

Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Occidente



ITESO

Universidad Jesuita
de Guadalajara

Reactores Químicos

Proyecto

Diseño de un reactor para el pretratamiento hidrotérmico de biomasa lignocelulósica.

Primavera 2019

Profesor: José Orozco González Aréchiga

IQ698989 Durán Enríquez Samuel Alejandro

IQ699078 Andarcia Lezama Víctor David

Viernes 17 de mayo de 2019

Introducción

Biomasa lignocelulósica

La biomasa lignocelulósica es un material renovable que compone la estructura de las plantas, se compone de 3 compuestos principalmente: lignina, celulosa y hemicelulosa. La celulosa es la cadena principal y central de planta, mientras que la hemicelulosa y la lignina dan soporte y flexibilidad a la planta (1). La Figura 1 muestra la estructura de la biomasa, este acomodo específico protege a la planta de los ataques de hongos y bacterias y la vuelve impermeable al agua (2).

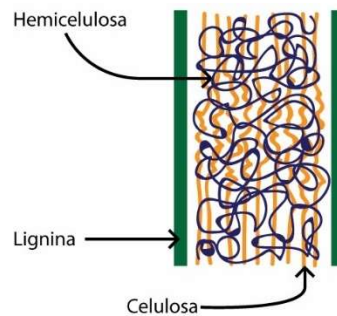


Figura 1. Estructura de la biomasa lignocelulósica

Tanto la hemicelulosa como la celulosa son de interés químico y forman alrededor del 60% de la composición de la BL (3). Sin embargo, la compleja estructura de la BL hace que sea necesario un tratamiento previo que altere la estructura y facilite el acceso de las enzimas a las cadenas de polímeros, a este proceso se le llama pretratamiento.

Pretratamiento hidrotérmico

El pretratamiento escogido por su reportada versatilidad económica y funcional, así como su mejor trato con el ambiente es el pretratamiento con agua caliente, o también llamado LHW. En este método se hace uso de agua a altas temperaturas y su principal objetivo es la solubilización de la hemicelulosa mediante su hidrólisis, y mejora la accesibilidad de las enzimas a la biomasa en las etapas posteriores de proceso. Dos maneras de llevar a cabo el proceso se pueden dar, ya sea con agua caliente a presión o vapor. Las reacciones que se llevan a cabo en la biomasa durante la hidrólisis son diversas y complejas, un ejemplo de modelo para la descomposición de Xilano en la Figura 2 sugiere la siguiente conversión de productos:

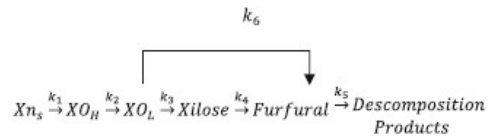


Figura 2. Modelo de reacción para la hidrolisis Xilanos (4).

Donde La Xns es la fracción de Xilosa reactiva, XOH la xilosa de alto grado de polimerización, XOL la fracción de bajo grado de polimerización (4). Las condiciones de reacción deben controlarse para evitar llegar a la formación de inhibidores. Para fines de facilitar la reacción se supondrá que solo entra xilosa de fácil reacción y que la reacción del Furfural k6 es despreciable. En la figura 3 se muestra lo que se espera obtener de un pretratamiento efectivo: una materia rica en celulosa y lignina y con su celulosa accesible.

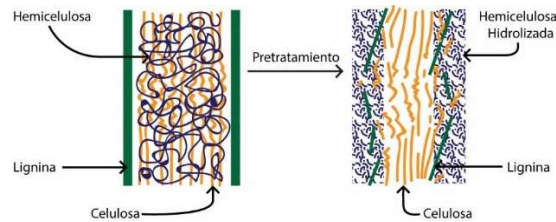
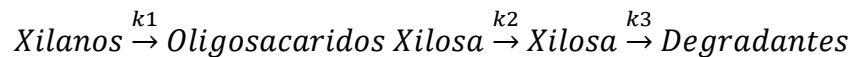
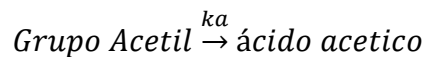


Figura 3. Efecto del pretratamiento sobre la estructura de la biomasa lignocelulósica.

El modelo de este proyecto se obtuvo del trabajo de Sidiras et, al. (5). Su gran variación respecto a otros trabajos es la inclusión del ácido acético producido durante la reacción como catalizador de la hidrólisis. Su modelo de reacción simplificado es:



Con la reacción en paralelo:



Donde k1 a k3 son las constantes de Arrhenius modificadas:

$$k = p \cdot a \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad Ec. 1$$

Donde p es el factor preexponencial, a es la concentración del ácido generado por la reacción de acetiles, Ea es la energía de activación y T es temperatura. Ka es un constante típica de Arrhenius

$$ka = p \cdot e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad Ec. 2$$

El modelo propuesto por el autor es de pseudoprimer orden y se puede considerar así por la gran cantidad de agua presente en la reacción. La composición de la materia prima será obtenida suponiendo como sustrato la paja de trigo, y es de 32.6 % de hemicelulosa (24.5% fácil extracción), 32.7 %de celulosa, 2.5% de grupos acetiles y 32.2% de lignina.

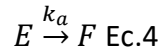
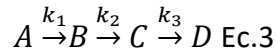
Metodología

A continuación, se explica la nomenclatura a usar a lo largo de la práctica.

Tabla 1. Nomenclatura de términos utilizados.

Nomenclatura			
A	Porción de hemicelulosa reactiva	C_{ijo}	Valores iniciales de C _{ij}
B	Oligosacáridos solubles en agua provenientes de Hemicelulosa	T	Temperatura de autohidrólisis en K
C	Xilosa	R	Constante de gases ideales en kJ/mol
D	Furfural	p_{ij}	Factor de frecuencia en la ecuación de Arrhenius (min ⁻¹)
E	Grupos acetiles provenientes de la Hemicelulosa	t	Tiempo de autohidrólisis en min
F	Ácido Acético	T_r	Temperatura de referencia en K
L	Lignina	r_{ij}	Ecuación de velocidad de reacción para el componente <i>ij</i> en el sistema de reacciones de autohidrólisis
G	Celulosa	C_{p_ij}	Calor específico de componente <i>ij</i> en J/kg*K
I	Sustancias inertes en el sistema de autohidrólisis	ΔH_{rxn_ij}	Entalpías de reacción de componente <i>ij</i> en kJ/mol
W	Agua	F_{ij}	Flujo molar de componente <i>ij</i> en mol/s
ij	Componente en una reacción específica para el proceso de autohidrólisis	m_{ij}	Flujo másico de fluido de componente <i>ij</i> en kg/s
k_{ij}	Constante de reacción de primer orden para el proceso de autohidrólisis en min ⁻¹	f_i	Fluido de intercambio de calor
a	Actividad de los ácidos producida durante la autohidrólisis	T_a	Temperatura en intercambiador de calor en K
Ea_{ij}	Energía de activación en kJ/mol	V	Volumen del sistema en m ³
C_{ij}	Concentración de componente <i>ij</i> en el sistema de reacciones de autohidrólisis	Ua	Producto del coeficiente global de transferencia de calor y el área superficial de intercambio de calor en J/min*m*K

El modelo matemático para describir la cinética de autohidrólisis será:



Las velocidades netas de cada sustancia se muestran en las ecuaciones 5 a la 8, las k se muestran en la ecuación 10 y 11.

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 \cdot C_A \text{ Ec. 5}$$

$$\frac{dC_B}{dt} = k_1 \cdot C_A - k_2 \cdot C_B \text{ Ec. 6}$$

$$\frac{dC_C}{dt} = k_2 \cdot C_B - k_3 \cdot C_C \text{ Ec. 7}$$

$$\frac{dC_D}{dt} = k_3 \cdot C_C - k_4 \cdot C_D \text{ Ec. 8}$$

$$\frac{dC_F}{dt} = k_A \cdot C_F \text{ Ec. 9}$$

$$k_{ij} = p_{ij} \cdot a \cdot e^{\frac{-E_{ij}}{RT}} \text{ Ec. 10}$$

$$k_A = p_A \cdot e^{\frac{-E_A}{RT}} \text{ Ec. 11}$$

En la Tabla 2 se muestran los valores de los factores pre-exponenciales, entalpías de reacción y energías de activación para cada uno de los componentes de las reacciones. Se investigó en el *software Aspen Plus 10* los valores de calor específico para cada componente modificando la temperatura, la Tabla 3 muestra las ecuaciones encontradas o los valores tomados como constantes para los componentes cuyas ecuaciones no fueron posible conseguir.

Tabla 2. Valores específicos de reacción

Componente	p_{ij}, min^{-1}	$\Delta H_{rxn_{ij}}, \text{kJ/g}$	$E_{a_{ij}}, \text{kJ/mol}$
1	1.93e15	2.4	-104
2	4.3e21	2.406	-156.1
3	4.5e29	0.02289	-232.5
a	1.89e-4	0.39028	-58

Las entalpias de reacción no se pueden obtener por la complejidad de la molécula de xilano, así que se estimaron según el número de enlaces formados y rotos. En este método cada enlace roto y generado se le otorga un valor y se calcula la diferencia de energías entre ellos. La Tabla 3 muestra los valores de cp para todos los reactivos, los cp de los que no se cuenta con su fórmula en función de la temperatura se consideraron constantes, el resto se obtuvo con Aspen plus.

Tabla 3. Valores de calor específico para cada componente. Ecuaciones obtenidas del Software Aspen Plus 10.

Componente	$C_{p_{ij}}$ J/kg*K
A	1119.8
B	1119.8
C	$\frac{377\,391.615}{T^2 \cosh^2\left(\frac{520.941}{T}\right)} + \frac{2.82214060 \times 10^6}{T^2 \sinh^2\left(\frac{1150.67}{T}\right)} + 0.74$
D	$\frac{686\,372.366}{T^2 \cosh^2\left(\frac{673.035}{T}\right)} + \frac{3.86673328 \times 10^6}{T^2 \sinh^2\left(\frac{1421.14}{T}\right)} + 0.677$
E	$\frac{3.60858552 \times 10^6}{T^2 \sinh^2\left(\frac{1183.70}{T}\right)} + \frac{162\,471.34}{T^2 \cosh^2\left(\frac{409.41}{T}\right)} + 0.83$
F	$\frac{314\,863.209}{T^2 \cosh^2\left(\frac{542.51}{T}\right)} + \frac{3.30125054 \times 10^6}{T^2 \sinh^2\left(\frac{1208.064}{T}\right)} + 0.67$
G	1.2981
L	1.3881
W	4.3

Modelo en Matlab PFR

Las ecuaciones de diseño para un PFR con transferencia de calor son:

$$\frac{dC_{ij}}{dV} = \frac{r_{ij}}{V} \quad \text{Ec. 12}$$

$$\frac{dT}{dV} = \frac{Ua(T_a - T) + \sum_{i=1}^q r_{ij} \Delta H_{rxij}}{\sum_{i=1}^q F_i C_{p_i}} \quad \text{Ec. 13}$$

$$\frac{dT_a}{dV} = \frac{Ua(T_a - T)}{m_f C_{p_f}} \quad \text{Ec. 14}$$

Las ecuaciones se introdujeron a Matlab para resolver simultáneamente y encontrar el volumen necesario para la conversión máxima de xilano y la producción mínima de Furfural. La tabla estequiométrica de todas las reacciones se muestra en la tabla 4 y los valores iniciales se muestran en la tabla 5.

Tabla 4. Tablas estequiométricas para reacciones de modelo hidrólisis.

Tabla estequiométrica **A--> B**

Especie	Código	Vk	Fj0 g/min	θj	ΔFj0 g/min	Fj	
Hemicelulosa	A		-1	Fao	1	-Fa	Fao - Fa
Oli. Xos.	B		1	0	0	Fa	Fa
Agua	W		-1	Fw	30	0	Fw
lignina	I1		0	1.4*Fao	1.4	0	1.4*Fao
Celulosa	I2		0	1.6*Fao	1.6	0	1.6*Fao

Tabla estequiométrica **B--> C**

Especie	Código	Vk	Fj0 g/min	θj	ΔFj0 g/min	Fj	
Oli. Xos.	B		-1	Fa	1	-Fb	Fa - Fb
Xilosa	C		1	0	0	Fb	Fb
Agua	W		-1	Fw	30	0	Fw
lignina	I1		0	1.4*Fao	1.4	0	1.4*Fao
Celulosa	I2		0	1.6*Fao	1.6	0	1.6*Fao

Tabla estequiométrica **C--> D**

Especie	Código	Vk	Fj0 g/min	θj	ΔFj0 g/min	Fj	
Xilosa	C		-1	Fb	1	-Fc	Fb- Fc
Furfural	D		1	0	0	Fc	Fc
Agua	W		-1	Fw	30	0	Fw
lignina	I1		0	1.4*Fao	1.4	0	1.4*Fao
Celulosa	I2		0	1.6*Fao	1.6	0	1.6*Fao

Tabla estequiométrica **E--> F**

Especie	Código	Vk	Fj0 g/min	θj	ΔFj0 g/min	Fj
						0.1*Fao -
Acetil	E		-1	0.1*Fao	1	-Fe
						Fe
Ac. Acético	F		1	0	0	Fe
						Fe
Agua	W		-1	Fw	30	0
						Fw
lignina	I1		0	1.4*Fao	1.4	0
						1.4*Fao
Celulosa	I2		0	1.6*Fao	1.6	0
						1.6*Fao

Tabla 5. Valores iniciales para corrida en PFR con intercambio de calor

Variable	Valor
Temperatura de referencia [K]	298.15
Temperatura de intercambiador de calor [K]	453.15
Concentración inicial de Hemicelulosa [g/m3]	25000
Concentración inicial de acetiles [g/m3]	2500
Peso molecular Xilosa [g/mol]	150.13
Peso molecular Furfural [g/mol]	96.08
Peso molecular Acetil [g/mol]	44.05
Peso molecular Ac. Acético [g/mol]	60.052
Calor específico de Fluido de intercambio (Agua) [J/g*K]	4.3
Densidad Xilosa [g/cm3]	1.52
Densidad Agua [g/cm3]	0.998
Flujo volumétrico del sistema [m3/min]	0.01
Flujo inicial de Hemicelulosa [g/min]	250
Flujo de Celulosa [g/min]	350
Flujo de Lignina [g/min]	400
Flujo másico de Agua [g/min]	9323
Diámetro de PFR [m]	0.1016
área específica para tubería [1/m]	39.3700787
U [J/min*m2*K]	60000

Se realizaron corridas a 140, 160 y 180 °C, en cada temperatura se varió el flujo a 0.75 y 1.25 veces la inicial mostrada en la tabla 5.

Modelo Matlab CSTR

La gran diferencia del CSTR con el PFR es que en CSTR se considera la velocidad de reacción a la salida del reactor, esto simplifica los cambios y vuelve las ecuaciones algebraicas. La ecuación de diseño para un CSTR es:

$$V = \frac{Fa_0 - Fa}{ra_{salida}} \text{ Ec. 16}$$

Donde Fa_0 es el flujo inicial del reactivo a, Fa es el flujo al final del reactor y ra_{salida} es la velocidad de reacción al final del reactor. Si se divide la ecuación 16 entre el flujo volumétrico se obtiene el tiempo de residencia.

$$\tau = \frac{Cao - Ca}{k_1 Ca} \text{ Ec. 17}$$

Para realizar las corridas de CSTR en continuo se igualaron todos los tiempos de residencia, si se mantiene el flujo de entrada constante, los reactores tendrán el mismo volumen. Para

saber la concentración de cada componente al final del CSTR se despeja de la ecuación 17, sustituyendo las velocidades de reacción de las ecuaciones 5 a 9. Las ecuaciones para todos los componentes son:

$$Ca = \frac{Cao}{(1 + \tau k_1)} \quad Ec. 18 \quad Cb = \frac{Cbo + \tau k_1 Ca}{(1 + k_2 \tau)} \quad Ec. 19$$

$$Cc = \frac{Cco + \tau k_2 Cb}{(1 + k_3 \tau)} \quad Ec. 20 \quad CD = CDo + k_3 \tau C_c \quad Ec. 21$$

$$CE = \frac{CEo}{(1 + k_a \tau)} \quad Ec. 22$$

La ecuación para el balance de calor utilizada fue:

$$Q = \sum_{l=1}^m F_j C_{pj} * (T - T_0) - V * \sum_{l=1}^q r_{ij} \Delta H_{rxn\ ij} * (T - T_0) \quad Ec. 23$$

Las ecuaciones se resuelven al final de cada reactor para obtener los datos iniciales del segundo reactor en continuo y así sucesivamente. Los valores iniciales para CSTR fueron los de mejor rendimiento de hidrólisis y menor producción de xilano en el PFR, esto se dio a 140°C el flujo volumétrico se ajustó a 1 m³/min y se simularon 1, 2 y 3 reactores en continuo.

En el **Anexo I** se encuentran los archivos de la simulación de ambos reactores hechos en MATLAB R2018a.

Resultados

Los resultados de cada corrida de PFR se muestran a continuación:

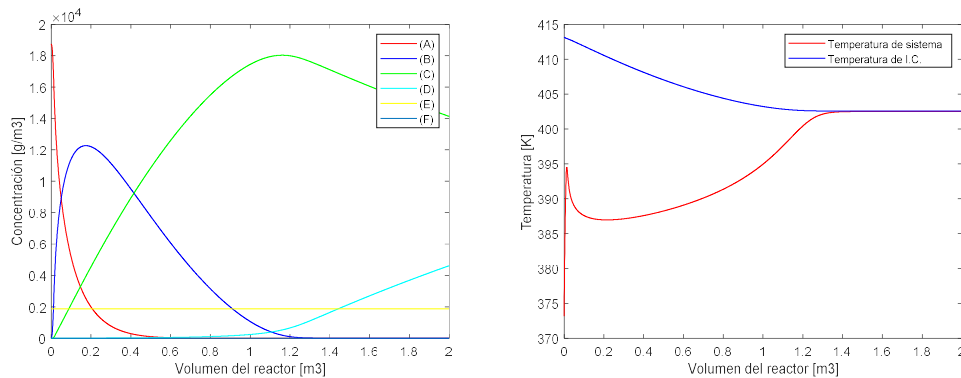


Figura 4. PFR con 75% de concentración inicial reportada por la bibliografía evaluado a una temperatura de 140 °C.

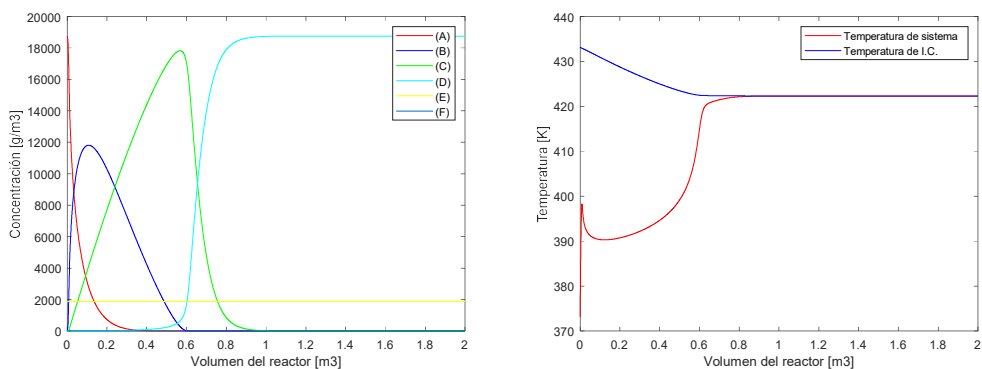


Figura 5. PFR con 75% de concentración inicial reportada por la bibliografía evaluado a una temperatura de 160 °C.

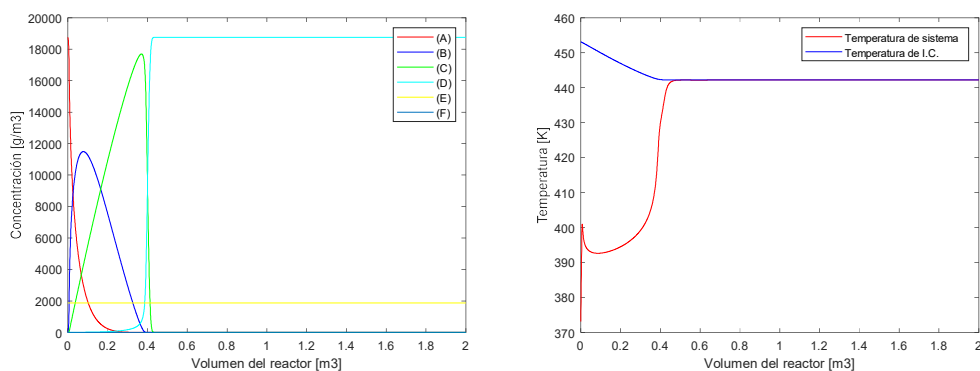


Figura 6. PFR con 75% de concentración inicial reportada por la bibliografía evaluado a una temperatura de 180 °C.

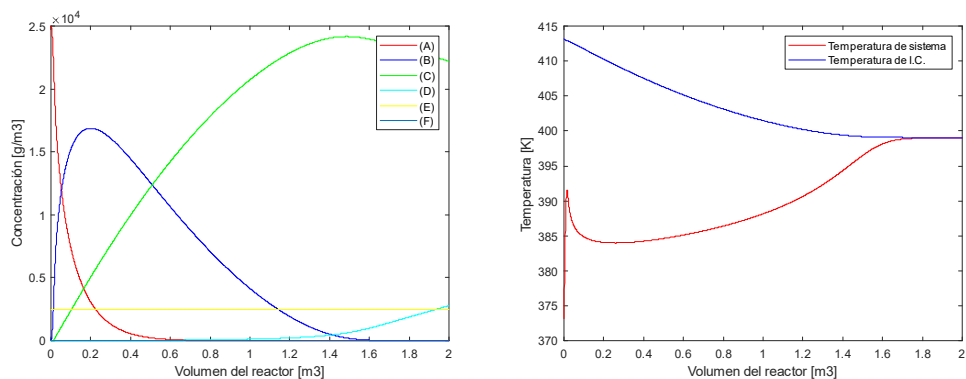


Figura 7. PFR con 100% de concentración inicial reportada por la bibliografía evaluado a una temperatura de 140 °C.

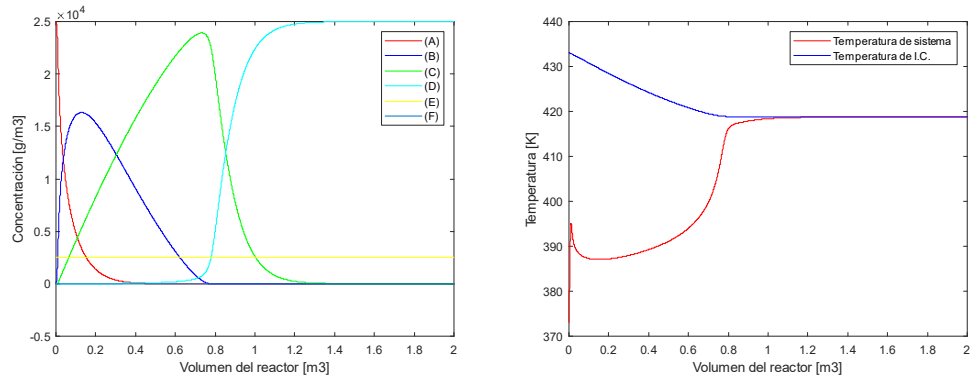


Figura 8. PFR con 100% de concentración inicial reportada por la bibliografía evaluado a una temperatura de 160 °C.

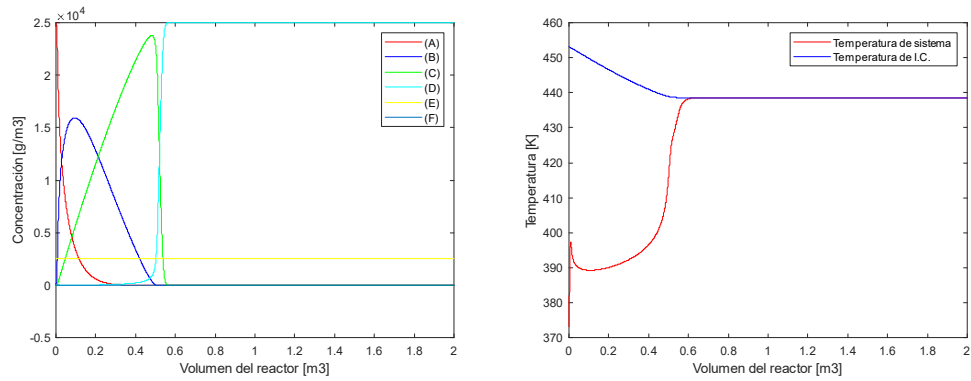


Figura 9. PFR con 100% de concentración inicial reportada por la bibliografía evaluado a una temperatura de 180 °C.

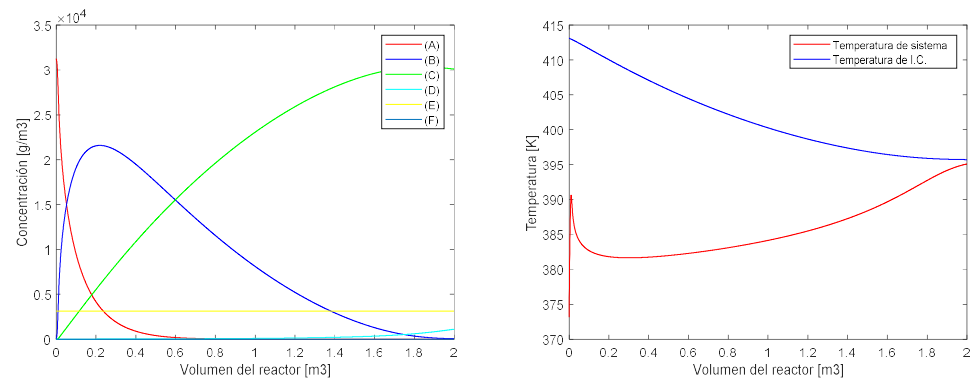


Figura 10. PFR con 125% de concentración inicial reportada por la bibliografía evaluado a una temperatura de 140 °C.

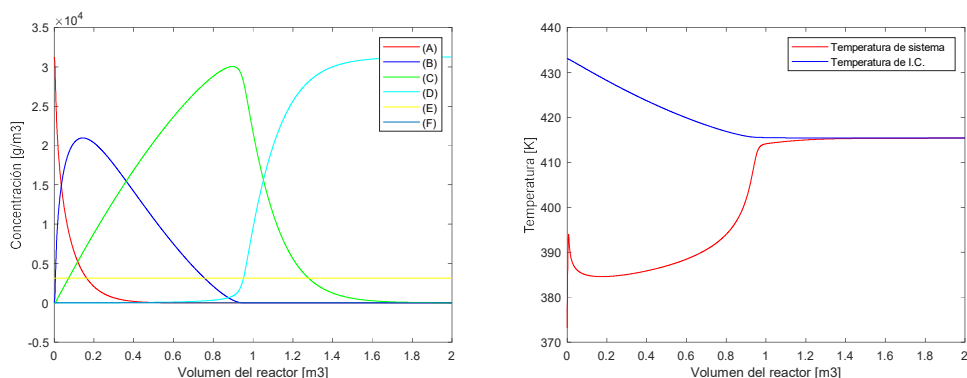


Figura 11. PFR con 125% de concentración inicial reportada por la bibliografía evaluado a una temperatura de 160 °C.

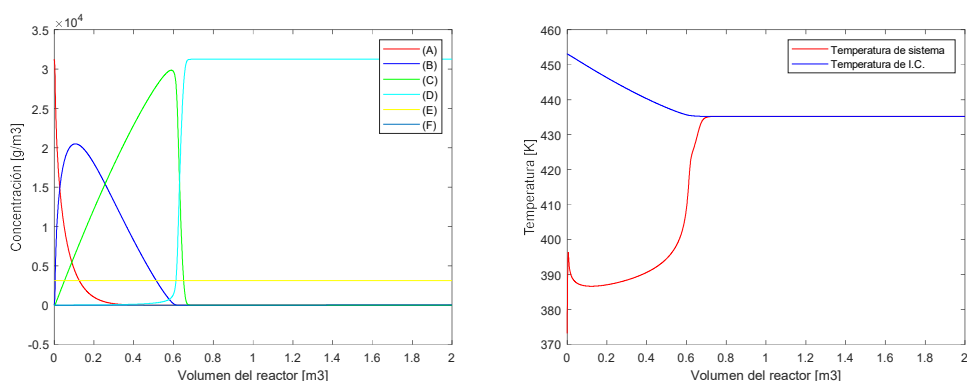


Figura 12. PFR con 125% de concentración inicial reportada por la bibliografía evaluado a una temperatura de 180 °C.

Como se puede observar en las figuras 1-9, el cambio en la temperatura tiene un impacto más significativo que el cambio en la concentración inicial del reactivo A. Al inicio de la reacción se necesita una cantidad de calor muy grande para llevarla a cabo, esto se debe a las entalpías de reacción y las concentraciones de hemicelulosa. Este efecto se nota en la temperatura del sistema (línea color rojo) donde después de un retardo tiene a disminuir hasta que la mayoría de los xilanos han sido solubilizados. Las entalpías de reacción de xilosa y furfural no tienen tanta influencia y por ello, aumenta la temperatura del sistema.

Analizando las figuras anteriores se encuentra que la concentración de hemicelulosa (reactivo A) que nos otorga una menor producción de furfural (Reactivo D) en un reactor PFR es **31250 g/m³** a **140 °C**. A estas condiciones se recomienda trabajar a un volumen de reactor menor a **0.8 m³**, ya que se produce furfural a una concentración de **0.6 g/m³** mientras que de hemicelulosa sólo quedan **30.1 g/m³**, en otras palabras, se hidrolizó el **99.9%** del reactivo A.

Cabe destacar que el fluido de intercambio utilizado es agua saturada a 140°C con un flujo de 1000 kg/min y con entalpía de 589.16 kJ/kg, este flujo se podría reducir utilizando vapor saturado a 140°C que otorga una entalpía de 2733.5 kJ/kg, es decir, el vapor otorgaría 4.64 veces más energía por unidad de masa que el agua saturada.

Con los parámetros seleccionados anteriormente se realizará una corrida para uno, dos y tres reactores continuamente agitados (CSTR) tomando como restricción que la concentración de furfural a la salida del reactor sea la misma que la encontrada a las condiciones de operación del PFR anteriormente evaluado. Se calculará el calor necesario que se debe administrar al reactor para mantener la temperatura de operación constante. Se graficará la concentración de las sustancias a la salida del reactor y la energía necesaria para mantener la temperatura a 140°C contra el volumen del reactor. Los resultados se muestran en las figuras 11 – 13.

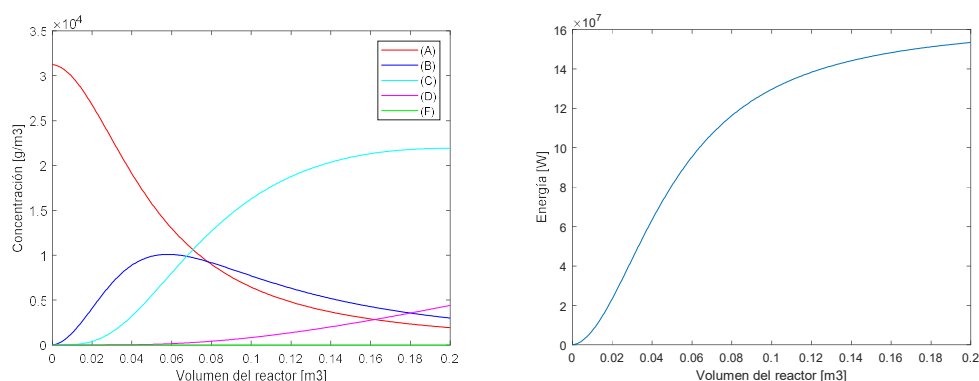


Figura 13. Concentraciones a la salida del primer CSTR evaluado a las mejores condiciones de operación del PFR.

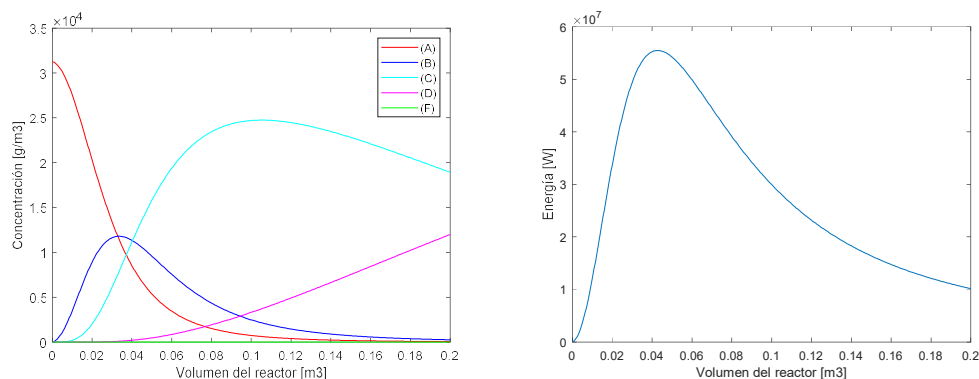


Figura 14. Concentraciones a la salida del segundo CSTR evaluado a las mejores condiciones de operación del PFR.

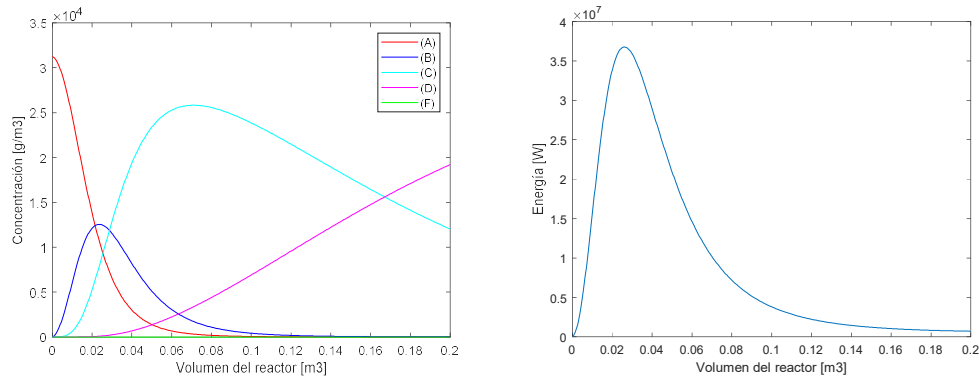


Figura 15. Concentraciones a la salida del tercer CSTR evaluado a las mejores condiciones de operación del PFR.

El comportamiento de calor en el segundo y tercer CSTR disminuyen en su requerimiento de calor porque éste ya fue suministrado en el primer CSTR. El requerimiento más grande de calor se da al inicio de la reacción y esto es una consecuencia de las entalpías de reacción. Para un solo CSTR, se recomienda operar a un volumen de 18.5 L (0.0185 m^3), con ello se garantiza una hidrólisis del 12.3% de la hemicelulosa (Reactivo A) y una producción de 0.57 g/m^3 de Furfural. Para producir esta cantidad de xilanos hidrolizados, se debe suministrar $2.05 \times 10^7 \text{ W}$.

Para dos CSTR en serie, se recomienda operar a un volumen de 12 L (0.012 m^3), con ello se garantiza una hidrólisis del 16.0% de la hemicelulosa (Reactivo A) y una producción de 0.65 g/m^3 de Furfural. Para producir esta cantidad de xilanos hidrolizados, se debe suministrar $9.8 \times 10^6 \text{ W}$ y $1.62 \times 10^7 \text{ W}$ en el primer y segundo reactor respectivamente.

Para tres CSTR en serie, se recomienda operar a un volumen menor a 8.5 L (0.0085 m^3), con ello se garantiza una hidrólisis del 16.3% de la hemicelulosa (Reactivo A) y una producción de 0.52 g/m^3 de Furfural. Para producir esta cantidad de xilanos hidrolizados, se debe suministrar $5.34 \times 10^6 \text{ W}$, $9.108 \times 10^6 \text{ W}$ y $1.21 \times 10^7 \text{ W}$ en el primer, segundo y tercer CSTR respectivamente.

El CSTR queda fuera del análisis porque sus condiciones de reacción no son favorables. El costo de un PFR de 1 m^3 , con diámetro de 4 pulgadas y cedula 40, y tomándolo como si fuera un recipiente a presión de acero al carbón es de, según Towler (6), **\$20,154**.

Conclusiones

Se pudo modelar el sistema reactivo escogido y adaptarlo a un reactor PFR y un CSTR. El reactor PFR se logra remover completamente la fracción de xilanos del sustrato sólido y no genera inhibidores, por lo que se decidió como el mejor reactor para llevar esta reacción. La mejor corrida en CSTR se dio con los tres reactores en serie, lo que tiene sentido si tomamos en cuenta que más reactores en serie asemejan el comportamiento de un PFR. A pesar de esto, el PFR sigue teniendo la ventaja al no producir inhibidores. Es interesante que la xilosa se puede recuperar como monómero en gran cantidad, lo que la vuelve un atractivo producto a procesar posteriormente.

Como ya se mencionó, el objetivo del pretratamiento es hidrolizar la biomasa y romper su estructura para volverla accesible a los organismos de las otras etapas de proceso. En la mejor corrida que tuvimos se removi6 completamente la hemicelulosa (xilanos), sin embargo, es posible que a la, relativamente, baja temperatura que se dio la reacción no se haya podido reacomodar la estructura de la lignina y el acceso de enzimas y organismos se vea limitado. Sería conveniente analizar el separar el pretratamiento en dos etapas: una donde se remueve la fracción de hemicelulosa y por lo tanto la capacidad de ese sustrato de producir inhibidores de furfural y otra etapa para llevarlo a una temperatura más alta para reacomodar la estructura de la lignina y mejorar el acceso de los organismos a la biomasa.

Bibliografía

1. *Caracterización de materias primas lignocelulósicas para el establecimiento de biorefinerías en México*. **Hernandez, Christian**. Guadalajara : 1er Simposio Tendencias de la bioenergía en México, 2018.
2. **Buchanan, Bob, Gruissem, W. y Jones, Rusell**. *Biochemistry and Molecular Biology of Plants*. US : American Society of Plant Physiologists, 2000. 0-943088-37-2.
3. **Corjan, Van den Berg y Costas, Nikiforidis**. EdX. [En línea] 21 de Junio de 2018. [Citado el: 16 de Octubre de 2018.] <https://courses.edx.org/courses/course-v1:WageningenX+BB03x+1T2018/course/>.
4. *Interpretation of deacetylation and hemicellulose hydrolisis during hydrothermanl treatments on the basis of the severity factor*. **Garrote, Gil y Domínguez, Herminia, Paraj6, Juan Carlos**. 2002, *Process Biochemistry*, Vol. 37, págs. 1067-1073.
5. *Similation and optimization of batch autohydrolisis of wheat straw to monosaccharides and oligosaccharides*. **Sidiras, Dimitris, y otros**. 102, s.l. : Elsevier, 2011, Vol. *Bioresource Technology* .
6. **Towler, Gavin, Sinott, Ray**. *Chemical engineering design*. UK : s.n., 2008.

Anexos

Anexo I

C6digos de MATLAB para reactores PFR y CSTR. Disponible en: https://iteso01-my.sharepoint.com/:f/g/personal/iq699078_iteso_mx/EnM0QUZK0iRFniJA7in9LGoBD2xpMLDLSaXVF_WhwypihA?e=beingemYq8t