% con un contenido de humedad entre 25 y 30 wt.%. En la tabla 3.3 se muestra su caudal y composición a 25°C y 1 atm.

Tabla 3.3. Composición Bio-oil

Caudal másico	kg/h	%
Agua	193,75	19,1%
Glucosa	0,93	0,1%
Xilosa	2,07	0,2%
Arabinosa	0,29	0,0%
Xilano	0,97	0,1%
Arabinano	0,14	0,0%
Celulosa	10,43	1,0%
CaCO ₄	0,14	0,0%
CaPO ₄	0,14	0,0%
K ₂ SO ₄	0,11	0,0%
SiO ₂	0,42	0,0%
Lignina soluble	3,07	0,3%
Azúcares solubles	0,28	0,0%
Proteínas	0,97	0,1%
H ₂ SO ₄	22,30	2,2%
Ac. Acético	97,53	9,6%
Na ₂ SO ₄	0,95	0,1%
Metanol	53,94	5,3%
CO ₂	0,28	0,0%
CH ₄	0,01	0,0%
CH ₃ COONa	0,27	0,0%
Guaicol	157,23	15,5%

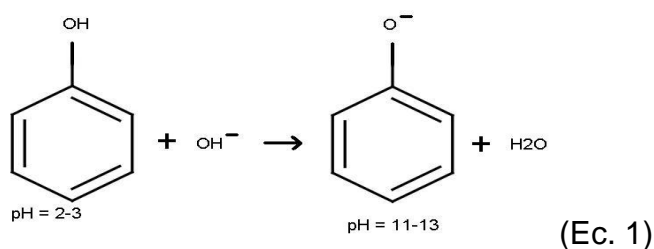
Etilfenol	58,96	5,8%
p-Cresol	19,65	1,9%
Catechol	58,96	5,8%
Acetona	29,72	2,9%
Vanilina	294,82	29,0%
CO	0,22	0,0%
Char	7,86	0,8%
Total	1.016,40	100,0%

3.1.2.2 Extracción con agua

La primera etapa a la que se somete el bio-oil es la extracción con agua. Durante esta operación se forman dos fases, una con los compuestos solubles en agua y otra con los insolubles. La cantidad de agua añadida es variable pero hay que establecer la cantidad óptima. Si esta cantidad añadida es muy elevada se disuelven sustancias orgánicas y este hecho no es deseable. En síntesis, según pruebas realizadas se ha concluido que para lograr una separación adecuada se va a tomar una relación óptima de 1:1 en peso. Durante esta extracción la mezcla es agitada durante 1h aprox. y pasado un tiempo de decantación se separan ambas fases. Hay que indicar que aunque en este trabajo la fase producto es la orgánica, la fase acuosa es rica en otras sustancias químicas que pueden ser recuperadas para otras aplicaciones.

3.1.2.3 Extracción alcalina

En esta etapa la fase orgánica resultante de la extracción anterior se trata con NaOH para separar los compuestos fenólicos del resto de componentes, fase neutra o lignina pirolítica. Esto ocurre gracias a la naturaleza ácida de los fenoles que se disuelven en medio alcalino de acuerdo con la ecuación simplificada (Ec. 1),



El parámetro más importante en este caso es la concentración de NaOH. Si este valor es elevado se disuelve también la fase neutra por ello es necesario controlarlo para obtener la separación deseada.

Las altas concentraciones, normalmente por encima de 2,5 mol / litro, tienden a anular el efecto de separación porque disuelve ambas fases, fenólica y neutra. A bajas concentraciones, por debajo de 1 mol/litro el efecto es contrario, es decir, incluso la fase fenólica permanece insoluble. Además, las concentraciones bajas tienen efecto negativo sobre la etapa siguiente debido a que mientras menor sea la concentración de NaOH, más agua debe evaporarse para concentrar la fracción fenólica. Por esta razón varias investigaciones se han centrado en identificar una concentración óptima ligeramente superior a 1 mol/litro.

Además de la concentración, la relación másica entre el NaOH y la fase orgánica, es otro de los parámetros a optimizar en esta separación. La zona más óptima resultó ser de entre 2 y 3 mol de NaOH puro por cada kg de fracción orgánica. En la figura 3.9 se presentan los resultados de varios experimentos realizados:

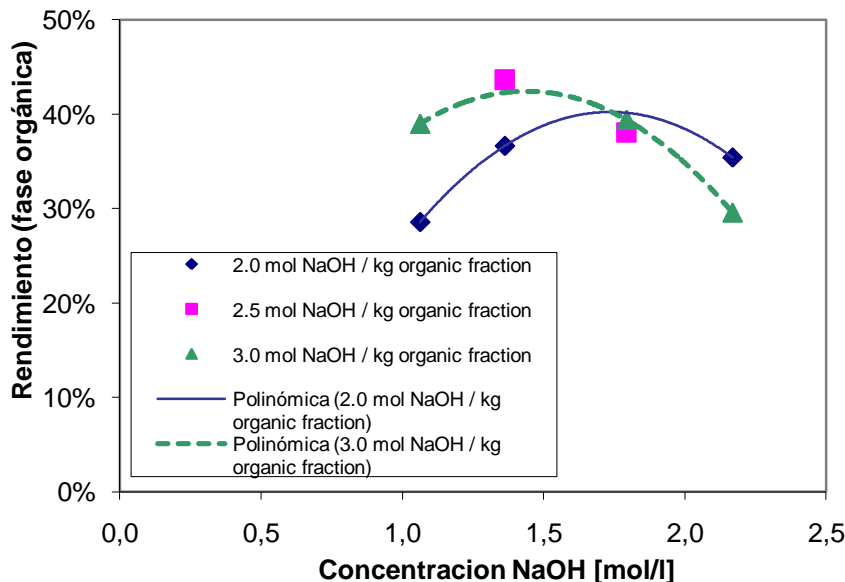


Figura 3.9. Influencia de la concentración de NaOH sobre el rendimiento de la fracción fenólica

3.1.2.4 Evaporación

Finalmente la fracción fenólica resultante se alimenta a una torre de destilación a presión atmosférica para concentrar el producto hasta una concentración del 80% en peso.

3.2 Furfural [32]

En el capítulo anterior se ha seleccionado la transformación de azúcares C5 a furfural para mejorar la rentabilidad de una biorrefinería de etanol. Recientes investigaciones han identificado varias rutas para obtener furfural a partir de materiales lignocelulósicos. En este trabajo se presenta cada ruta y finalmente se centra en la obtención de furfural a partir de la hidrólisis de hemicelulosa usando como catalizador ácido sulfúrico diluido.

3.2.1 Proceso Biofine

Este concepto se basa en la obtención de furfural como producto intermediario en la producción de ácido levulínico a través del proceso Biofine (Fitzpatrick 1990). Un esquema se muestra en la figura 3.10

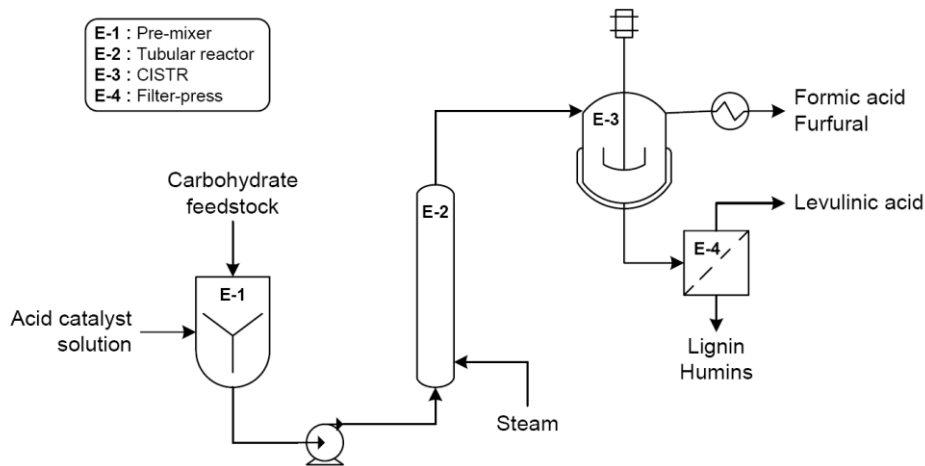


Figura 3.10. Proceso Biofine (Girisuta 2007)

Consta de dos reactores donde se hidroliza la biomasa procesada en medio ácido (1.5-3% de ácido sulfúrico diluido, dependiendo de la contribución alcalina de la materia prima). Justo antes del primer reactor se encuentra un pre-mezclador donde toman contacto durante cortos tiempos de residencia las dos corrientes de entrada, el ácido diluido y la biomasa. Después esta corriente

pasa al primer reactor donde tiene lugar la hidrólisis ácida a 25 bar y 210-220°C usando vapor. El segundo reactor, tipo mezcla perfecta, opera a 14 bar y 190-200°C durante 20 min y en estas condiciones se forma ácido levulínico. Posteriormente el furfural y el ácido son recuperados de forma separada.

3.2.2 Proceso Vedernikovs

Esta ruta se presenta como una alternativa al proceso convencional de ácido diluido (Gravitis, Vedernikov et al.2001) para mejorar rendimientos y minimizar las pérdidas de celulosa. En el proceso se aplican pequeñas alícuotas de ácidos fuertes y sales que actúan como catalizadores para garantizar la catálisis diferencial de reacciones de hidrólisis y deshidratación. En la figura 3.11 se muestra un esquema de la instalación.

Este proceso consta de dos etapas de catálisis selectiva, una primera donde se hidroliza la celulosa y hemicelulosa del material alimentado con adición de vapor y ácido sulfúrico; y por otra parte la conversión de hemicelulosa a furfural.

Este trabajo además considera las rutas alternativas de la transformación química de los residuos de celulosa en monómeros valiosos como levoglucosan y etanol, así como la integración con otros métodos como la explosión de vapor.

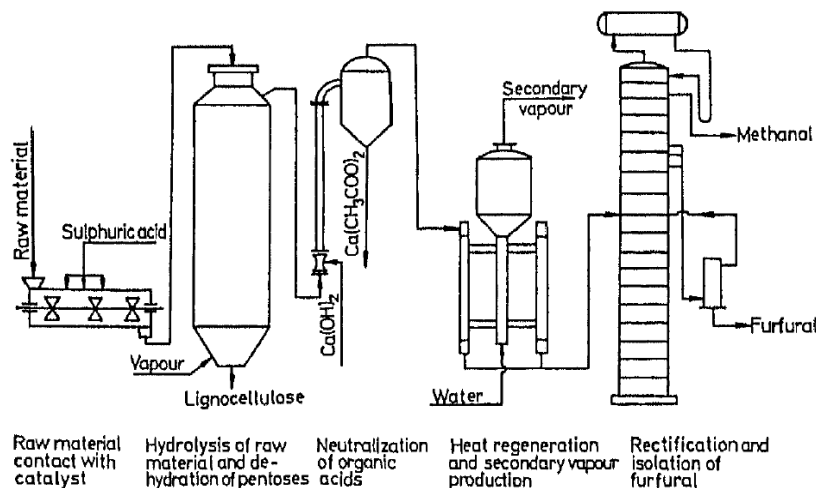


Figura 3.11. Proceso de producción de furfural patentado por Vedernikovs. (Gravitis , Vedernikov et al. 2001)

3.2.3 Proceso CIMV

CIMV ha desarrollado un proceso continuo para el fraccionamiento de biomasa mediante hidrólisis ácida utilizando ácidos orgánicos (Delmas y Benjelloun-Mlayah 2008). Los principales productos son pasta de papel blanqueado, lignina libre de azufre y jarabe de xilosa [33]. La última puede ser utilizada para producir furfural. La primera planta de producción, que procesa 180 kton de paja al año comenzó en enero de 2010 en Francia con un coste de inversión de cerca de 130 millones de euros. La figura 3.12 da una visión esquemática del proceso.

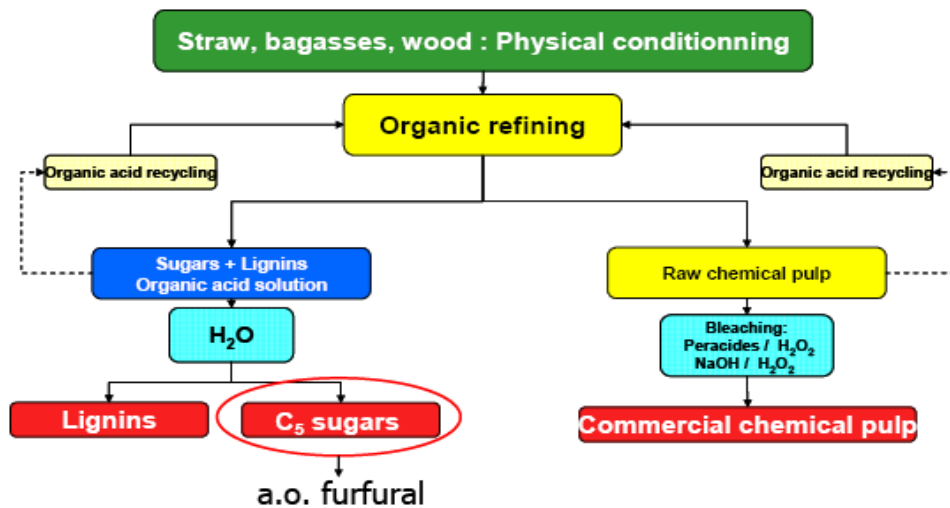


Figura 3.12. Fraccionamiento del proceso CIMV (Delmas 2006)

3.2.4 Proceso Lignol

La empresa Innovaciones Lignol Corporation ha desarrollado un proceso de biorrefinería continuo empleando un pretratamiento orgánico para separar la lignina, hemi-celulosa, y extractos de la matriz de la biomasa destinada a la producción de etanol mediante hidrólisis enzimática con posterior fermentación. Este pretratamiento denominado Organosolv se basa en la hidrólisis de la biomasa a 32 bar y 200°C usando etanol como solvente para disolver lignina mientras la celulosa y parte de hemicelulosa permanecen insolubles.

Posteriormente a partir del licor obtenido del pretratamiento se puede producir furfural, ácido acético, extractos lipofílicos y lignina, vea la figura 3.13

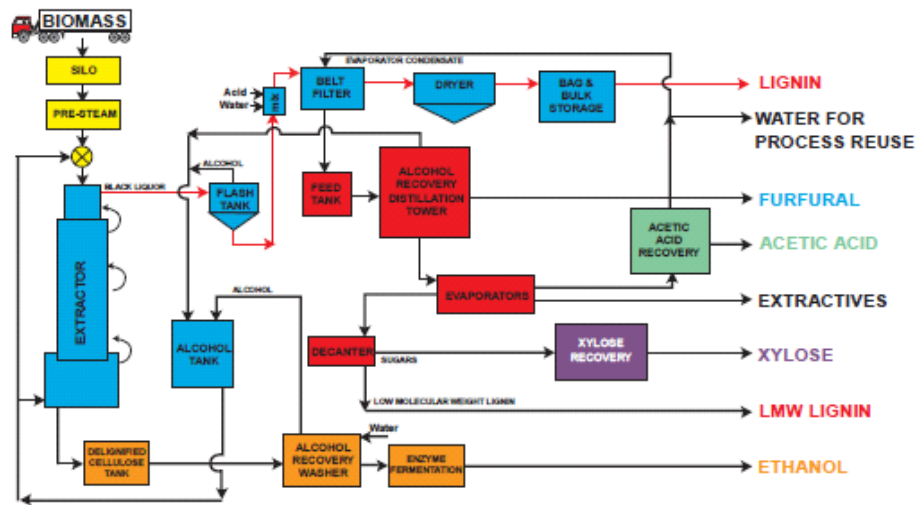


Figura 3.13. Proceso Lignol esquemático (Arato 2002)

3.2.5 Proceso Suprayield

Otra tecnología de tratamiento basada en la hidrólisis ácida es el proceso Suprayield, que ha sido patentado recientemente (Zeitsch 2000). Este proceso ofrece un concepto innovador donde una vez formado el furfural, es rápidamente eliminado de la fase líquida para evitar reacciones secundarias y como consecuencia una pérdida de rendimiento significativa. Por esta razón se consiguen con este proceso los mayores rendimientos de furfural (50-70%) respecto a los tradicionales procesos *batch*.

3.2.6 Proceso MTC (Multi-Turbine-Column)

Un nuevo proceso es desarrollado por la Universidad de Delft para la producción de furfural con una capacidad de producción de 10 ktn/año (3% del mercado actual). La figura 3.14 muestra un diagrama de bloques en el que se observan las principales unidades de operación. En este caso la materia prima original es biomasa triturada que se introduce en un reactor continuo MTC junto con vapor y ácido sulfúrico. En este mismo equipo tiene lugar tanto el fraccionamiento de biomasa como la conversión a furfural obteniéndose así el furfural en fase gas y el vapor por cabeza y el residuo sólido (celulosa y lignina) por el fondo. Este reactor se caracteriza por rendimientos altos gracias a la

eliminación continua de furfural y menor consumo de energía en comparación con otros procesos batch.

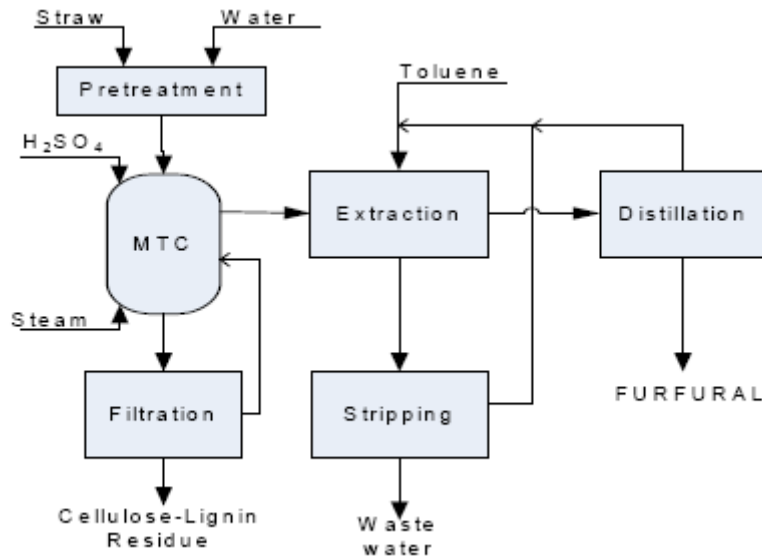


Figura 3.14. Proceso MTC

Durante la etapa de purificación el furfural se trata con tolueno para extraerlo de la fase acuosa y posteriormente ambos compuestos son separados por destilación.

3.2.7 Descripción proceso de producción de furfural

Según las rutas existentes para la obtención de furfural se ha tomado una combinación de dos de ellas para modelarlas en Aspen Plus. Se trata del proceso Lignol y el MTC. El primero considera una etapa de hidrólisis enzimática de biomasa para producir etanol que coincide con el punto de partida del presente proyecto y el segundo se centra en la conversión de furfural a partir de hemicelulosa con adición de vapor y ácido sulfúrico que actúa como catalizador. En la figura 3.15 se muestra el diagrama de bloques elegido para modelar en Aspen.

La corriente de azúcares C5 utilizada como materia prima para la producción de furfural (descrita más abajo) procede de la planta de hidrólisis enzimática de biomasa, se trata de una de las corrientes de salida del pretratamiento steam

explosion. Aproximadamente se obtienen 120.400 kg/h de azúcares C5 (con gran contenido de agua) de una planta de capacidad de 400 t/año de biomasa.

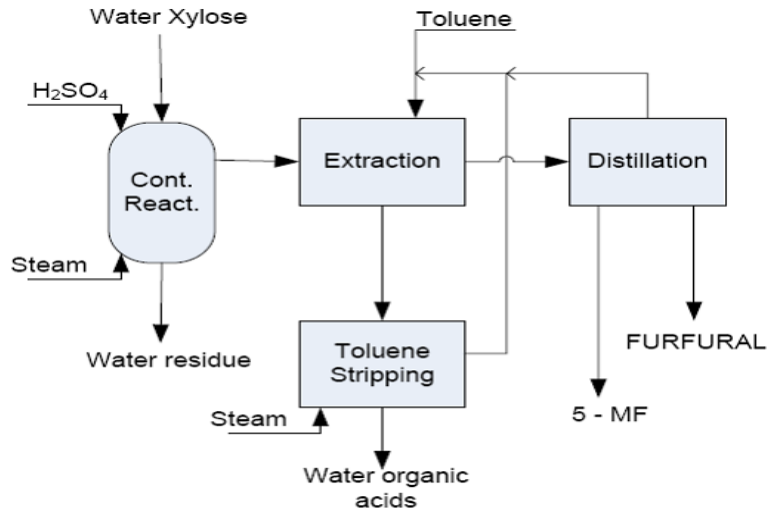


Figura 3.15. Proceso producción de furfural

3.2.7.1 Corrientes de entrada

Tal y como se ha descrito en líneas anteriores para la transformación de azúcares C5 a furfural son necesarias una corriente de vapor saturado y ácido sulfúrico diluido. La corriente de vapor saturado se utiliza para mantener las condiciones de alta presión y temperatura en el reactor. El ácido sulfúrico diluido desempeña un papel muy importante como catalizador. Su principal función se centra en proporcionar el medio adecuado para el transcurso de la reacción y aumentar el rendimiento. Las condiciones de partida son 25 °C y 1 atm para un caudal de 290 kg/h concentrado al 98% en peso que más tarde es diluido entre el 0,2-3% con agua del proceso. En la tabla 3.4 se presenta el caudal y composición de la corriente de azúcares C5 de partida.

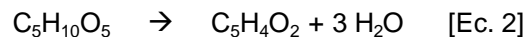
Tabla 3.4. Composición corrientes azúcares C5

Caudal másico	kg/h	%
Agua	116.007,64	95,6%
Glucosa	1.213,85	1,0%
Xilosa	2.451,98	2,0%
Arabinosa	388,43	0,3%
Xilano	1,02	0,0%
Arabinano	0,11	0,0%
Celulosa	7,92	0,0%

CaCO ₄	0,23	0,0%
CaPO ₄	0,23	0,0%
K ₂ SO ₄	279,19	0,2%
SiO ₂	0,66	0,0%
Lignina	4,04	0,0%
Lignina soluble	133,52	0,1%
Azúcares solubles	0,25	0,0%
Proteínas	0,73	0,0%
Na ₂ SO ₄	230,63	0,2%
Furfural	133,52	0,1%
Hidroximetilfurfural	36,42	0,0%
CH ₃ COONa	509,82	0,4%
Total	121.400,19	100,0%

3.2.7.2 Reactor [34, 35]

Previamente a la etapa de reacción el ácido sulfúrico toma contacto con la corriente de azúcares C5. La mezcla se precalienta a 220°C y se comprime a 60 bares para alcanzar las condiciones deseadas en el reactor. La reacción tiene lugar en un reactor tubular horizontal de acero inoxidable de acuerdo con la ecuación 2 durante un tiempo de residencia entre 1-12 min:



Según estudios realizados el máximo rendimiento alcanzado oscila entre 50-65% y depende de la concentración de ácido y de la temperatura. No se pueden emplear temperaturas superiores a 230°C ni mayores tiempos de residencia debido a la polimerización del furfural en estas condiciones creando problemas de obstrucción y disminuyendo el rendimiento.

3.2.7.3 Etapa de enfriamiento [36]

La corriente procedente del reactor se enfría en intercambiadores de calor hasta 140-200°C y posteriormente se expande mediante una válvula hasta una presión de 1atm aprox. De esta forma se consigue separar el furfural de la mezcla gaseosa mediante condensación al alcanzarse una temperatura en

torno a 65°C durante la expansión pasando a formar parte de la solución resultante.

3.2.7.4 Purificación [37], [38]

Después de la etapa de enfriamiento se somete la solución obtenida a una extracción con solvente orgánico para recuperar el furfural de la solución. Para conseguir una fácil y eficiente recuperación, el solvente usado debe tener dos propiedades: ser inmiscible con la solución y una alta solubilidad del furfural en el mismo. Uno de los compuestos que cumple estos requisitos es el tolueno. Posteriormente la corriente formada por la mezcla de tolueno y furfural se lleva a una torre de destilación atmosférica para separarlos. Por cabeza sale el tolueno y se recircula nuevamente a la etapa de extracción y por fondo se obtiene el furfural con un grado de concentración del 90%.

