

UNIVERSIDAD  
**NACIONAL**  
DE COLOMBIA

# **Catálisis heterogénea para el aprovechamiento energético de la biomasa**

**Alvaro Gomez Peña**

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2019

# **Heterogeneous catalysis for the energy utilization of biomass**

**Alvaro Gomez Peña**

Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura

Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2019

## Agradecimientos

Al profesor Carlos Ariel Cardona, director de esta tesis doctoral, por la orientación y apoyo brindado a este trabajo

Dirección de Investigación de la Universidad Nacional de Colombia Sede Manizales (DIMA).

Apoyo a tesis de posgrado (13759 - 10692). Colciencias convocatoria 407 (11194)

Profesor Agustín Bueno Universidad de Alicante por permitirme realizar la pasantía en su laboratorio

Laboratorio de intensificación de procesos y sistemas híbridos

Laboratorio de Magnetismo y materiales avanzados



# **Catálisis heterogénea para el aprovechamiento energético de la biomasa**

**Alvaro Gomez Peña**

Tesis presentada como requisito parcial para optar el título de:

**Doctor en Ingeniería Química**

Director:

Ph.D., MSc. Ingeniero Químico Carlos Ariel Cardona Alzate

Línea de Investigación:

Ingeniería de Procesos Químicos y Biotecnológicos

Grupo de investigación:

Procesos Químicos Catalíticos y Biotecnológicos

Universidad Nacional de Colombia - Sede Manizales

Facultad de Ingeniería y Arquitectura, Departamento de Ingeniería Química

Manizales, Colombia

2019



## Resumen

El incremento gradual en el consumo energético y los trastornos climáticos causados por los gases de efecto invernadero han propiciado un cambio en las políticas estatales y el direccionamiento de la investigación hacia los combustibles de origen biomásico, atendiendo a la diversidad de fuentes renovables representado en los residuos lignocelulósicos procedentes de la agroindustria y agroforestales, de los cultivos de café, caña de azúcar y arroz principalmente. La disponibilidad de estos recursos en el territorio colombiano garantiza un potencial de biomasa con características propias para la generación de biocombustibles y energía directa la cual amplía inicialmente la oferta de fuentes energéticas con proyección hacia una gradual sustitución de las fuentes fósiles.

En el presente trabajo de tesis se configuran dos estructuras de biorefinería para la síntesis de combustibles y energía eléctrica a partir de residuos lignocelulósicos a través de la integración de la catálisis heterogénea a la transformación de moléculas plataforma, etanol y furfural en la ruta bioquímica y gas de síntesis en la ruta termoquímica. El esquema de simulación de cada una de las biorrefinerías se estructuró con base en las rutas catalíticas para la producción de octano, síntesis de butanol y producción de energía eléctrica por electro oxidación catalítica de etanol en la línea bioquímica. En la ruta termoquímica se estableció como productos principales las fracciones de combustibles líquidos para el sector de transporte obtenidos por aplicación de la tecnología catalítica de Fischer Tropsch: Gasolina, Queroseno y Diesel.

**Palabras clave:** residuos lignocelulósicos, biorefinería, catálisis heterogénea, moléculas plataforma, ruta catalítica, ruta termoquímica.

## Abstract

The gradual increase in energy consumption and climate disruptions caused by greenhouse gases have led to a change in state policies and the direction of research towards fuels of biomass origin, taking into account the diversity of renewable sources represented in waste lignocellulosics from agro-industry and agroforestry, from coffee crops, sugarcane and rice mainly. The availability of these resources in the Colombian territory guarantees a biomass potential with its own characteristics for the generation of biofuels and direct energy, which initially expands the supply of energy sources with a projection towards a gradual substitution of fossil fuels.

In this thesis work, two biorefinery structures are configured for the synthesis of fuels and electrical energy from lignocellulosic residues through the integration of heterogeneous catalysis to the transformation of platform molecules, ethanol and furfural in the biochemical and syngas in the thermochemical route. The simulation scheme of each of the biorefineries was structured based on the catalytic routes for the production of octane, synthesis of butanol and production of electricity by catalytic electro oxidation of ethanol in the biochemical line. In the thermochemical route, liquid fuel fractions for the transport sector were established as the main products obtained by application of the Fischer Tropsch catalytic technology: Gasoline, Kerosene and Diesel.

**Keywords:** lignocellulosic residues, biorefinery, heterogeneous catalysis, platform molecules, catalytic route, thermochemical route.



# Contenido

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	<b>VII</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>VIII</b>
<b>Lista de figuras</b> .....	<b>XII</b>
<b>Lista de tablas</b> .....	<b>XIII</b>
<b>Lista de Símbolos y abreviaturas</b> .....	<b>XIV</b>
<b>Listado de publicaciones</b> .....	<b>XVII</b>
Artículos .....	XVII
Capítulos de libro .....	XVII
Ponencias en eventos internacionales .....	XVIII
Eventos nacionales .....	XIX
Co-dirección de Tesis de Maestría .....	XIX
<b>Introducción</b> .....	<b>1</b>
<b>Hipótesis</b> .....	<b>1</b>
<b>Objetivos</b> .....	<b>1</b>
Objetivo general .....	1
Objetivos específicos .....	1
<b>1. Catálisis heterogénea para la conversión de la biomasa</b> .....	<b>3</b>
1.1 Conversión de la biomasa en energía.....	3
1.2 Catálisis heterogénea integrada a las biorefinerías.....	6
1.2.1 Aplicación de la catálisis heterogénea.....	7
1.3 Tratamiento de la biomasa lignocelulósica.....	10
1.3.1 Ruta termoquímica para la producción de biocombustibles.....	11
1.3.2 Proceso de pirólisis y licuefacción .....	12
1.3.3 Proceso de gasificación acoplada con Fisher – Tropsch .....	12
1.3.4 Tipos de gasificadores .....	14
1.3.5 Síntesis de Fischer Tropsch.....	16
1.3.6 Catalizadores para Fischer Tropsch.....	17
1.3.7 Catalizadores bifuncionales.....	19
1.3.8 Reactores para síntesis de Fischer Tropsch .....	20
1.4 Fraccionamiento e hidrólisis.....	20
1.4.1 Obtención de biocombustibles a partir de celulosa y hemicelulosa .....	22

1.4.2	Bio-alcoholes y celdas de combustible .....	23
1.4.3	Celda de combustible de alimentación directa de etanol (DEFC).....	24
1.4.4	Bio-butanol .....	28
<b>2.</b>	<b>Metodología.....</b>	<b>31</b>
2.1	Caracterización de las materias primas .....	31
2.1.1	Preparación de la muestra .....	32
2.1.2	Contenido de extractivos .....	32
2.1.3	Contenido de ceniza .....	33
2.1.4	Contenido de Holocelulosa .....	33
2.1.5	Contenido de Celulosa.....	34
2.1.6	Contenido de lignina .....	35
2.2	Producción experimental de etanol, furfural y precursor de octano.....	35
2.2.1	Fermentación de etanol .....	36
2.2.2	Deshidratación de xilosa .....	36
2.2.3	Síntesis del catalizador Pd/MgO-ZrO <sub>2</sub> .....	36
2.2.4	Reacción de aldol condensación .....	37
2.2.5	Síntesis de catalizadores de electro oxidación de etanol .....	37
2.2.6	Preparación de electrodos catalíticos de trabajo.....	38
2.2.7	Caracterización electroquímica.....	38
2.2.8	Evaluación electrocatalítica en soluciones de etanol y NaOH .....	38
2.3	Métodos de análisis.....	39
2.3.1	Determinación de azúcares, etanol y compuestos basados en furano	39
2.3.2	Determinación de azúcares reductores.....	39
2.3.3	Determinación de precursor de alcano .....	40
2.3.4	Caracterización fisicoquímica de Pd/óxidos .....	40
2.3.5	Caracterización fisicoquímica de electrocatalizadores .....	40
2.4	Simulación.....	41
2.4.1	Línea bioquímica .....	42
2.4.2	Línea termoquímica .....	45
2.4.3	Evaluación económica.....	47
<b>3.</b>	<b>Resultados experimentales y análisis.....</b>	<b>49</b>
3.1	Caracterización fisicoquímica .....	49
3.1.1	Materias primas .....	49
3.1.2	Hidrólisis ácida.....	50
3.2	Caracterización de catalizadores.....	51
3.2.1	Difractograma de rayos x catalizador de Pd/MgO-ZrO <sub>2</sub> .....	51
3.2.2	Análisis XPS de los catalizadores Pd-Ru/C y Pd-Sn/C .....	54
3.2.3	Análisis XPS de catalizador de condensación aldólica e hidrogenación	54
3.3	Caracterización electroquímica .....	58
3.4	Caracterización del precursor de alcano.....	60
<b>4.</b>	<b>Resultados de simulación y análisis .....</b>	<b>61</b>
4.1	Análisis energético de productos y demanda de energía de cada proceso....	68
4.2	Evaluación económica.....	70
<b>5.</b>	<b>Conclusiones .....</b>	<b>91</b>
<b>A.</b>	<b>Cinéticas usadas en la simulación .....</b>	<b>95</b>

---

**Bibliografía ..... 101**

## Lista de figuras

<b>Figura 1-1.</b> Estructura de biorrefinería integrada con base en biomasa residual [29],[30] .....	11
<b>Figura 1-2.</b> Rutas catalíticas para la conversión del gas de síntesis. [56].	17
<b>Figura 1-3.</b> Distribución estadística de hidrocarburos (AFS) en la síntesis de Fischer Tropsch. [54].	18
<b>Figura 1-4.</b> Diagrama de celda de combustible con alimentación de bioetanol.	25
<b>Figura 2-1.</b> Esquema general de la biorrefinería bioquímica.	44
<b>Figura 2-2.</b> Esquema general de la biorrefinería termoquímica.	47
<b>Figura 3-1.</b> Difractograma patrón para Mg-OX y ZrO <sub>2</sub> .	51
<b>Figura 3-2.</b> Difractograma para el catalizador MgO-ZrO <sub>2</sub> .	52
<b>Figura 3-3.</b> Difractogramas para los catalizadores Pd-Sn/C y Pd-Ru/C.	53
<b>Figura 3-4.</b> Espectros XPS de catalizadores Pd-Sn/C y Pd-Ru/C.	54
<b>Figura 3-5.</b> Mecanismo de condensación aldólica e hidrogenación para producir los precursores de alcanos [71] [107].	55
<b>Figura 3-6.</b> Espectro XPS catalizador de Pd/MgO-ZrO <sub>2</sub> .	56
<b>Figura 3-7.</b> Espectro XPS de catalizador de Pd/MgO-ZrO <sub>2</sub> .	56
<b>Figura 3-8.</b> Espectro XPS de catalizador de Pd/MgO-ZrO <sub>2</sub> .	57
<b>Figura 3-9.</b> Espectro XPS de catalizador de Pd/MgO-ZrO <sub>2</sub> .	58
<b>Figura 3-10.</b> Voltametría cíclica para catalizadores PdRu/C y PdSn/C en solución de NaOH 1M.	59
<b>Figura 3-11.</b> Determinación de furfural y monómero precursor de alcano.	60

## Lista de tablas

<b>Tabla 1-1.</b> Potencial energético de biomasa residual en Colombia [7]. .....	5
<b>Tabla 1-2.</b> Reacciones principales en la gasificación de la biomasa. ....	13
<b>Tabla 1-3.</b> Propiedades energéticas de etanol, butanol, gasolina .....	28
<b>Tabla 2-1.</b> Precios de materias primas, productos y utilidades de biorrefinería bioquímica. .....	48
<b>Tabla 3-1.</b> Caracterización fisicoquímica de las materias primas. ....	49
<b>Tabla 3-2.</b> Resultados de la hidrólisis ácida de la zoca a 115°C. ....	50
<b>Tabla 3-3.</b> Resultados de hidrólisis enzimática, fermentación etanólica, deshidratación y Aldo condensación a partir de zoca de café. ....	51
<b>Tabla 3-4.</b> Parámetros de red de cada catalizador con una estructura FCC. ....	53
<b>Tabla 3-5.</b> Áreas electroquímicamente activas determinadas con VC en NaOH 1M. ....	59
<b>Tabla 4-1.</b> Eficiencia energética hacia productos y demanda de potencia para cada biorefinería. ....	<b>¡Error! Marcador no definido.</b>
<b>Tabla 4-2.</b> Costo total y porcentaje de distribución para la biorrefinería octano-butanol. 71	
<b>Tabla 4-3.</b> Costo total y porcentaje de distribución para la biorrefinería termoquímica. ..	72
<b>Tabla A - 1.</b> Parámetros cinéticos. Velocidad de reacción (mol/L.s) [121]. ....	95
<b>Tabla A - 2.</b> Parámetros cinéticos para la reacción de hidrodeoxigenación. Catalizador Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . 393K [122]. ....	96
<b>Tabla A - 3.</b> Constantes de velocidad de reacción para obtención de etanol sobre HAP(Ca/P= 1,64) [133]. ....	98
<b>Tabla A - 4.</b> Parámetros cinéticos para FTS y WGS sobre catalizador de Fe. ....	99

## Lista de Símbolos y abreviaturas

### Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad SI
$A$	Área	$m^2$
$A_{BET}$	Área interna del sólido	$\frac{m^2}{g}$
$A_g$	Área transversal de la fase gaseosa	$m^2$
$A_s$	Área transversal de la carga a granel	$m^2$
$a$	Coeficiente	1
$H$	Entalpía	$\frac{kJ}{mol}$
$M_n$	Fracción molar	1
$e$	Electrones libres	
$G$	Energía libre de Gibbs	$\frac{kJ}{mol}$
$E_{eq}^0$	Equilibrio estándar	
$E^0$	Potencial estándar	voltios
$W_e$	Densidad energética	$\frac{kWh}{kg}$
$M$	Peso molecular	$\frac{g}{mol}$

### Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad SI
$\alpha_{BET}$	Factor de superficie	$\frac{m^2}{g}$
$\alpha$	Parámetro de probabilidad de crecimiento de la cadena de polímeros	1
$\beta_i$	Grado de formación del componente i	1
$\gamma$	Wandhaftwinkel (Stahlblech)	1
$\varepsilon$	Porosidad de la partícula	1
$\eta$	mittlere Bettneigungswinkel (Stürzen)	1
$\Delta$	Delta	1
$\epsilon_{cel}^{rev}$	Eficiencia energética teórica bajo condiciones reversibles	1
$\lambda$	Longitud de onda	Å

Símbolo	Término	Unidad SI
$\theta$	Ángulo de difracción	Rad.

## Subíndices

Subíndice	Término
bm	Materia orgánica
DR	Dubinin-Radushkevich
E	Experimental

## Superíndices

Superíndice	Término
n	Exponente, potencia
0	Estándar

## Abreviaturas

Abreviatura	Término
1.LT	Primera ley de la termodinámica
DF	Dimension fundamental
RFF	Racimos de fruta fresca
MTO	Metanol a oleofinas
AL	Ácido levulínico
GVL	$\gamma$ - valerolactona
THFA	Alcohol tetrahidrofurfurilico
HDO	Hidrodeoxigenación
FT	Fischer Tropsch
DNS	Ácido 3,5 dinitrosalicílico
HMF	Hidroximetilfurfural
VPN	Valor presente neto
VC	Voltimetría cíclica
HPLC	Cromatografía líquida de alta eficiencia
FCC	Cúbica centrada en las caras
FAc	Precursor 4-(2-furyl)-3-buten-2-ano
PEM	Membrana polimérica
WGS	Ajuste de gas de agua
ASF	Anderson-Schultz-Flory
FTL	Síntesis de hidrocarburos líquidos
LTFT	Reactores de baja temperatura
AFEX	Explosión de fibra con amoniaco
PEM	Membrana polimérica

<b>Abreviatura</b>	<b>Término</b>
<i>DEFC</i>	Celda de combustible de alimentación directa de etanol
<i>PEMFC</i>	Las celdas de combustible de membrana para el intercambio de protones
<i>RON</i>	Índice de octano de investigación
<i>MON</i>	Índice de octano del motor
<i>ABE</i>	Mezcla de acetona, butanol y etanol



## Listado de publicaciones

### Artículos

Valentina Aristizábal M., **Álvaro Gómez P.**, Carlos A. Cardona A. “Biorefineries based on coffee cut-stems and sugarcane bagasse: Furan-based compounds and alkanes as interesting products”. *Bioresource Technology*. Elsevier 196 (2015) 480–489

Juan C. Carvajal, **Álvaro Gómez**, Carlos A. Cardona. “Comparison of lignin extraction processes: Economic and environmental Assessment”. *Bioresource Technology*. Elsevier 214 (2016) 468–476

Carlos A. García, **Álvaro Gomez**, Ramiro Betancourt, Carlos A. Cardona. “Energetic and environmental assessment of thermochemical and biochemical ways for producing energy from agricultural solid residues: Coffee Cut-Stems case”. *Journal of Environmental Management*. Elsevier 216 (2018) 160-168

Carlos Ariel Cardona Alzate, Juan Camilo Solarte Toro, **Álvaro Gómez Peña**. “Fermentation, thermochemical and catalytic processes in the transformation of biomass through efficient biorefineries”. *Catalysis Today*. Elsevier 302 (2018) 61–72.

### Capítulos de libro

Juan C. Carvajal, **Alvaro Gómez**, Carlos A. Cardona. “Techno-economic Comparison of Cellulose and Lignin as Platforms for Future Biorefineries. en libro: Cellulose and Cellulose Composites: Modification, Characterization and Applications”. NOVA SCIENCE PUBLISHERS. P 503 520. 2015. ISBN 978-1-63483-571-8

Ashley Caballero, **Alvaro Gómez**, Carlos A. Cardona. "Waste from Edible Oils Processing as a Source of Chemical Intermediates through Biorefinery Concept". Libro. Edible oils. Extraction, processing and applications. CRC PRESS - TAYLOR & FRANCIS GROUP. P 157-193.2017

## Ponencias en eventos internacionales

Carlos A. Cardona, Jonathan Moncada, **Alvaro Gómez** and Valentina Aristizábal. "Energy Biorefineries: Design and Analysis". USA 2014. American Institute of Chemical Engineering (AIChE) Annual Meeting.

Juan C. Carvajal, **Alvaro Gómez** and Carlos A. Cardona. "Comparison of the biochemical and thermochemical ways for use of lignin". USA 2014. American Institute of Chemical Engineering (AIChE) Annual Meeting

Valentina Aristizábal, Javier Dávila, **Álvaro Gómez**, Germán Aroca, Carlos A. Cardona. "Techno-economic and environmental analysis of the use of different biofuel blends to obtain jet biofuels". USA 2014. American Institute of Chemical Engineering (AIChE) Annual Meeting.

Valentina Aristizábal, Jonathan Moncada, **Alvaro Gómez** and Carlos A. Cardona. "Analysis of furfural as a chemical building block for future biorefineries". USA 2014. American Institute of Chemical Engineering (AIChE) Annual Meeting.

Carlos A. García, **Alvaro Gomez**, Yuri Pisarenko, Carlos A. Cardona, "Mathematical and Experimental Modelling of Biomass Gasification for Hydrogen Production", In: United States, Event: 2015 American Institute of Chemical Engineering (AIChE) Annual Meeting.

**Alvaro Gómez**, Carolina Romero, Carlos A. Cardona. "Contributions of heterogeneous catalysis to renewable energy. An electrochemistry perspective". In USA. 2016 American Institute of Chemical Engineering (AIChE) Annual Meeting.

Carlos A. García, **Alvaro Gomez**, Ramiro Betancourt, Carlos A. Cardona, “Environmental comparison of thermochemical and biochemical ways for producing energy from agricultural solid residues: Coffee Cut-Stem case”, In: Cyprus, Event: Conference of Sustainable Solid Waste Management CYPRUS 2016

## Eventos nacionales

**Alvaro Gómez**, Carolina Romero, Carlos A. Cardona. “Evaluación de electrocatalizadores basados en paladio para la oxidación de bioetanol en celdas de combustible”. IX Simposio Colombiano de Catálisis. Cali Colombia 2017

**Alvaro Gómez**, Valentina Aristizábal, Carlos A. Cardona. “Producción de furfural y precursor de alcanos basado en la transformación catalítica de biomasa”. IX Simposio Colombiano de Catálisis. Cali Colombia 2017

Carolina Romero, Carlos A. Cardona, **Alvaro Gómez**. “Evaluación de catalizadores para la electro-oxidación de bio-etanol en medio alcalino. Perspectivas para su uso futuro en biorefinerías”. VI Simposio Internacional sobre Biofabricas: Biorefinerías y Productos Sostenibles. Medellín, Colombia 2015

## Codirección de Tesis de Maestría

“Jet biofuel production from agroindustrial wastes through furfural platform”. Estudiante, Valentina Aristizábal Marulanda. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Departamento de Ingeniería Química 2015

“Evaluación técnica, económica y ambiental de una biorefinería a partir de materias primas con alto contenido en lignina en el contexto colombiano”. Estudiante Juan Camilo Carvajal Ocampo. Universidad Nacional de Colombia sede Manizales. Departamento de Ingeniería Química.2016



# Introducción

Actualmente la mayor parte de la energía consumida en el mundo principalmente petróleo, gas natural y carbón proviene de fuentes fósiles, las cuales aparte de ser no renovables, poseen una desigual distribución geográfica. Adicionalmente, los problemas ambientales (calentamiento global y contaminación del aire) causados por los gases provenientes de su combustión y la creciente demanda de energía en los últimos años por parte de países industrializados han incentivado el interés de la sociedad por la búsqueda de fuentes alternativas de energía mediante la implantación de tecnologías sostenibles basadas en recursos renovables entre los cuales se considera la biomasa.

Aunque la biomasa lignocelulósica está considerada como la materia prima renovable de mayor potencial en la obtención de biocombustibles y síntesis de moléculas de aplicación industrial, no es actualmente viable económicamente para competir con los combustibles fósiles, fundamentalmente debido a la ausencia de una tecnología de bajo costo que supere los retos científicos y de ingeniería que garantice su viabilidad económica. El concepto de Biorefinería actual considera que la biomasa en sus diferentes clases puede ser transformada no solamente por procesos biológicos, sino que es necesario integrar otras tecnologías termoquímicas como la catálisis heterogénea, la cual permite obtener una gran diversidad de moléculas químicas y energéticas representadas en nuevos procesos más eficientes y de menor impacto ambiental.

En el contexto colombiano, la diversa disponibilidad de biomasa lignocelulósica proveniente de residuos agroindustriales y forestales y de cultivos energéticos representa un potencial para el desarrollo e implantación de tecnologías de energías renovables contribuyendo de esta manera a reducir los lazos de dependencia de combustibles y productos químicos de origen fósil a la vez que garantizaría a futuro la seguridad energética ante la vulnerabilidad que presenta el sistema de energía hidráulica en el caso de eventuales cambios climáticos.

De acuerdo con lo anterior, este trabajo de investigación se enfoca en la integración de la catálisis heterogénea al concepto de biorefinería en la transformación de los recursos de biomasa lignocelulósica disponibles en el país con el propósito de generar biocombustibles, energía y productos químicos a través de procesos eficientes y de bajo impacto ambiental.

# Hipótesis

El empleo de la catálisis heterogénea en la transformación de la biomasa hacia productos de alto valor agregado permite mejorar las biorrefinerías que se están diseñando actualmente. Los procesos diseñados con base en la catálisis heterogénea permitirán lograr una mayor sostenibilidad

# Objetivos

## Objetivo general

Diseñar y evaluar esquemas tecnológicos basados en catálisis heterogénea para la conversión de biomasa en productos de valor agregado dentro del concepto de biorefinería aplicado al contexto de Colombia.

## Objetivos específicos

1. Seleccionar catalizadores heterogéneos y líneas de proceso específicas para la transformación de la biomasa residual hacia productos de interés en el contexto de Colombia
2. Establecer y definir el diseño de estructuras de biorrefinerías para la producción de bioenergía y moléculas de valor añadido por acción de los materiales catalíticos
3. Realizar la evaluación tecno económica y de impacto ambiental a las estructuras de biorefinería seleccionadas en el objetivo 2.
4. Realizar la evaluación experimental del desempeño de catalizadores en un proceso representativo de transformación de biomasa





# 1. Catálisis heterogénea para la conversión de la biomasa

## 1.1 Conversión de la biomasa en energía

De todas las opciones de energía renovable, entre otras la energía eólica, solar, hidráulica, geotérmica, la biomasa es la única fuente que posee carbón orgánico sostenible en la naturaleza y por tanto se ha considerado como el reemplazo de los combustibles fósiles debido a su contenido energético y la posibilidad tecnológica de su transformación en combustibles líquidos para el sector del transporte y una potencial fuente de productos de interés para la industria química incluyendo aquellos de la química fina [1],[2].

El término biomasa agrupa todos los componentes de origen orgánico que se encuentran disponibles en una base renovable. En esta definición se incluye todo tipo de cultivos, los desechos de origen animal o vegetal y los residuos orgánicos de procesos industriales. La fracción de la biomasa de mayor interés para ser utilizada como materia prima es la biomasa lignocelulósica que está conformada por toda la materia de tipo orgánico que hace parte de los vegetales la cual incluye leña, residuos forestales y de cultivos agrícolas, y subproductos de la industria de la transformación de la madera. Constituye una de las fuentes renovables de energía, de mayor disponibilidad y de bajo costo en la naturaleza para la obtención de biocombustibles, bioenergía y biomoléculas de valor agregado. Desde el punto de vista químico estructural es un material complejo que hace parte de las paredes celulares de las plantas y está conformado por tres compuestos principales: los polímeros de, celulosa 35-55%, hemicelulosa 20-40% y lignina 15-25% [3],[4].

La celulosa es un carbohidrato lineal con estructura cristalina y de fórmula molecular  $(C_6H_{10}O_5)_n$  y compuesto por monómeros de glucosa los cuales están unidos por enlaces

de  $\beta$  (1,4), y por hidrólisis completa puede romperse en unidades de glucosa [5]. La hemicelulosa es un polímero heterogéneo de azúcares  $C_6 - C_5$  ramificado que une a los polímeros de celulosa. Su fórmula molecular es  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , o  $(C_5H_8O_4)_n$  y tiene una estructura aleatoria amorfa con pequeña resistencia a la hidrólisis y al calor [6].

El aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica requiere del fraccionamiento de la misma en sus tres componentes naturales, los cuales son sometidos a procesos individuales de transformación para la obtención de moléculas plataforma como furfural y 5-HMF que dan origen, a través de diferentes tecnologías entre éstas las catalíticas, a combustibles, energía y moléculas de valor agregado acorde con el concepto de biorefinería integrada mediante la cual el diseño debe ser orientado de forma flexible con un uso integral de la biomasa como materia prima.

Entre los azúcares de cinco carbonos esta la xilosa y la arabinosa y entre los azúcares de seis carbonos la galactosa, la glucosa y la manosa. El xilano es el polímero más abundante de la hemicelulosa y está formado por monómeros de xilosa unidos por enlaces 1,4 [6]. La lignina está conformada por un polímero tridimensional de fenoles con formula molecular  $(C_9H_{10}O_2 (OCH_3)_n)$ . Su estructura es muy compleja y forma parte de las paredes secundarias de las plantas [5].

En Colombia se dispone de biomasa lignocelulósica proveniente de residuos agroindustriales y forestales entre los que se encuentran, cascarilla de arroz, bagazo de caña de azúcar, tallos producto de la zoca del cultivo del café, residuos de la industria de la madera y cascaras de frutas tropicales, los cuales presentan un alto contenido de lignocelulosa que los hace apropiados para la transformación en moléculas energéticas y productos químicos. La **Tabla 1-1** presenta un inventario de biomasa residual con su contenido energético. Según informe del ministerio de minas y energía (2008), se han identificado cuatro cultivos con alto potencial energético: palma africana, caña de azúcar, arroz y plantaciones forestales repartidas en todo el territorio nacional [7].

**Tabla 1-1.** Potencial energético de biomasa residual en Colombia [7].

<b>Residuo</b>	<b>Masa de residuo (toneladas / año)</b>	<b>Potencial energético (TJ/Año)</b>
Raquis de palma	924.618	6.778,89
Bagazo de caña azúcar	7.708.873	76.871,65
Tallos de café	2.849.596	38.561,52
Capacho de maíz	288.858	4.383,73
Vástago de banano	9.390.968	5.294,27
Cascarilla de arroz	492.378	7.136,53
Vástago de plátano	16.596.783	9.356,74

Atlas del Potencial Energético de la Biomasa Residual en Colombia. UPME 2012.

El concepto actual de biorefinería hace referencia a una estructura integrada en la cual cualquier tipo de biomasa puede ser transformada a productos como combustibles y energía, así como a productos químicos base que sirvan de compuestos intermedios o plataforma para convertirlos posteriormente utilizando diferentes tecnologías de bajo impacto ambiental entre ellas la catalítica en productos finales de tal forma que contribuyan a la sostenibilidad económica y ambiental del proceso.

Se considera por lo tanto una biorefinería integrada como una instalación productiva basada en biomasa como materia prima, que combina procesos biológicos, químicos y térmicos dando lugar a una variedad de productos químicos, combustibles y formas de energía de tal manera que contribuyan a la sostenibilidad económica y ambiental del proceso [8].

## 1.2 Catálisis heterogénea integrada a las biorefinerías

En el siglo pasado, el uso de materiales con diversidad de propiedades catalíticas constituyó la base tecnológica sobre la cual se diseñaron procesos a gran escala, procesos de química orgánica e inorgánica y la mayoría de los procesos petroquímicos [9]. En la actualidad, la ciencia de los materiales es el campo científico moderno que se encarga de generar el material catalítico con sus características específicas, para cumplir con las necesidades que la tecnología y la sociedad demandan como nuevos productos, uso de materias primas y energía y los condicionamientos ambientales y como consecuencia se hace necesario plantear alternativas para la aplicación de la catálisis heterogénea a todos los procesos de transformación.

El catalizador ha sido definido como como una sustancia que incrementa la velocidad de reacción sin modificar el cambio de energía estándar de Gibbs de la reacción. El proceso químico de incrementar la velocidad de reacción se conoce como catálisis [10]. La eficiencia en los procesos catalíticos está determinada por la actividad, selectividad y tiempo de vida útil, las cuales son factibles de optimizar a través de características de morfología estructural, tipo de fase activa, dispersión de sitios activos y condiciones operativas de la zona de reacción.

En la industria de procesos químicos y biorefinerías, los catalizadores cumplen la función de promover la transformación de materias primas en productos, reducir el uso de energía de fuentes externas y minimizar la producción de co-productos contaminantes. La naturaleza de la catálisis heterogénea contribuye de tres formas diferentes para reducir los gases de efecto invernadero al interior del proceso de transformación de reactantes a productos: aumentando la eficiencia en procesos de generación de energía, promoviendo las transformaciones que permitan aprovechar las fuentes de energía renovable y facilitando la conversión del dióxido de carbono a otros productos de la industria de procesos [11].

### **1.2.1 Aplicación de la catálisis heterogénea**

La principal dificultad durante la transformación de la biomasa lignocelulósica a biocombustibles y productos químicos valiosos radica en su compleja estructura química y polimérica que la hace muy estable y poco reactiva, por lo cual se hace necesario su despolimerización en sus fracciones componentes (celulosa, hemicelulosa y lignina) en solución acuosa o mezcla de gases. Esta etapa se realiza por rutas de hidrólisis donde se obtienen productos intermedios o por rutas termoquímicas (gasificación) para producir gas de síntesis o por procesos de pirólisis y licuefacción para producir bio-aceites.

#### **Obtención de acetato de etilo a partir de etanol en un solo paso**

El bioetanol es considerado actualmente como una molécula con potenciales aplicaciones como materia prima para producir biocombustibles y químicos de valor adicionado [12]. El acetato de etilo es un importante solvente orgánico amigable con el medio ambiente, puede ser sintetizado vía proceso catalítico selectivo por deshidrogenación oxidativa de etanol en fase gaseosa, y es utilizado ampliamente en la industria de saborizantes y esencias de frutas, así como en barnices y lacas. El método tradicional de producción es mediante la esterificación de etanol con ácido acético en fase líquida (esterificación de Fisher) el cual presenta bajos rendimientos y problemas de corrosión y toxicidad.

El mecanismo general de conversión de etanol vía deshidrogenación oxidativa en fase gas incluye los productos principales acetaldehído, ácido acético y acetato de etilo y la selectividad puede ser direccionada hacia cada molécula atendiendo a la fase catalítica seleccionada y las condiciones de reacción utilizadas [13]. Acetaldehído como producto principal puede ser selectivamente obtenido sobre cobre (Cu) en óxidos metálicos por deshidrogenación de etanol o por catalizadores basados en vanadio-molibdeno (V-Mo) por deshidrogenación oxidativa [14]. La oxidación completa hacia ácido acético se logra a partir del acetaldehído como producto intermedio [15]. El mejor desempeño en la deshidrogenación oxidativa de etanol hacia acetato de etilo y acetaldehído se alcanzó con el catalizador bifuncional de nanopartículas de paladio (Pd) soportado en zeolita HY a condiciones medias de reacción. La selectividad a acetato de etilo y la conversión de etanol se mantuvo en 94.7% y 98.6% respectivamente, después de 73 h de reacción sobre

Pd/HY, mientras la selectividad hacia acetaldehído fue de 89% sobre 2PdO/HY a temperatura de 150°C [16].

### **Producción de metanol y dimetileter vía hidrogenación de dióxido de carbono**

El dióxido de carbono generado como residuo de la industria de procesos químicos y de las biorefinerías (fermentación etanólica y procesos de gas de síntesis principalmente) es considerado actualmente como una molécula plataforma en la síntesis de químicos y combustibles. A través de la hidrogenación catalítica se pueden obtener productos intermedios valiosos como metanol y dimetileter, considerados como una fuente alternativa de energía para la obtención de combustibles líquidos y una forma de almacenamiento y transporte de hidrógeno aparte de representar una vía económica de captura de dióxido de carbono contribuyendo de esta manera a la mitigación del efecto invernadero. La síntesis de metanol por la ruta termoquímica ocurre mediante la hidrogenación del dióxido de carbono (ver Ecuación (1.1)) [17].



Dónde,

$CO_2$ : Dióxido de carbono.

$H_2$ : Hidrogeno molecular.

$CH_3OH$ : Metanol.

$H_2O$ : Agua.

El metanol obtenido es deshidratado para obtener dimetileter (ver Ecuación (1.2)).



Dónde,

$CH_3OH$ : Metanol.

$CH_3OCH_3$ : Dimetiléter.

$H_2O$ : Agua.

El proceso se realiza a 433 K y 3 Mpa utilizando una relación molar dióxido de carbono: hidrógeno de 1:3. La más alta actividad se obtiene con fases catalíticas de Cu/3ZnO.ZrO<sub>2</sub> y CuO/3ZnO.ZrO<sub>2</sub>, con rendimientos de 14% y 10% [18].

De los productos de la hidrogenación del dióxido de carbono, el metanol es el de mayor aplicación ya que puede ser usado como combustible líquido en celdas de combustible de alimentación directa y en máquinas de combustión interna. Como materia prima se usa a través de la línea de proceso MTO (methanol to olefins) en la producción de olefinas ligeras como etileno y propileno y buteno que son la base para la producción de combustibles líquidos por procesos de oligomerización. Se utiliza la zeolita ácida ZSM-5 de poro medio, la cual presenta buena selectividad y estabilidad. La dificultad principal de este proceso es la desactivación del catalizador causado por la producción de compuestos aromáticos y ramificados debido a la alta acidez de la zeolita [19].

### **Producción de combustibles líquidos y productos químicos a partir de azúcares**

La biomasa lignocelulósica a través de los procesos de pretratamiento de hidrólisis y deshidratación genera disoluciones de azúcares de las fracciones celulosa (C<sub>6</sub>), hemicelulosa (C<sub>5</sub>) y moléculas plataforma las cuales pueden ser convertidas catalíticamente a combustibles líquidos y productos químicos [20]. Las moléculas plataforma obtenidas de la biomasa tienen alto contenido de oxígeno y longitud de cadena limitado a 5 y 6 átomos de carbono. Mediante la catálisis heterogénea es posible eliminar completamente el oxígeno y aumentar el peso molecular para obtener moléculas equivalentes energéticamente a los combustibles fósiles, caracterizadas por ausencia de oxígeno y peso molecular elevado [21].

### **Celulosa a oligómeros de buteno (OB)**

El proceso parte de la obtención de ácido levulínico (AL ácido 4-oxopentanoico) por hidrólisis y deshidratación de C<sub>6</sub>, a 473 K y 16 bar, con ácido sulfúrico diluido. Se obtiene adicionalmente ácido fórmico el cual se utiliza posteriormente como fuente de hidrógeno para la obtención de  $\gamma$ - valerolactona (GVL) [22]. El AL es hidrogenado hasta GVL sobre

un catalizador bifuncional RuSn (1:4) /C a 493K y 36 bar [21]. El GVL es convertido a OB sobre dos lechos catalíticos conectados en serie con las fases ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) a 648K y 36 bar [23]. Finalmente, el buteno en ausencia de agua es convertido en una mezcla de alcanos, por reacción de dimerización, dentro del rango de gasolina y *jet fuel* usando como catalizador Amberlist-70 a 443K y 36 bar [5].

### **Hemicelulosa a alcohol tetrahidrofurfurilico**

La síntesis de alcohol tetrahidrofurfurilico (THFA) se realiza por tres etapas catalíticas. Inicialmente se obtiene xilosa del pretratamiento con ácido diluido, la cual es transformada a furfural con un rendimiento de 78% molar a 443 K y 1bar en un reactor bifásico con ácido clorhídrico diluido y cloruro de sodio usando 2-sec-butilfenol como solvente [24]. Luego de la separación del furfural del solvente por destilación, se realiza la hidrogenación a alcohol furfurilico en un reactor de lecho fijo a 453K y 1 bar sobre un catalizador de Cu/MgO [25]. Por último, se obtiene el THFA por hidrogenación del FFA sobre el catalizador Ru/MnO<sub>x</sub> alcanzando una selectividad de 99.8% a bajas temperaturas, lo cual inhibe la formación de pentadioles [26].

## **1.3 Tratamiento de la biomasa lignocelulósica**

Existen dos tecnologías para el procesamiento de la biomasa lignocelulósica, como se observa en la Figura 1-1.

- Rutas termoquímicas realizadas a altas temperaturas y altas presiones, se aplican directamente a la totalidad de la biomasa, como la gasificación, la pirólisis, licuefacción, y la combustión. Cada una de las cuales es posible transformar en energía, calor y productos químicos
- Fraccionamiento e hidrólisis que permite efectuar un procesado a cada fracción de la biomasa aprovechando las propiedades fisicoquímicas de cada componente obteniendo productos químicos de interés [27].



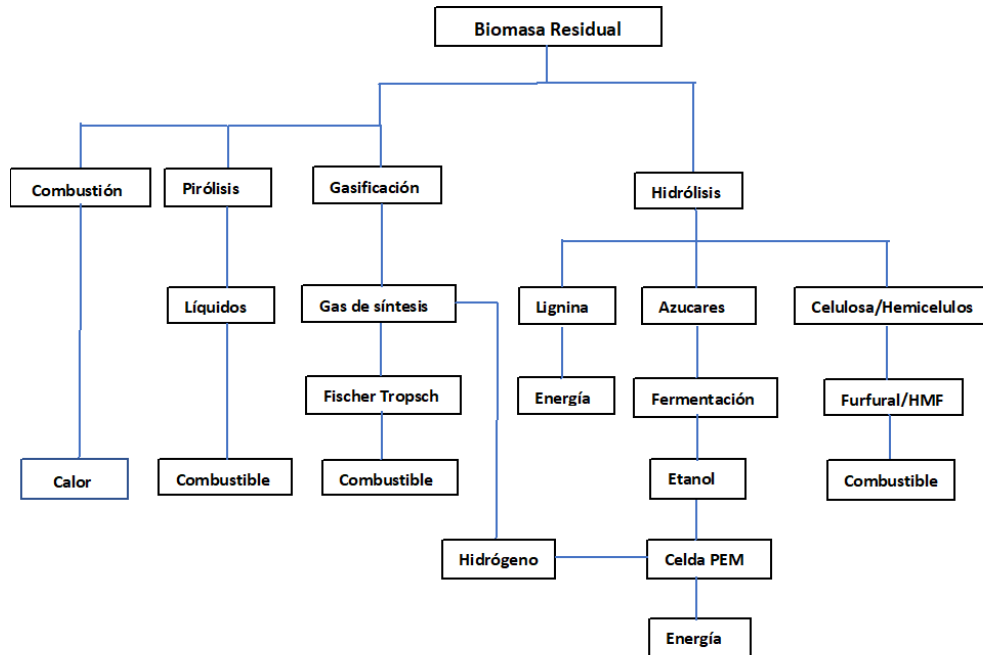
Mediante estas tecnologías, la lignocelulosa puede ser convertida en fracciones líquidas o gaseosas más simples y posteriormente son transformadas a través de procesamiento catalítico, valorización catalítica o procesado en fase acuosa [28].

### 1.3.1 Ruta termoquímica para la producción de biocombustibles

La ruta termoquímica para la conversión de biomasa comprende las líneas de transformación por pirólisis y gasificación, seguido de los procesos de limpieza y acondicionamiento del gas y de la síntesis de Fischer Tropsch para la producción de combustibles líquido.

El proceso de pirólisis convierte la biomasa mediante descomposición térmica y en ausencia de oxígeno en productos sólidos (carbón), líquidos (alquitranes) y gases, cada uno de los cuales constituye fuentes alternativas de energía [28].

**Figura 1-1.** Estructura de biorrefinería integrada con base en biomasa residual [29],[30].



### **1.3.2 Proceso de pirólisis y licuefacción**

El proceso de pirólisis convierte la biomasa mediante descomposición térmica, a una temperatura aproximada de 600°C y en ausencia de oxígeno, en productos sólidos (carbón), bio-aceite y gases, a partir de los cuales se pueden producir biocombustibles y productos químicos de interés [31]. El bio-aceite está conformado por una mezcla de alrededor de 350 compuestos oxigenados entre estos ácidos, aldehídos, ésteres, acetonas y compuestos aromáticos [32]. Sin embargo, algunas características del bio-aceite generan desventajas significativas para obtener los biocombustibles entre ellas, alto contenido de oxígeno y agua, baja estabilidad, alta viscosidad, acidez y bajo poder calorífico [33]. Por lo tanto, los bio-aceites deben ser sometidos a refinamiento catalítico para eliminar el oxígeno y adecuar sus propiedades a los de hidrocarburos líquidos. De esta forma pueden ser utilizados como biocombustibles. Una de las vías tradicionales es la hidroximetilación (HDO) en la cual el bio-aceite es sometido a hidrogenación a altas presiones sobre catalizadores metálicos de cobalto-molibdeno [34],[35]. Otra alternativa considera el uso de zeolitas en condiciones más suaves y sin hidrógeno [36]. La desventaja de esta tecnología catalítica es el bajo rendimiento y la desactivación por deposición de coque en los sitios activos de la zeolita.

### **1.3.3 Proceso de gasificación acoplada con Fisher – Tropsch**

La gasificación de la biomasa es un proceso termoquímico en presencia de cantidades limitadas de oxígeno que genera una mezcla de gases y pequeñas proporciones de carbón y ceniza, con propiedades combustibles [37]. El proceso se puede describir como la ocurrencia de varios fenómenos: secado, pirólisis, combustión parcial, craqueo y gasificación de productos finales [38],[39]. El producto principal de la gasificación es una mezcla de gases que se genera a través de una serie de reacciones químicas (Tabla 1-2), denominado gas de síntesis y compuesto por moléculas de monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono, metano, agua y nitrógeno [40],[41]. Puede contener impurezas como amoníaco, sulfuro de hidrógeno, nitrógeno, material particulado, metales y alquitranes, esto depende del tipo de gasificador, composición de la biomasa, el agente gasificador (oxígeno, aire, vapor de agua) y las condiciones operativas (temperatura fundamentalmente) [42],[43].

Los alquitranes son mezclas de compuestos de naftaleno y aromáticos heterocíclicos y su formación depende del tipo de carga procesada, así como de las condiciones operativas y del agente gasificador [44]. La gasificación puede llevarse a cabo usando aire, oxígeno, vapor de agua o una mezcla entre aire y vapor. El contenido energético de los productos de la gasificación varía según el agente gasificador empleado, siendo de  $4 - 7 \text{ MJ}/\text{Nm}^3$  cuando se emplea aire, mientras que la gasificación con oxígeno o vapor presenta productos con valores de calor promedio de  $10 - 14 \text{ MJ}/\text{m}^3\text{N}$ . Con el uso de vapor, se favorece la reacción de reformado de metano (producción de hidrógeno) lo cual genera un producto con alto valor energético [45]. La Tabla 1-2 presenta las reacciones principales que ocurren durante el proceso de gasificación (ver Ecuación (1-3) – Ecuación (1-8)).

**Tabla 1-2.** Reacciones principales en la gasificación de la biomasa.

Reacción	$\Delta H(\text{kJ}/\text{mol})$	Ecuación
$2\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	+246.4	(1-3)
$\text{C} + \text{O}_2 \leftrightarrow \text{CO}_2$	+408.8	(1-4)
$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + 3\text{H}_2$	-206	(1-5)
$\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$	-165	(1-6)
$\text{C} + \text{CO}_2 \leftrightarrow 2\text{CO}$	-172	(1-7)
$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2$	-131	(1-8)

Dónde,

$\text{C}$ : Carbón.

$\text{O}_2$ : Oxígeno molecular.

$\text{CO}$ : Monóxido de carbono.

$\text{CO}_2$ : Dióxido de carbono.

$\text{CH}_4$ : Metano.

$\text{H}_2\text{O}$ : Agua.

$\text{H}_2$ : Hidrógeno molecular.

La reacción global de gasificación procede normalmente a temperaturas entre  $800 - 900^\circ\text{C}$  y temperaturas aún más altas según las condiciones operacionales, tipo de productos y aplicaciones finales del gas de síntesis. Su mecanismo comprende cuatro etapas; secado, pirolisis/des volatilización, reducción y combustión. En la sección de secado del

gasificador, la humedad de la materia prima es reducida. Esto ocurre a temperaturas entre 100-200°C disminuyendo el contenido hasta aproximadamente 5 - 10% de humedad. En la zona de pirólisis ocurre la descomposición térmica en ausencia de oxígeno o de aire y los volátiles son retirados en forma de hidrocarburos ligeros. La mezcla de gases resultante está conformada por monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de carbono e hidrocarburos gaseosos y líquidos (alquitrán). Al final la biomasa queda reducida a un sólido carbonizado. En la zona de reducción ocurre el proceso principal donde la materia prima es gasificada utilizando oxígeno o aire o vapor de agua como fuente de oxígeno para formar el gas de síntesis a través de una serie de reacciones endotérmicas. En la sección de combustión el carbón residual es quemado con oxígeno para generar dióxido de carbono. El contenido de hidrógeno en la biomasa igualmente es oxidado para formar agua. De esta manera se aumenta la cantidad de productos gaseosos y se genera el calor necesario para la zona de reducción [46]. El gas procedente del reactor de gasificación tiene diferentes vías de aplicación entre ellas su uso en cámara de combustión interna o externa para la generación de electricidad, síntesis de combustibles líquidos y productos químicos y producción de hidrógeno como alimento a celdas de combustibles [47].

El gas de síntesis contiene impurezas como partículas sólidas (ceniza, carbón) y moléculas contaminantes como haluros, compuestos de nitrógeno y de azufre y alquitranes. Dichas impurezas causan problemas de diferente índole durante los procesos de aplicación del gas de síntesis, entre ellos obstrucción de los conductos por condensación de los alquitranes y envenenamiento de las fases catalíticas heterogéneas durante la transformación por Fischer Tropsch. Atendiendo al uso final del gas de síntesis y al tipo de impurezas que contiene es necesario el empleo de tecnologías para su limpieza.

### **1.3.4 Tipos de gasificadores**

Los gasificadores se pueden clasificar en dos tipos principales: de lecho fijo y de lecho fluidizado. Los gasificadores de lecho fijo son los más comunes y tradicionales unidades de reacción para producir gas de síntesis. Los gasificadores de lecho fijo de baja escala (10 MW) con alta eficiencia térmica son utilizados industrialmente para aplicaciones energéticas y en aplicaciones descentralizadas de generación de potencia y electricidad [48]. Atendiendo a la entrada y dirección del flujo de aire los gasificadores se clasifican

como de flujo ascendente (*updraft*), de flujo descendente (*downdraft*) y de flujo cruzado (*cross-flow*) [49].

### **Gasificador de flujo ascendente**

En un gasificador de flujo ascendente la materia prima es alimentada por la parte superior y el agente gasificador se alimenta desde el fondo. En la parte superior del gasificador la biomasa es secada y luego desciende a la zona de pirólisis donde es descompuesta en componentes volátiles, alquitrán y carbón. La biomasa libre de volátiles se mueve hacia abajo a la zona de combustión donde es oxidada y se genera el flujo de gases que pasa a la zona de reducción, que contiene el carbonizado proveniente de la zona de pirólisis, y se obtiene la mezcla de gasificación la cual pasa a la zona de combustión pirolisis y secado.

### **Gasificador de flujo descendente**

En el gasificador de flujo descendente tanto la biomasa como el aire se desplazan hacia abajo. Este tipo de gasificador está configurado por cuatro zonas, secado, pirólisis, combustión y reducción; el agente gasificador se alimenta directamente a la zona de combustión. Los gases son evacuados por la parte inferior del reactor. Este gasificador es adecuado para obtener gas de síntesis relativamente limpio y libre de alquitrán [49]. Presenta la desventaja de tener una baja eficiencia térmica y dificultades en el manejo de biomasa con alto contenido de humedad y ceniza [50]. En general los gasificadores de lecho fijo generan gases con bajo poder calorífico del orden de 4 – 6 MJ/Nm<sup>3</sup>. [51].

### **Gasificadores de lecho fluidizado**

Este tipo de gasificador se caracteriza por su gran flexibilidad en el procesamiento de diferentes tipos de biomasa además de la alta eficiencia térmica. En estas unidades no se presentan zonas diferenciadas donde se realice cada una de las etapas de la gasificación. Dado el tipo de flujo de estos reactores, las etapas de secado, la reducción, la combustión y la pirólisis ocurren simultáneamente y en forma uniforme en cada uno de los puntos del

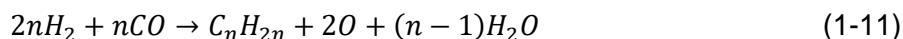
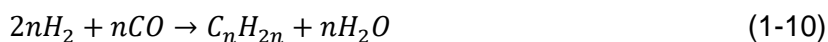
lecho fluidizado. La biomasa dentro del reactor se encuentra fluidizada por un gas inerte el cual ingresa al reactor por la parte inferior a través de un sistema de toberas [52],[53].

### 1.3.5 Síntesis de Fischer Tropsch

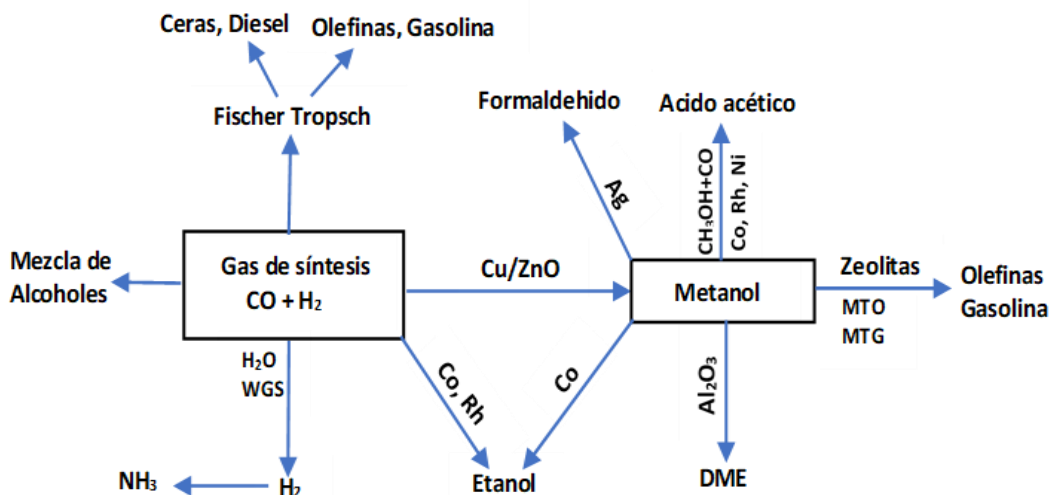
La síntesis de Fischer Tropsch (FT), es un conjunto de reacciones catalíticas para convertir el gas de síntesis (monóxido de carbono, hidrógeno) en hidrocarburos líquidos de cadena larga y alcoholes. Fue desarrollado y empleado por primera vez por Han Fischer y Franz Tropsch en 1923 [54]. La transformación del gas de síntesis es catalizada principalmente por fases activas con base en metales de transición siendo hierro y cobalto los más utilizados en procesos industriales debido a su alto rendimiento y estabilidad. [55].

Existen dos rutas para la conversión catalizada del gas de síntesis en combustibles líquidos y productos químicos, como se ilustra en la Figura 1-2. En la ruta directa una sola etapa de conversión catalítica es necesaria para obtener los productos finales mediante el empleo de fases activas muy selectivas y estables. En la ruta indirecta se utilizan varias etapas catalíticas, inicialmente se produce un intermedio de reacción a partir del gas de síntesis y posteriormente se generan directamente los productos finales [56].

El proceso de Síntesis de Fischer Tropsch se puede describir mediante cuatro (4) ecuaciones (ver Ecuación (1-9) – Ecuación (1-12)):



El proceso se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 150-350°C, dependiendo del catalizador usado y a presiones elevadas para inhibir la formación de hidrocarburos ligeros como etano y metano. A parte de los alcanos y alquenos (Ecuación (1-9) y Ecuación (1-10)), otros compuestos oxigenados pueden ser formados durante el proceso (Ecuación (1-11)). La reacción con vapor de agua (Ecuación (1-12)) contribuye al aumento de la relación de hidrógeno a monóxido de carbono [57].

**Figura 1-2.** Rutas catalíticas para la conversión del gas de síntesis. [56].

La mezcla de productos del proceso FT, normalmente sigue la distribución estadística de hidrocarburos Anderson-Schulz-Flory distribution (ASF) [58], donde la fracción molar  $M$  de un cierto número de átomos de carbono está dado por la Ecuación (1-13).

$$M_n = (1 - \alpha)\alpha^{n-1} \quad (1-13)$$

La distribución del producto es determinada por el parámetro  $\alpha$  que da el valor de la probabilidad de crecimiento de la cadena. La forma de la distribución de los productos de la síntesis de Fischer Tropsch como una probabilidad del crecimiento de la cadena para diferentes cortes de hidrocarburos, en fracción molar y fracción másica se presenta en la Figura 1-3.

### 1.3.6 Catalizadores para Fischer Tropsch

El proceso de síntesis de hidrocarburos líquidos (FTL) utiliza tradicionalmente catalizadores basados en hierro, cobalto, rutenio y níquel. Las condiciones operativas varían para cada material, se tiene un rango de temperaturas entre 495K y 725 K y

presiones altas de 2.5 a 4.5 MPa [51]. El mecanismo catalítico de FTS más aceptado, implica la reacción superficial de una molécula de monóxido de carbono con dos moléculas de hidrógeno para producir el monómero  $-CH_2-$  (ver Ecuación (1-14)).



Dónde,

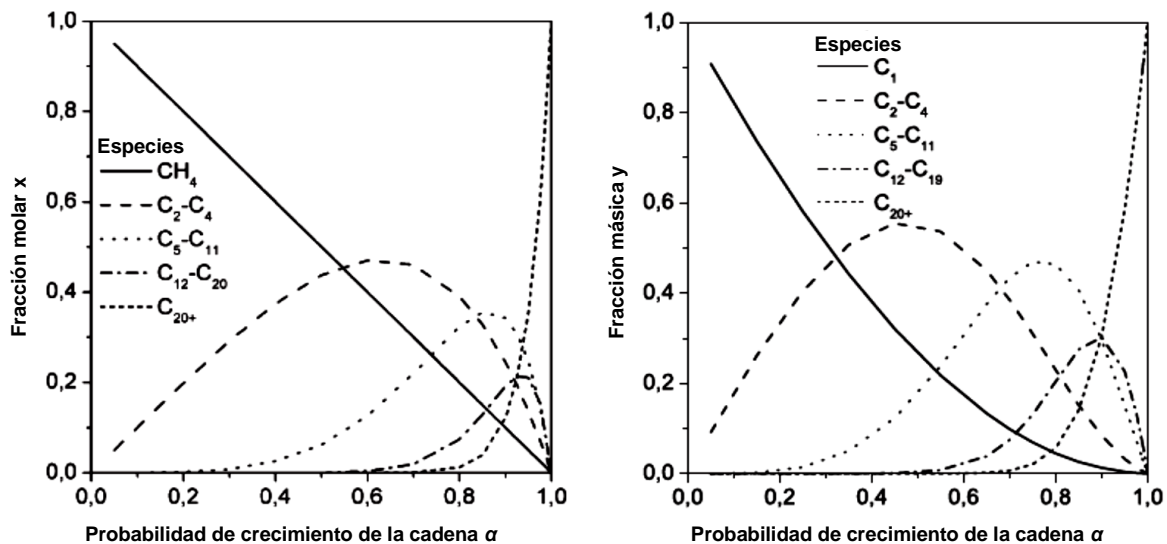
$CO$ : Monóxido de carbono.

$H_2$ : Hidrógeno molecular.

$H_2O$ : Agua.

El monómero se polimeriza con otro monómero  $-CH_2-$  sucesivamente durante el crecimiento de la cadena. Los catalizadores basados en hierro presentan características que los diferencian de los catalizadores basados en cobalto. Los catalizadores basados en hierro son usados industrialmente a altas temperaturas, alrededor de  $350^\circ C$  en reactores de síntesis FT de alta temperatura, presentan conversiones altas y selectividad hacia fracciones de olefinas de bajo peso molecular y gasolinas [59]. Su tiempo de vida útil es de aproximadamente 8 semanas y su costo es bajo.

**Figura 1-3.** Distribución estadística de hidrocarburos (AFS) en la síntesis de Fischer Tropsch. [54].



Los catalizadores basados en cobalto trabajan usualmente a menores temperaturas,  $200^\circ C - 230^\circ C$ , con tiempo de vida útil de 5 años y favorecen las reacciones de



hidrogenación generando por lo tanto menos hidrocarburos insaturados y alcoholes que los catalizadores de hierro [56]. Adicionalmente los catalizadores de hierro presentan actividad hacia la reacción de gas de agua (WGS) mientras los catalizadores basados en cobalto promueven la transformación del oxígeno hacia la formación de agua [57]. Los catalizadores de rutenio presentan muy buena actividad, pero por su alto costo y baja disponibilidad su uso se ha restringido solo como promotor en fases activas de menor costo como hierro y cobalto [59]. Los catalizadores basados en níquel tienen muy buena actividad, pero su gran capacidad de hidrogenación conduce a altos niveles en la selectividad hacia metano [60].

### 1.3.7 Catalizadores bifuncionales

Los catalizadores bifuncionales tienen la característica en algunos casos de transformar directamente el gas de síntesis a los combustibles con el intervalo de número de átomos de carbono requerido. Están conformados por componentes metálicos y componentes de carácter ácido. Su característica bifuncional permite que sean usados en un solo reactor para convertir el gas de síntesis en metanol con el componente metálico y secuencialmente transformar el metanol en hidrocarburos líquidos mediante zeolita HZSM-5 [61]. El catalizador bifuncional  $Zr_2O_3$ -ZnO/HZSM-5 presenta un alto rendimiento en la síntesis de gasolina de alto octanaje [62]. El catalizador Mo/HZSM-5 fue evaluado en varias condiciones de reacción y utilizando la relación hidrógeno/monóxido de carbono 1:1, la cual es la composición típica de la gasificación de la biomasa. Los hidrocarburos líquidos obtenidos estaban compuestos de alquil aromáticos, cicloalcanos y olefinas.

Otro tipo de catalizador bifuncional estudiado modifica la actividad de los catalizadores tradicionales de FTS por la adición de HZSM-5, aprovechando la propiedad de selectividad de forma que posee la zeolita, mediante la cual limita la formación de productos que son de mayor tamaño que los canales de la zeolita, resultando en aumento de la selectividad en hidrocarburos más ligeros. Adicionalmente los sitios ácidos de la zeolita pueden contribuir, con el cracking de hidrocarburos de cadena larga y la isomerización de olefinas ligeras, al aumento en el rendimiento de componentes en el rango de algunas fracciones de interés como en el caso de gasolinas ( $C_5 - C_{12}$ ) [57].

Los promotores son compuestos o fases metálicas que se adicionan al catalizador en pequeñas cantidades para mejorar su actividad o direccionar la selectividad hacia los productos deseados [63],[64]. Los metales alcalinos son usados en los catalizadores basados en hierro para modificar sus propiedades electrónicas y promover la quimisorción de monóxido de carbono durante la síntesis [57]. El efecto del potasio en el catalizador de hierro-manganeso, se refleja en una máxima actividad cuando se adiciona en 0.7%, mejorando la selectividad hacia olefinas y disminuyendo la producción de metano e hidrocarburos ligeros [65].

### **1.3.8 Reactores para síntesis de Fischer Tropsch**

Los reactores para FTS son clasificados de acuerdo con la temperatura de operación de la síntesis y al tipo de catalizador utilizado. Los reactores conocidos como de baja temperatura (LTFT) operan entre 200°C y 250°C y con catalizadores de hierro (Fe) o de cobalto (Co) denominados Fe-LTFT Y Co-LTFT. Los reactores que utilizan catalizadores de hierro en el intervalo de baja temperatura producen fracciones con contenido mediano de olefinas y son usados cuando los productos deseados son destilados y ceras.

Los reactores clasificados como de alta temperatura operan en el intervalo de 320°C a 350°C y utilizan catalizadores basados en hierro, los cuales producen fracciones de bajo peso molecular con alto contenido de olefinas y son usados donde gasolina es el producto de interés [57].

## **1.4 Fraccionamiento e hidrólisis**

Para el fraccionamiento de la lignocelulosa se utilizan regularmente tratamientos fisicoquímicos para despolimerizar la lignina y permitir el acceso a la celulosa y a la hemicelulosa. Adicionalmente aumenta su área superficial. Los principales procesos utilizados son: hidrólisis ácida, tratamiento con vapor, explosión de fibra con amoníaco (AFEX), explosión con dióxido de carbono y el proceso organosolv [27].

En la etapa de hidrólisis el objetivo es separar los azúcares y la lignina con el fin de procesarlos de forma separada. La hidrólisis ácida es más eficiente que la enzimática para el caso de la hemicelulosa [66]. Generalmente se emplean ácidos inorgánicos (ácido

sulfúrico  $H_2SO_4$ , ácido clorhídrico  $HCl$ ), siendo importante estandarizar las condiciones de reacción para evitar las reacciones secundarias. Estas condiciones experimentales dependen del tipo de materia prima utilizada.

En la búsqueda de tecnologías que utilicen materias primas que no compitan con la producción de alimentos se denominan biocombustibles de segunda generación aquellos que es posible obtener utilizando la biomasa lignocelulósica contenida en los vegetales, disponible en los residuos forestales y agrícolas. Sin embargo, estos combustibles presentan problemas tecnológicos y de costos de producción que los hacen no competitivos con los combustibles de primera generación.

Una de las dificultades desde el punto de vista tecnológico que presenta la biomasa lignocelulósica es su configuración estructural la cual es de carácter hidrofílica y con altos contenidos de oxígeno [66], lo cual causa disminución en la capacidad calorífica y genera corrosión. Siendo necesario eliminar la mayor cantidad de oxígeno y simultáneamente aumentar la relación hidrógeno/carbono (H/C). La catálisis homogénea utilizada en estos procesos presenta ineficiencias entre ellas altos costos y gastos energéticos en los sistemas de recuperación y purificación de los productos finales. La alternativa a estos inconvenientes está orientada al desarrollo de fases catalíticas heterogéneas que sean más selectivos, estables y ambientalmente sostenible.

Las etapas de pretratamiento e hidrólisis permiten la separación de las fracciones de lignina de los carbohidratos de la biomasa lignocelulósica. El pretratamiento incluye procesos químicos térmicos o físicos o en algunos casos una combinación entre ellos llegando a constituir un costo significativo dentro de la refinación total. Los procesos de hidrólisis que se realizan a bajas temperaturas tienen como finalidad obtener monosacáridos, los cuales posteriormente pueden ser utilizados como fuente de productos químicos o de moléculas intermediarias en la producción de combustibles líquidos.

El furfural y el hidroximetilfurfural (HMF) son obtenidos por deshidratación de los azúcares y son considerados moléculas plataforma para la obtención de productos de valor agregado [28]. La fracción de los azúcares y las moléculas consideradas como base o plataforma obtenidos en solución acuosa son procesadas mediante rutas catalíticas y biológicas hasta biocombustibles y productos químicos. Las moléculas plataforma,

altamente oxigenadas y limitadas a seis átomos de carbono, deben ser sometidas a un tratamiento catalítico para eliminar la totalidad del oxígeno y aumentar el peso molecular durante la conversión a hidrocarburos líquidos.

La ruta catalítica de hidrodeoxigenación (HDO) es considerada actualmente como el procedimiento termoquímico más adecuado para la valorización de las soluciones de moléculas plataforma la cual mejora la relación H/C, mediante una remoción casi completa de oxígeno estructural con mínimo consumo de hidrógeno. Los hidrocarburos líquidos del orden de biodiesel pueden ser obtenidos aumentando el número de átomos de carbono por reacciones de acople de C - C a través de mecanismos químicos de aldol condensación, cetonización, oligomerización e hidroxialquilación [27],[28]. Actualmente se conocen varios tipos de catalizadores para HDO reportados en la literatura los cuales presentan varias ventajas y desventajas [67]. Los sistemas conformados por fases activas metálicas de: paladio (Pd), platino (Pt), renio (Re), rodio (Rh), y rutenio (Ru) y por otra parte las fases de metales no preciosos que son de menor costo y mayor disponibilidad como. hierro (Fe), níquel (Ni) y cobre (Cu), han presentado buenas actividades en reacciones de hidrogenación e hidrogenólisis, pero éstos sistemas requieren de altas presiones de hidrógeno que se traduce en alto costo operativo debido al excesivo consumo de hidrógeno, llegando a una hidrogenación total de dobles enlaces en algunos sistemas reaccionantes [68]. Catalizadores industriales basados en Co-Mo-Ni (cobalto-molibdeno-níquel) normalmente presenta desempeños altos en HDO, pero su tiempo de vida útil es corto debido a la desactivación por deposición de coque y formación de agua [69]. Dado que el proceso de HDO generalmente requiere de niveles altos en presión de hidrógeno, para prevenir la hidrogenación completa de los compuestos insaturados que conlleva a un alto consumo de hidrógeno, se requiere de rutas catalíticas de alta actividad, estabilidad y preferiblemente de bajo costo [20].

#### **1.4.1 Obtención de biocombustibles a partir de celulosa y hemicelulosa**

Los compuestos Furfural y HMF son precursores muy versátiles de productos químicos y combustibles, entre ellos de hidrocarburos lineales, equivalentes a diésel y combustible jet por medio de una serie de procesos que incluye deshidratación, hidrogenación y reacciones de aldol-condensación [70]. Las reacciones de acoplamiento C - C son

utilizadas para la conversión de HMF en alcanos líquidos utilizando acetona como fuente de grupos carbonilo mediante el mecanismo aldol condensación seguido de hidrogenación e hidrodeoxigenación [71],[72]. El hidróxido de sodio (NaOH en solución) se utiliza para la condensación de HMF con acetona en un reactor bifásico para producir C<sub>9</sub> - C<sub>15</sub> y diversidad de coproductos intermedios que dependen de la relación HMF/acetona utilizada [73]. Los compuestos aldol son sometidos a hidrogenación, deshidrogenación utilizando catalizadores bifuncionales de Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ácidos), dando como productos una mezcla de alcanos lineales de C<sub>9</sub>-C<sub>15</sub>. Recientemente se desarrolló simultáneamente, en un solo reactor, la condensación e hidrogenación mediante catalizadores bifuncionales (ácidos y básicos), de metales en mezcla de óxidos, Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub>, Pt/MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> o Pd/CeO<sub>2</sub> [71],[74].

El bio-etanol de segunda generación puede ser producido a partir de biomasa lignocelulósica como madera y residuos agroforestales. La producción de etanol a partir de biomasa lignocelulósica comprende una etapa de pretratamiento mediante ácido con el fin de separar la hemicelulosa de la lignina. Luego el sólido obtenido, es sometido a un proceso de sacarificación enzimática para la obtención de glucosa, posteriormente se realiza la fermentación de los azúcares con microorganismos. El proceso es idéntico al empleado para producir bio-etanol de primera generación, aunque la lignocelulosa es altamente resistente a la despolimerización por lo que es necesario recurrir a procesos adicionales lo que hace más costoso la producción de bioetanol por esta vía [70]. El principal reto en la producción de bio-etanol a partir de la biomasa lignocelulósica es el pretratamiento e hidrólisis de la materia prima [75].

En el pretratamiento ácido se obtiene una corriente líquida rica en xilosa proveniente de la hemicelulosa. Como productos de la del tratamiento ácido se obtiene ácido acético, furfural, HMF. La hidrólisis enzimática utiliza enzimas, para acceder a la celulosa y obtener glucosa.

### **1.4.2 Bio-alcoholes y celdas de combustible**

Como alternativa de aprovechamiento de los alcoholes obtenidos mediante la transformación de la biomasa, se tiene la generación de energía eléctrica y calor mediante

la incorporación de la tecnología de celdas de combustible de alimentación directa. Las celdas de combustible son consideradas actualmente como una de las alternativas viables para la conversión de energía química en energía eléctrica limpia y con alta eficiencia energética [76].

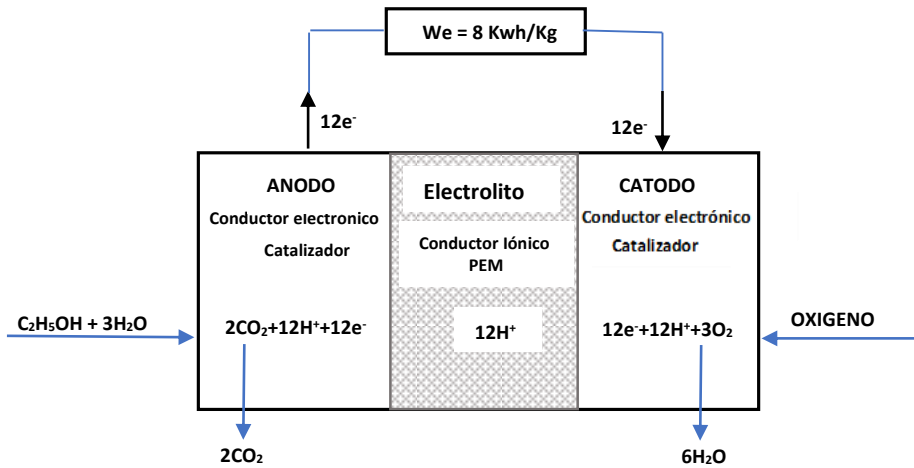
De todos los tipos de celdas de combustible existentes, las de alimentación directa de alcoholes y con membrana polimérica (PEM) tienen la característica de trabajar a bajas temperaturas y ser muy flexibles en cuanto a las moléculas portadoras de hidrógeno que pueden admitir como alimento [77].

### **1.4.3 Celda de combustible de alimentación directa de etanol (DEFC)**

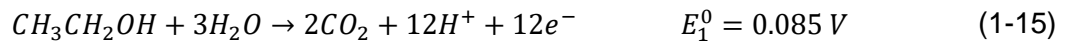
Una celda electroquímica de alimentación directa de etanol está conformada por dos electrodos conductores de electrones, ánodo y cátodo, los cuales se encuentran separados por un electrólito. Los electrodos soportan superficialmente el catalizador metálico encargado de promover el proceso de óxido reducción y la generación de la corriente eléctrica. La celda electroquímica convierte directamente la energía química de combustión con oxígeno de un combustible (hidrógeno, biomasa, alcoholes, hidrocarburos) en energía en forma de corriente continua [78].

Los electrones generados en el ánodo (polo negativo) producto de la electro-oxidación del combustible pasan por el circuito externo y llegan al cátodo (polo positivo) donde reduce el oxígeno. Al interior de la celda de combustible, se da la migración de los iones del electrólito,  $H^+$  en el caso de las celdas PEMFC. En la Figura 1-4, se presenta el esquema de una celda de combustible de alimentación directa de bioetanol.

**Figura 1-4.** Diagrama de celda de combustible con alimentación de bioetanol[79].



La PEMFC convierte directamente la energía libre de Gibbs estándar de la combustión del etanol en electricidad. Como electrolito utiliza una membrana de intercambio de protones, en lugar de un electrolito líquido. En el ánodo, ocurre la electro-oxidación del etanol correspondiente a la oxidación completa (ver Ecuación (1-15)) [80],[78].



Dónde,

$CH_3CH_2OH$ : Etanol.

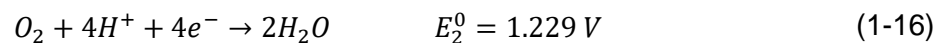
$H_2O$ : Agua.

$CO_2$ : Dióxido de carbono.

$H^+$ : Ion hidrógeno.

$e^-$ : Electrón.

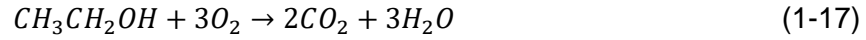
En el cátodo ocurre la electro-reducción de oxígeno (ver Ecuación (1-16)).



Dónde,

$O_2$ : Oxígeno molecular.

El proceso global corresponde a la combustión completa de etanol (ver Ecuación (1-17)).



En condiciones estándar se tiene que:

$$\Delta G^0 = -1325 \text{ Kj/mol}; \quad \Delta H^0 = -1366 \text{ Kj/mol}$$

El potencial estándar de equilibrio de la celda está dado por la Ecuación (1-18)[79].

$$E_{eq}^0 = -\frac{\Delta G^0}{nF} = \frac{1325 \times 10^3}{12 \times 96485} = E_2^0 - E_1^0 = 1.144 \text{ V} \quad (1-18)$$

Dónde,

$n = 12$ , número de electrones transferidos por molécula para la oxidación total del etanol. Para el combustible etanol su densidad energética está definida mediante la Ecuación (1-19).

$$W_e = \frac{nFE_{eq}^0}{3600M} = \frac{-\Delta G^0}{3600M} = 8 \text{ kWh/kg etanol} \quad (1-19)$$

Dónde,

$M$ : Peso molecular del etanol, 0.046 Kg/mol

La eficiencia energética teórica bajo condiciones reversibles está dada por la Ecuación (1-20).

$$\epsilon_{cel}^{rev} = \frac{\Delta G^0}{\Delta H^0} = 0.97 \quad (1-20)$$



Sin embargo, bajo condiciones de trabajo con una densidad de corriente, la diferencia de potencial  $E$ , es más baja que el potencial estándar de equilibrio  $E_{eq}^0$ . Para una DEFC trabajando a 0.5 V y 100 mA, la eficiencia global estará descrita por la Ecuación (1-21)

$$\epsilon_{cel}^{Etanol} = \epsilon_F \epsilon_E \epsilon_{cel}^{rev} = 1 \times 0.437 \times 0.97 = 0.424 \quad (1-21)$$

Dónde,

$$\epsilon_{cel}^{rev} = 0.97$$

$$\epsilon_E = \frac{E}{E_{eq}} = \frac{0.5}{1.144} = 0.437$$

$\epsilon_F = 1$ , para oxidación completa hasta dióxido de carbono.

Se observa que la eficiencia energética de la celda es función del número total de electrones generados en la electro-oxidación del combustible y ésta a su vez depende de la actividad del electro-catalizador usado. El calor generado en la zona de combustión depende de la temperatura de operación de la celda y puede ser utilizado para cogeneración de energía eléctrica aumentando por lo tanto la eficiencia energética del proceso [78].

En la actualidad uno de los productos más interesantes en biorefinería es el hidrógeno (obtenido a partir de gasificación y fermentación oscura entre otros métodos a partir de biomasa) con el fin de ser utilizado en el futuro de manera masiva en celdas combustible. No obstante, la investigación de sistemas de alimentación directa (a través de generación de hidrógeno *in situ*) con bio-alcoholes (metanol, etanol, últimamente glicerol y butanol) es una de las principales tendencias a nivel mundial. Las celdas de alimentación directa de alcoholes presentan la ventaja de convertir la energía química en eléctrica sin productos intermedios además de trabajar con fuentes de energía limpia y renovable. Las biorrefinerías podrían proveer el bio-etanol como materia prima de bajo costo y alta disponibilidad para las celdas combustible. Las celdas de combustible de baja temperatura con electrólito polimérico (PEM) son una tecnología en evolución que debe resolver una serie desafíos para poder establecerse como tal [81].

Para la electro-oxidación de alcoholes con más de dos átomos de carbono se requiere de electrocatalizadores que faciliten la ruptura del enlace C - C y la oxidación completa a dióxido de carbono. Además, deben ser resistentes al envenenamiento por monóxido de

carbono. Los materiales catalíticos más investigados son el platino (Pt), paladio (Pd) y sus combinaciones con estaño (Sn), níquel (Ni) y rutenio (Ru) [82]. El Pt en medio ácido se envenena rápidamente con el monóxido de carbono producido por la adsorción disociativa de etanol. El paladio, cuyo costo es menor, ha demostrado tener una mejor estabilidad con buenas respuestas en términos de superficie activa real y desempeño electroquímico en medio básico.

#### 1.4.4 Bio-butanol

Actualmente el bio-butanol representa una alternativa energética viable atendiendo a sus versátiles propiedades como combustible, debido al alto contenido energético similar al de la gasolina y su carácter hidrófobo que inhibe la absorción de agua. Por otro lado, los números de octano del butanol (RON, MON) son muy cercanos a los de la gasolina lo cual permite mezclas en mayores proporciones a las permitidas actualmente para el etanol [83],[84]. La **Tabla 1-3**. Presenta características comparativas entre etanol y butanol con respecto a la gasolina.

**Tabla 1-3.** Propiedades energéticas de etanol, butanol, gasolina

Propiedad	Etanol	Butanol	Gasolina
Poder calorífico (MJ/L)	21.2	29.2	32.5
Relación aire-combustible	3	11.2	14.6
RON	129	96	91-99
MON	102	78	81-89
Calor de vaporización (MJ/Kg)	0.9	0.4	0.4

El butanol puede ser sintetizado a partir de biomasa lignocelulósica por tres vías catalíticas: a partir de gas de síntesis, vía fermentativa y a través de la reacción de Guelbert. En la ruta termoquímica el butanol es obtenido por transformación catalítica de gas de síntesis sobre K-Ni-MoS<sub>2</sub>, dando una mezcla de alcoholes (C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>) principalmente, con bajas selectividades de butanol. El butanol también puede ser producido por fermentación microbiana mediante microorganismos, principalmente los del género *clostridium*, los cuales tienen la capacidad de transformar diferentes fuentes de carbón orgánico como glucosa y la xilosa en combustibles y químicos como la acetona, butanol, etanol

(fermentación ABE) [85]. Sin embargo, su rendimiento es bajo y la recuperación de las soluciones diluidas representan un costo alto.

La reacción de Guelbert envuelve una condensación entre dos moléculas de alcohol y activada por un catalizador bifuncional que actúa secuencialmente con su función ácida y su función básica [86]. Dos mecanismos de reacción se han estudiado para la formación de butanol a partir de etanol. El proceso directo de condensación bimolecular, en el cual una molécula de etanol a través de un enlace C-H es activado sobre los sitios básicos y se condensa con otra molécula de etanol por deshidratación [87]. El proceso de Guelbert denominado directo considera tres reacciones secuenciales, deshidrogenación de etanol a acetaldehído, aldocondensación de acetaldehído para formar crotonaldehído e hidrogenación de crotonaldehído para formar butanol [88],[89]. Estudios recientes han demostrado la síntesis de butanol sobre una variedad de catalizadores basados en rutenio, mezclas de óxidos de Mg-Al, zeolitas básicas e hidroxiapatitas modificadas [90][91]. De estos materiales sobresale el desempeño de la hidroxiapatita, la cual presenta una alta actividad y selectividad alrededor del 70% hacia butanol [88], [92].

La hidroxiapatita ( $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$ ), es un fosfato de calcio que posee funcionalidad tanto básica como ácida. Tiene aplicaciones como biomaterial debido a su bio-compatibilidad ósea. Igualmente tiene aplicaciones en procesos como hidratación de alcanos [93], en reacciones de deshidrogenación oxidativa de alcanos [94] y como catalizador en varias reacciones entre ellas la conversión selectiva de etanol en butanol [95]. El carácter ácido-básico de la hidroxiapatita está determinado por la relación Ca/P. Cuando la relación Ca/P es 1.67 corresponde a la relación estequiométrica y en estas condiciones actúa catalíticamente en condición básica, favoreciendo selectivamente la formación de acetaldehído por deshidrogenación de etanol, mientras que a una relación de Ca/P de 1,57 cataliza la deshidratación de etanol hacia etileno mediante su función ácida. Cuando la relación se encuentra entre 1.5 y 1.67 la hidroxiapatita es bifuncional favoreciendo la producción de butanol [92].



## **2. Metodología**

Para el desarrollo y cumplimiento de los objetivos propuestos en esta tesis, se utilizó como materias primas el pino patula para el procesamiento con la tecnología termoquímica y tallos procedentes de la zoca del cultivo de café para las líneas de proceso basadas en la tecnología bioquímica, y que son objeto de la simulación. En la componente experimental se realizó la caracterización fisicoquímica de las materias primas, la fermentación de azúcares en la obtención de etanol, la síntesis y caracterización de los catalizadores heterogéneos seleccionados para los procesos de obtención de furfural, para la obtención de butanol a partir de etanol y las fases catalíticas utilizadas en la celda de combustible de alimentación directa de etanol para la producción de electricidad. La producción de gas de síntesis y su análisis composicional y operacional se realizó a partir de la gasificación de pino patula en un reactor de flujo descendente a escala de planta piloto. Una celda electroquímica de tres electrodos fue utilizada para la caracterización electrocatalítica mediante las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría, del proceso de conversión de energía química en energía eléctrica durante la electro-oxidación de etanol.

### **2.1 Caracterización de las materias primas**

La caracterización fisicoquímica de los materiales lignocelulósicos (pino patula y zoca del café), cuantifica el contenido másico y energético a nivel molecular y atómico que posee cada material para su potencial transformación en compuestos de interés y compuestos energéticos. Adicionalmente, el contenido energético representado por el poder calorífico superior fue analizado con base en datos experimentales obtenidos durante pasantía realizada en el departamento de química en la Universidad de Alicante (2016).

La caracterización fisicoquímica de la materia prima se realizó atendiendo a los procedimientos estandarizados internacionalmente que determinan la composición química (celulosa, hemicelulosa, lignina, extractivos y ceniza), el análisis próximo (materia

volátil, carbón fijo y contenido de ceniza), análisis elemental (carbón, hidrógeno y oxígeno) y el poder calorífico superior.

### **2.1.1 Preparación de la muestra**

Los materiales fueron previamente secados en un horno (Thermo Precision model 6545) a 45°C durante 24 horas hasta alcanzar un contenido de humedad menor del 10%. Posteriormente, los materiales fueron molidos y clasificados hasta un tamaño de partícula de 0,4 mm

### **2.1.2 Contenido de extractivos**

Los extractivos son compuestos químicos que hacen parte de la estructura de la pared celular y principalmente están conformados por grasas, ácidos grasos, alcoholes grasos, fenoles, terpenos, esteroides, ácidos resínicos, colofonia, ceras, entre otros, los cuales están presentes como monómeros, dímeros y polímeros.

La determinación de extractivos se realizó de acuerdo con el protocolo NREL/TP-510-42619 [96]. Inicialmente, 10 gramos de muestra fueron pesados y adicionados a un dedal de extracción previamente tarado. Luego, el dedal se colocó en el tubo de sifón Soxhlet, de tal forma que el dedal no supere la altura del sifón Soxhlet. Posteriormente, se añadieron 250 ml de agua destilada al matraz receptor tarado. Los mantos de calefacción se ajustaron procurando mantener una temperatura adecuada que permitiera un mínimo de 4-5 ciclos de sifón por hora. Luego de 24 horas de extracción, el dedal con la muestra se colocó en un horno durante la noche a una temperatura de 45 °C. El dedal seco se retiró del horno y se transfirió a un desecador durante una hora y se registró el peso. Posteriormente, se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente utilizando etanol como disolvente.

### 2.1.3 Contenido de ceniza

El contenido de ceniza es una cuantificación de las sales minerales y materia inorgánica en la muestra después de la combustión realizada a  $575^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ .

Para la determinación de cenizas a cada una de las muestras seleccionadas se procedió de acuerdo con el protocolo establecido por el Laboratorio Nacional de energía renovable (NREL/TP-510-42622) [97]. Una muestra de 0.5 gramos se pesó y se adicionó a un crisol registrando su peso. Luego se llevó a un horno y se calentó hasta  $575^{\circ}\text{C}$  con la rampa siguiente: calentamiento desde temperatura ambiente hasta  $105^{\circ}\text{C}$  y manteniendo esta temperatura durante 12 minutos, calentamiento hasta  $250^{\circ}\text{C}$  a razón de  $10^{\circ}\text{C}$  por minuto, temperatura constante durante 30 minutos en  $250^{\circ}\text{C}$ , calentamiento hasta  $575^{\circ}\text{C}$  a  $20^{\circ}\text{C}$  por minuto. Se mantuvo esta temperatura durante 3 horas y luego se dejó enfriar hasta  $105^{\circ}\text{C}$  y se mantuvo en esta temperatura hasta alcanzar peso constante. Luego de la ignición la muestra final se pasó a un desecador. Cuando alcanzó la temperatura ambiente se registró el peso final [98].

### 2.1.4 Contenido de Holocelulosa

La determinación del contenido de holocelulosa se basó en el método de cloración de acuerdo a las normas de ASTM (D-1104) [69].

Se añadieron 2,5 g de muestra libre de extractos a un matraz Erlenmeyer de 250 ml con 80 ml de agua, 0,5 ml de ácido acético y 1 g de clorito sódico. Adicionalmente, se coloca un matraz Erlenmeyer de 100 ml de forma invertida en el cuello del matraz de reacción para evitar la liberación de gases de la reacción de cloración. La mezcla se agitó y se colocó en un baño de agua a  $70^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas. Después de la primera hora, se añadieron 0,5 ml de ácido acético y 1 g de cloruro de sodio. Posteriormente, se adicionaron las mismas cantidades de ácido acético y cloruro de sodio hasta que se completó el tiempo de reacción (6 horas). La muestra se dejó sin adición de ácido acético y cloruro de sodio en el baño de agua a  $70^{\circ}\text{C}$  durante la noche. Al final de las 24 horas de reacción, la holocelulosa se filtró usando un embudo Buchner hasta que se eliminó el color amarillo y el olor a dióxido de cloro. Después, el papel filtro se colocó en una bandeja de porcelana

en el horno a 105 ° durante 24 horas. La muestra seca se transfirió a un desecador durante 1 hora y se pesó.

### **2.1.5 Contenido de Celulosa**

El contenido de celulosa se evaluó después de la determinación de holocelulosa según el procedimiento reportado (Han y Rowell, 1997) [99] y finalmente el contenido de hemicelulosa fue calculado como la diferencia entre el contenido de holocelulosa y el contenido de celulosa.

Se añadieron 2 g de holocelulosa libre de extractos a un vaso de precipitados de 250 ml con una cubierta de vidrio. Luego, se prepararon 25 ml de una solución de NaOH (17,5% v / v) y se mantuvieron a 20°C. Posteriormente, se añadieron 10 ml de solución de NaOH al 17,5% a la holocelulosa en el vaso de precipitados de 250 ml y con una varilla de vidrio, se mezclaron completamente la muestra y la solución de NaOH. A intervalos de 5 minutos, se añadieron 5 ml de soluciones de NaOH al 17,5% y luego, la mezcla se colocó en un baño de agua a 20°C durante 30 minutos. Posteriormente, se añadieron 33 ml de agua, la mezcla se agitó a fondo y se mantuvo a 20°C durante 1 h antes de filtrar. La holocelulosa se transfirió al papel de filtro y luego se lavó con 100 ml de solución de NaOH al 8,3%. Adicionalmente, la celulosa se sometió a un tratamiento ácido usando solución de ácido acético al 10%. La solución ácida se vertió en el filtro y se dejó durante 3 minutos sin succión. Para reducir la cantidad de ácido en la celulosa, la muestra se lavó con agua a 20°C hasta que la concentración de ácido fuese drenada completamente. Finalmente, el papel de filtro y la celulosa se retiraron del filtro y se colocaron en un horno a 40 °C durante la noche. Al final de las 24 h, la celulosa se transfirió al desecador durante 1 hora y luego se pesó.



### **2.1.6 Contenido de lignina**

El procedimiento para la determinación del contenido de lignina se basó en una versión modificada del método de determinación de la lignina insoluble en ácido TAPPI T222 [99] en madera y pulpa [100]. La muestra debe estar libre de extractivos y de humedad.

Se añadieron aproximadamente 200 mg de muestra seca a una centrífuga de 100 ml. Luego, se adicionó 1 ml de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 72% (w/w) por cada 100 mg de muestra. La muestra y el ácido se mezclaron completamente y se colocaron en un baño de agua a 30°C durante 1 h. Posteriormente, la concentración de ácido se redujo añadiendo 56 ml de agua. La mezcla se esterilizó en autoclave a 121°C, 15 psia durante 1 h antes de filtrar. El residuo en el papel de filtro se lavó con agua caliente hasta que se redujo la concentración de ácido sulfúrico. Luego, el papel de filtro y la lignina se colocaron en un horno a 40°C durante la noche. Finalmente, la lignina se transfirió a un desecador y se pesó.

## **2.2 Producción experimental de etanol, furfural y precursor de octano**

El procedimiento experimental para la producción de etanol utilizó como materia prima zoca de café y comprendió las etapas de secado seguido de molienda y tamizado para obtener un tamaño de partícula de 1mm. Luego el material es sometido a la etapa de hidrólisis ácida con una solución de ácido sulfúrico (2%v/v) a 110°C y una relación de sólido a solución de ácido de 1:10 (w/w) [101][102] de acuerdo con lo reportado por [72], [103]. La solución resultante se separó mediante filtración en una fracción sólida compuesta de celulosa y lignina y una fracción líquida (xilosa). En la siguiente etapa, la fracción sólida rica en celulosa y lignina se sometió a hidrólisis enzimática con el propósito de liberar la glucosa contenida en la celulosa, empleando celulasa 1.5L y vicozyme. La fracción sólida fue diluida en agua a una relación 1:10 (%w/w) y el pH se ajustó con una solución buffer de citrato de sodio hasta 0,05 M y pH 4.8. La relación másica entre el sólido y la enzima fue 10:1,5. Este pretratamiento fue basado en la metodología realizada por C. Triana, 2010 y J. Quintero, 2011 [104], [105].

### 2.2.1 Fermentación de etanol

En la etapa de fermentación se empleó la fracción líquida rica en glucosa proveniente de la hidrólisis enzimática. Inicialmente esta fracción se llevó a una esterilización a 121°C con el propósito de neutralizar la actividad biológica. La fermentación etanólica se lleva a cabo utilizando el microorganismo *Saccharomyces cerevisiae* a una temperatura de 32°C.

### 2.2.2 Deshidratación de xilosa

La producción de furfural se realizó a partir de la deshidratación de la xilosa obtenida previamente. Para ello se utilizó ácido sulfúrico como catalizador y cloruro de sodio (NaCl) como promotor. La concentración del catalizador fue 2% (v / v) en la solución de xilosa con 2,4 g de NaCl según reporte de C. Rong et. al [106].

### 2.2.3 Síntesis del catalizador Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub>

El catalizador fue sintetizado por el método de sol-gel y utilizando como precursores metálicos, nitrato de magnesio hexahidratado ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck) y oxiclорuro de circonio octahidratado ( $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ) (Merck) e hidróxido de sodio (NaOH) como agente precipitante.

Inicialmente, 50,9 g de nitrato de magnesio y 5,2 g de oxiclорuro de circonio fueron disueltos en un litro de agua desionizada [107]. La mezcla se agitó a temperatura ambiente y una solución de NaOH (1M) se adicionó hasta que el pH alcanzó el valor de 10. El precipitado se lavó con agua desionizada y luego se secó en un horno a 120°C durante 16-24 horas. El catalizador MgO-ZrO<sub>2</sub> fue obtenido por calcinación del precipitado seco en una corriente de aire de 1000 ml/min a 600°C por 3 h con una rampa de calentamiento de 25°C hasta 600°C y 3 h de retención. El catalizador de Pd/ MgO-ZrO<sub>2</sub> al %5 de metal, fue preparado por el método de precipitación húmeda de Pd usando como precursor Cloruro de Pd (II) sobre el soporte de MgO-ZrO<sub>2</sub>. El catalizador fue secado en un horno a 100°C durante toda la noche. Luego se calcinó a 450°C durante 2 horas utilizando un flujo de aire

de 120 ml/min y una rampa de calentamiento desde 25°C hasta 450°C y 2h de retención [71], [108], [109], [110]. El catalizador sintetizado fue utilizado para los ensayos de condensación aldólica como se describe en la sección 2.2.4.

### **2.2.4 Reacción de condensación aldólica**

La reacción de condensación aldólica se llevó a cabo en un reactor discontinuo de capacidad 11 ml, utilizando la fase catalítica de paladio soportado en la mezcla de óxidos de magnesio y circonio Pd/ MgO-ZrO<sub>2</sub>. Una solución de 5.5 ml al 55% en masa de reactantes y relación molar furfural/acetona de 1, relación en volumen metanol/agua de 1,85, fue cargada al reactor el cual se selló herméticamente. La mezcla de reacción se sometió a calentamiento hasta alcanzar la temperatura de 120°C y presión de 10 atm durante 24 horas. Al final se tomó la muestra para el análisis de la mezcla de reacción. La temperatura del sistema se controló por un horno, Thermoprecisión model 6545. El procedimiento se realizó de acuerdo a los datos reportados en W. Shen et al., 2011 [109].

### **2.2.5 Síntesis de catalizadores de electro oxidación de etanol**

Los catalizadores objeto de estudio, Pd-Sn/C y Pd-Ru/C con 30% (p / p) de carga de metal y en relación 1:1 molar entre los metales, se sintetizaron por el método de reducción de polioles usando calentamiento por microondas de acuerdo con la metodología descrita por Liu [76]. Como precursores metálicos se utilizaron PdCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y RuCl<sub>3</sub>. Carbón Vulcan XC 72R se usó como soporte. Para la preparación se parte de 30 ml de etilenglicol, se mezclaron los precursores y se adicionó el carbón vulcan XC-72. La mezcla se llevó a un baño ultrasónico durante 10 minutos manteniendo agitación constante durante la regulación del pH en 12. Luego, se calentó hasta 130°C en un horno microondas calibrado previamente en la potencia 2, durante 5 minutos. Posteriormente la mezcla se dejó enfriar y se procede a centrifugar tres veces durante 7 minutos a 900rpm cada una, lavando con agua desionizada después de cada centrifugación. Al final las partículas húmedas se llevaron al baño de maría, a 100°C hasta retirar el exceso de humedad.

### **2.2.6 Preparación de electrodos catalíticos de trabajo**

Para la preparación de los electrodos de trabajo con la fase activa, se utiliza 1 mg de catalizador y se mezcló con una solución de isopropanol y Nafion al 5% (p / p) y una relación al 99.3%:0.7% en volumen. Después, se llevó la mezcla a un baño ultrasónico por 10 minutos para lograr una alta dispersión de las partículas en la solución final denominada tinta.

### **2.2.7 Caracterización electroquímica**

La voltametría cíclica es una técnica electroquímica en la que se aplica señales periódicas de potencial eléctrico al electrodo de trabajo el cual se encuentra sumergido en una solución que contiene un componente electroactivo y como resultado mide la corriente eléctrica que circula por este electrodo. La intensidad de la corriente es función del potencial aplicado y de la concentración de la especie electroactiva presente. En las celdas de alimentación directa de etanol con membrana polimérica PEMFC, esta técnica determina la actividad electrocatalítica durante la adsorción de H<sub>2</sub> y la reducción y permite calcular el área electroquímicamente activa [111].

Para la caracterización de los catalizadores bifuncionales de Pd-Sn y Pd-Ru soportados en carbón vulcan XC-72R, se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos. Como electrodo de referencia se empleó un electrodo de hidrógeno reversible, como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo de 0,5 cm de diámetro y el contraelectrodo un alambre de platino de 0,2 mm de diámetro. Se preparó una solución 1 M de NaOH en la cual se sumergen los electrodos y se procede a obtener las voltametrías cíclicas de caracterización a 10 mv/s durante 5 a 7 ciclos, para cada uno de los catalizadores y un catalizador comercial de referencia de Pd/C al 40% de paladio. Para este procedimiento se utilizó un potenciostato Gamry G 750.

### **2.2.8 Evaluación electrocatalítica en soluciones de etanol y NaOH**

La electro-actividad catalítica fue estudiada mediante voltametría cíclica (VC) y cronoamperometría, en una celda electroquímica de tres electrodos a temperatura ambiente con soluciones de NaOH y etanol a tres concentraciones diferentes de etanol manteniendo la concentración de NaOH constante en 1 M. Las concentraciones de etanol utilizadas fueron 1 M, 2 M, 3 M. Para realizar las cronoamperometrías se escogió un potencial de 0,6 V ligeramente por encima del potencial de inicio que presentaron las muestras, esto con el fin de asegurar que la reacción hubiera empezado [111], [112], [113].

## **2.3 Métodos de análisis**

### **2.3.1 Determinación de azúcares, etanol y compuestos basados en furano**

Las muestras procedentes de los procedimientos experimentales de hidrólisis ácida, deshidratación, fermentación etanólica y reacción de aldol-condensación fueron determinadas en sus componentes y cuantificadas por el sistema cromatografía líquida de alta eficiencia HPLC (ELITE LaChrom) mediante una columna ORH-801 Transgenomic®. Como fase de arrastre se utilizó ácido sulfúrico 0.01 N. La columna y el detector de índice de refracción (RID, por sus siglas en inglés) fueron mantenidos a 50°C con un flujo de la fase móvil en 0,8 ml/min. Las muestras fueron centrifugadas, diluidas y filtradas usando una membrana GV (Durapore) 0,22 µm de poro y 13 mm de diámetro dentro del HPLC. Los picos detectados fueron cuantificados sobre la base de área y tiempos de retención estándar de las moléculas, glucosa, xilosa, furfural y HMF. Para el etanol se mantuvo la temperatura de la columna y del detector RID en 35°C.

### **2.3.2 Determinación de azúcares reductores**

El contenido de azúcares reductores durante la hidrólisis enzimática fue determinado por el método DNS (ácido 3,5 dinitrosalicílico) en un espectrofotómetro Jenway 6405 UV/Vis.

La muestra fue diluida y mezclada en el reactivo DNS en una relación 1:20 y luego colocada en un tubo de prueba. Los tubos de prueba son colocados en agua hirviendo durante 9 minutos y luego fueron enfriados en hielo durante 3 minutos. La absorbancia fue medida con una longitud de onda de 540 nm contra un blanco. Una curva de calibración fue construida con solución de glucosa anhidra a concentraciones de 1, 2, 3, 4 y 5 g/L.

### **2.3.3 Determinación de precursor de alcano**

El precursor de alcano (4-(2-furyl)-3-buten-2-one), obtenido a través de la conversión catalítica de furfural con Pd/ MgO-ZrO<sub>2</sub>, fue identificado con base en espectros de masas (EI, 70 eV) obtenido con un cromatógrafo de gas (GC-Agilent Technologies 6850 Series II) equipado con un detector selectivo de masas (MSD 5975B). La temperatura del inyector se mantuvo en 250°C. Se utilizó una columna capilar HP-5MS para realizar la separación cromatográfica. Helio (99.99%) fue usado como gas transportador con caudal constante de 1 ml/min y relación de separación 1:100. La temperatura del horno del cromatógrafo fue programada desde 40°C (2min) hasta 250°C con rampa de calentamiento de 5°C/min. La temperatura de la interfase GC/MS fue mantenida en 250°C.

### **2.3.4 Caracterización fisicoquímica del catalizador Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub>**

Para el catalizador de Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub>, se realizó en un difractómetro Rigaku Miniflex II, con fuente de cobre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ) a 30 Kv y 15 mA. El ángulo de difracción  $2\theta$  fue escaneado a 5°C/min. [108], [107], [109].

### **2.3.5 Caracterización fisicoquímica de electrocatalizadores**

La caracterización se llevó a cabo por medio de difractómetro de rayos X (Rigaku Ultima IV) el cual utiliza una fuente de Cobre ( $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ ); cada catalizador fue escaneado con ángulos  $2\theta$  entre 10° y 90° a una velocidad de 5°/s. En la Figura 3-3 se muestran los

difractogramas de los catalizadores bimetálicos de Pd-Sn/C y Pd-Ru/C, cada uno con sus respectivos índices de Miller correspondientes a una estructura cubica centrada en las caras (FCC). La forma de los picos demuestra que los depósitos obtenidos en el carbón son nanoestructuras y que la combinación de paladio con un segundo metal generó que la estructura FCC original se viera modificada; esto se hace evidente en el desplazamiento que tienen algunos de los ángulos de difracción. Se observan que en todos los difractogramas se hace presente un pico en  $2\theta = 24$ , este es un ángulo de difracción característico del carbón vulcan. Se identificaron los demás picos alrededor de los ángulos 40, 47 y 68 que son ángulos de difracción de paladio. Existen diferencias entre el ancho y la intensidad de los picos, lo que indica que se presentaron diferencias en el tamaño de los cristales.

## 2.4 Simulación

El esquema de simulación planteado está conformado por dos líneas de transformación, la bioquímica a partir tallos de la zoca del cultivo de café y la termoquímica alimentada por pino patula como materia prima. El esquema de simulación de cada una de las biorrefinerías se estructuró con base en las rutas catalíticas de transformación de las moléculas plataforma, etanol y furfural en la línea bioquímica y gas de síntesis en la línea termoquímica. Posteriormente, se seleccionaron los productos principales que soportan el diseño de cada una de las biorrefinerías de acuerdo con criterios de eficiencia energética, ambiental y de productos químicos de valor agregado que contribuyan a la del diseño [114].

Dentro de esta perspectiva, se definieron como productos principales para la biorrefinería bioquímica las moléculas de etanol, butanol, octano y energía eléctrica. Por otro lado, en cuanto a la ruta termoquímica se estableció como productos principales las fracciones de combustibles líquidos para el sector de transporte obtenidos por aplicación de la tecnología catalítica de Fischer Tropsch: Nafta, Queroseno y Diesel.

Dentro del concepto de eficiencia energética, se evalúa la posibilidad de realizar la integración másica y energética de cada una de las biorefinerías individualmente y entre las dos aprovechando los servicios disponibles o corrientes residuales.

### 2.4.1 Línea bioquímica

Para la estructura bioquímica y de acuerdo con aspectos de sostenibilidad y posibilidades tecnológicas de conversión energética, se considera como factor integrante la catálisis heterogénea. De esta manera, se definieron las etapas tecnológicas para la obtención de los productos principales como objeto del diseño: pretratamiento fisicoquímico, fermentación y producción de etanol, producción de furfural por deshidratación de xilosa, condensación aldólica con producción de octano, síntesis catalítica de butanol a partir de etanol y por último electro oxidación catalítica de etanol para generación de electricidad, como se observa en la **Figura 2-1**. Dentro de este esquema de simulación y diseño, se considera el etanol como molécula plataforma la cual se utiliza alternativamente como fuente de butanol o como portador de hidrógeno en la celda electroquímica de alimentación directa para la generación de electricidad.

En la etapa de pretratamiento la materia prima es secada hasta un contenido de humedad del 10-15% (p / p), posteriormente se realizó la reducción de tamaño y tamizado para obtener partículas de 1 mm. La liberación de los azúcares contenidos en el material se realizó con una solución de ácido sulfúrico al 2% (v / v), temperatura de 122°C y relación de sólido a líquido de 0.1 según lo reportado en Aguilar *et al.* [115]. La solución resultante contiene una fracción sólida compuesta por celulosa y lignina, y una fracción líquida rica en xilosa las cuales se separan por filtración. La fracción sólida se sometió a hidrólisis enzimática para extraer la glucosa contenida en la celulosa. El rendimiento de la hidrólisis fue calculado con base en las condiciones cinéticas reportadas por Philippidis, *et al.* [116][117]. Adicionalmente, como coproducto de la hidrólisis ácida se obtienen moléculas como ácidos, furfural y compuestos fenólicos que pueden inhibir la fermentación. Por lo tanto, se realizó la detoxificación básica con hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) para la degradación de estos compuestos, resultando en una corriente de sulfatos la cual es retiró por filtración.

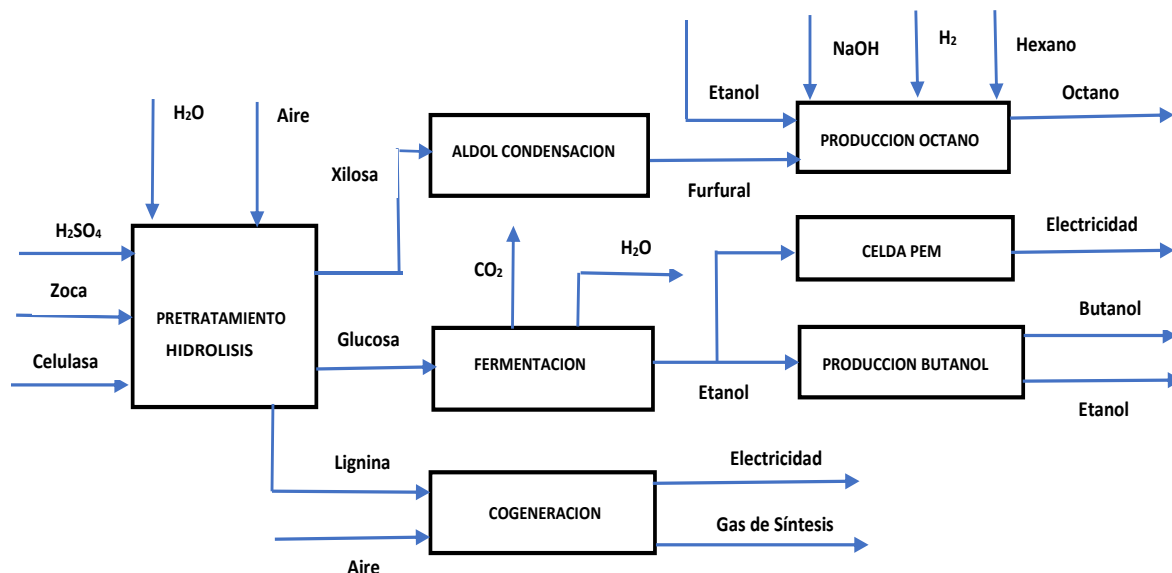
La solución concentrada en glucosa, procedente de la hidrólisis enzimática, fue usada para la fermentación etanólica mediante el microorganismo *Saccharomyces cerevisiae*, previo



a una etapa de esterilización a 121°C. Las condiciones operativas y cinética son las establecidas por Rivera *et al.* (2006) [118]. El caldo de fermentación obtenido contiene 8-10% en peso de etanol y se envió a un proceso de separación que consiste en dos columnas de destilación para aumentar la concentración hasta el punto azeotrópico (96% en peso) y posteriormente a una etapa de deshidratación con tamices moleculares para obtener una pureza del 99% en peso.

La lignina recuperada en la hidrólisis enzimática y posteriormente separada de la hemicelulosa se llevó a un sistema de gasificación a alta presión. El gas de síntesis se empleó para la generación de vapor de media. Tanto el vapor como el gas de síntesis, se utilizaron para generación de electricidad mediante procesos de expansión [119].

Para la producción de furfural se partió de la fracción rica en xilosa la cual se deshidrató por un proceso catalítico con arcillas pilarizadas de aluminio y hafnio dando 86.2% en la conversión [120]. La corriente de xilosa se envió al reactor que opera a las condiciones de 170°C y 10 bar. Aire es alimentado al reactor en la proporción 30:1 para recuperar el furfural a medida que se produce. Con la despresurización de la corriente-producto del reactor se recuperó la fase líquida, para luego ser enviada a un proceso de extracción líquido-líquido utilizando tolueno como solvente en la proporción 1:1 en volumen para recuperar el furfural de la mezcla. Por último, la corriente tolueno-furfural es alimentada a un sistema de destilación donde el furfural se recuperó como producto de fondo [121].

**Figura 2-1.** Esquema general de la biorrefinería bioquímica.

La producción de octano se realizó en las etapas sucesivas de condensación aldólica e hidrogenación simultáneamente con deshidratación/hidrogenación. En el proceso inicial el furfural se mezcló con acetona en la proporción 1:2. Como catalizador se usó NaOH en una concentración de 0,03 mol/L. La reacción se realizó en una solución etanol-agua [122]. En esta etapa se produce el compuesto 4-(2-furyl)-3-buten-2-ano (FAc), el cual es el precursor para la obtención de octano. Se utilizó la cinética y condiciones operativas reportadas por [123]. El precursor FAc es hidrogenado con el mecanismo de la segunda etapa para la obtención de octano a 393 K y 4,5 MPa, se utilizó un catalizador de paladio soportado sobre alúmina. Este catalizador se seleccionó atendiendo al bajo costo de la fase activa y el rendimiento experimental hacia octano [123], la alta selectividad que presenta hacia la formación de coproductos de valor agregado, al bajo impacto ambiental y debido a una separación relativa favorable [124]. Finalmente, el octano es separado por destilación.

El etanol procedente de la fermentación de la glucosa se empleó para producir butanol mediante el mecanismo de Guelbert [125]. El proceso catalítico ocurre en fase de vapor a presión atmosférica y temperatura entre 350-400°C. Se utilizó hidroxiapatita como catalizador en una relación Ca/P de 1,64. El producto es una mezcla de varios alcoholes;

butanol, hexanol, 2-etil-butanol y hexano. Las condiciones y cinética heterogénea están reportadas en [126]. En la selección del catalizador se tuvo en cuenta, el bajo costo de los precursores para la síntesis, la condición del proceso a presión atmosférica y en fase gaseosa, la alta selectividad que presenta hacia la formación de coproductos de valor agregado, el bajo impacto ambiental y una separación relativa favorable.

La corriente de etanol, alternativamente se utilizó como fuente de hidrógeno en celdas de combustible de alimentación directa de etanol con membrana polimérica (PEM) para la generación de energía eléctrica, aprovechando la alta eficiencia electrocatalítica que posee este dispositivo para la conversión de la energía química en energía eléctrica directamente. Durante la electro-oxidación del etanol, la cual ocurre a temperatura ambiente y presión atmosférica, se alcanzó una eficiencia global de 45%.

## 2.4.2 Línea termoquímica

La transformación de la carga compuesta por pino patula con un flujo de 5 toneladas/h hasta los productos finales, comprende las etapas de secado y reducción de tamaño, gasificación de la materia prima, limpieza y acondicionamiento del gas de síntesis (reformado de hidrocarburos, ajuste de la relación  $H_2/CO$ ), proceso de Fischer Tropsch y separación de la mezcla de reacción en los productos finales (**Figura 2-2**).

En la etapa de pretratamiento, el secado de la materia prima se llevó hasta un contenido de humedad del 10 – 15 % en peso y luego en un molino de cuchillas se alcanzaron tamaños de partícula alrededor de 1 – 2 cm.

La gasificación se realizó a presión atmosférica y se simuló de acuerdo al procedimiento referenciado en [127], el cual comprende inicialmente la descomposición por pirólisis de la materia prima en carbón, hidrógeno, oxígeno y ceniza. Se utiliza un reactor de rendimiento, definiendo previamente los rendimientos de cada especie de acuerdo con el análisis elemental y próximo. Los productos procedentes del proceso de volatilización son llevados al reactor Gibbs de equilibrio el cual simuló las zonas de oxidación y reducción del gasificador.

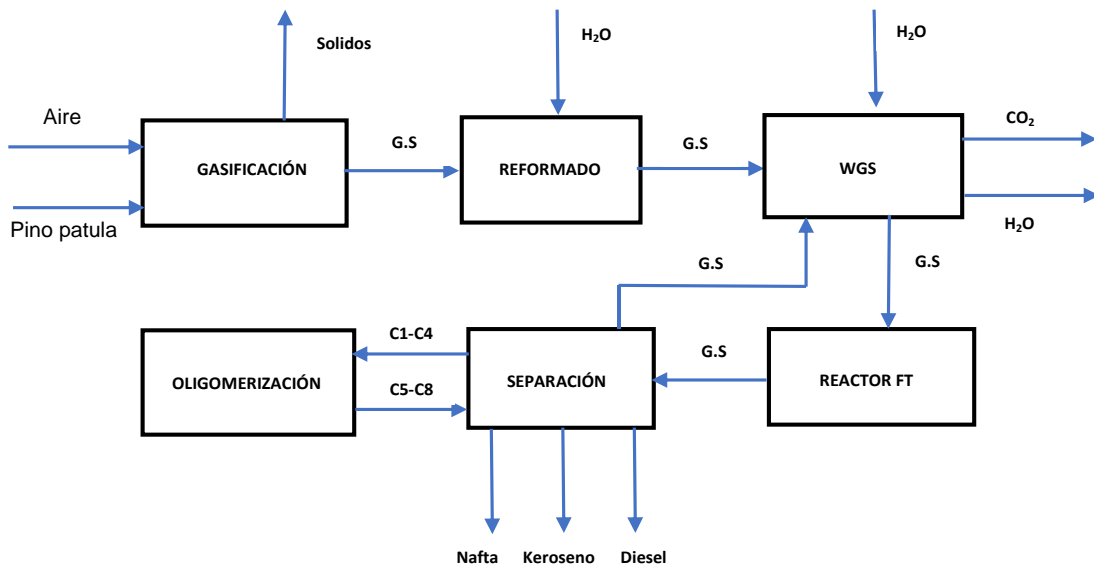
El gas de síntesis de la etapa anterior es enviado a la sección de purificación y acondicionamiento, requerido en el proceso de Fischer Tropsch. Luego se hace la transformación a hidrocarburos líquidos para lo cual se seleccionó la tecnología de Fischer Tropsch y finalmente se realizó la separación de las fracciones de hidrocarburos líquidos.

Inicialmente se utilizó un separador de sólidos, ciclón, para retirar el carbonizado remanente de la gasificación y las cenizas de la mezcla de gases. El gas de síntesis libre de material sólido y compuestos de azufre o nitrógeno se llevó al proceso de reformado catalítico con vapor de agua el cual convierte el metano y alquitrán (tolueno) generados en la gasificación más los hidrocarburos ligeros provenientes del gas de cola de la columna fraccionadora de los productos finales de la refinería, en una mezcla de  $H_2$ ,  $CO_2$ , y  $CO$ . Se emplea Ni/alúmina como catalizador en un reactor estequiométrico a 2 atmósferas y  $925^\circ C$  [128].

En la etapa siguiente el gas síntesis se ingresó al proceso de ajuste de gas de agua (WGS) con el propósito de aumentar la relación de alimentación  $H_2/CO$  a un valor igual o mayor de 2. El proceso se realizó en un reactor de flujo pistón pseudo-homogéneo de lecho empacado con catalizador basado en Fe, a baja temperatura y cinética de LHHW (anexo). La temperatura pasa de  $325^\circ C$  a la entrada a  $392.6^\circ C$  a la salida mientras la presión disminuye de 2 atm a 1.51 atm [129]. Posteriormente se realizó el acondicionamiento de la mezcla retirando agua por condensación, seguido de aumento de presión, absorción de  $CO_2$  y aumento de temperatura. El gas de síntesis se procesó en un reactor estequiométrico a  $340^\circ C$  y 20 bar utilizando el parámetro de probabilidad de crecimiento de cadena  $\alpha = 0.79$  de la relación de probabilidad de crecimiento de polímeros hidrocarbonados, Anderson-Schultz-Flory (ASF) [130]. La mezcla producto de la reacción FT se pasó a un separador flash del cual se obtiene la fracción ligera conformada por el gas de síntesis sin reaccionar y los hidrocarburos de  $C_1-C_4$ . Esta corriente se llevó a un sistema de membrana y PSA del cual se recuperó el gas de síntesis el cual es recirculado al proceso WGS. La corriente final de hidrocarburos obtenido del separador instantáneo se envió a la columna de fraccionamiento de múltiples productos en la cual se separaron los cortes de nafta, keroseno y diésel y la corriente superior conformada principalmente por los componentes  $C_1-C_4$ . Esta última fracción se acondiciona en presión y temperatura y se lleva al reactor catalítico de oligomerización donde se obtienen mezclas de oligómeros en el rango de gasolina preferentemente 2,2,4 trimetilpentano. Los rendimientos obtenidos fueron: de  $C_3H_6$  a isopentano 8.45% y 43.2% a isooctano; 62,34% de  $C_4H_8$  a isooctano.

Por último, la corriente producto del proceso de oligomerización se mezcló con las fracciones de gasolina obtenidas en la columna de fraccionamiento.

**Figura 2-2.** Esquema general de la biorefinería termoquímica.



### 2.4.3 Evaluación económica

Los balances de materia y energía, resultado de la simulación de cada biorrefinería sirven de base para estimar los costos de capital y los costos operativos usando el Software Aspen Economic Analyzer 9.0. Para esto es necesario ingresar como especificación parámetros ajustados a las condiciones de la economía de Colombia entre ellos, costo de materias primas y productos, tasa de interés anual, vida económica del proyecto, método de depreciación, costo de utilidades. Esto permite calcular el costo de producción y realizar el análisis financiero con base en el valor presente neto (VPN). En la **Tabla 2-1** se muestran los precios de materia prima, reactantes y utilidades para la biorefinería bioquímica.

**Tabla 2-1.** Precios de materias primas, productos y utilidades de biorrefinería bioquímica.

<b>Componente</b>	<b>Precio</b>	<b>Unidades</b>	<b>Referencia</b>
Zoca de café	0.01	USD/Kg	[131]
Ácido sulfúrico	0.1	USD/Kg	[132]
Hidróxido de calcio	0.05	USD/KG	[132]
Acetona	0.44	USD/Lb	[133]
Hexano	1.55	USD/Gal	[133]
Hidrógeno	4.47	USD/Kg	[134]
Butanol	0.65	USD/Lb	[134]
Etanol	0.995	USD/Kg	[135]
Octano	1.27	USD/gal	[136]
Electricidad	0.1	USD/kWh	[137]
Vapor de baja calidad	1.57	USD/Kg	[137]
Vapor de alta calidad	8.18	USD/Kg	[137]
Vapor de alta Calidad	9.86	USD/Kg	[137]
Agua	1.25	USD/m <sup>3</sup>	[137]

## 3. Resultados experimentales y análisis

### 3.1 Caracterización fisicoquímica

La producción de energía a partir de biomasa lignocelulósica constituye una alternativa potencialmente aprovechable atendiendo a su condición de disponibilidad y a sus características fisicoquímicas entre ellas, su análisis composicional y sus propiedades caloríficas representadas en su entalpía o poder calorífico superior

#### 3.1.1 Materias primas

En la **Tabla 3-1**, se presentan los resultados de la caracterización fisicoquímica de las materias primas pino patula y zoca de café.

**Tabla 3-1.** Caracterización fisicoquímica de las materias primas.

	<b>Pino patula</b>	<b>Zoca de café</b>
Humedad (% peso)	9.21	8.7
	<b>Composición química (% base seca)</b>	
Celulosa	44.78	40.39
Hemicelulosa	23.75	34.01
Lignina	20.22	10.13
Extractivos	11.0	14.13
Ceniza	0.25	1.27
	<b>Análisis próximo (% en base seca)</b>	
Materia Volátil	82.14	82.15
Carbón fijo	17.64	16.78
Ceniza	0.23	1.07

	<b>Análisis elemental (% en base seca)</b>	
Carbón	49.78	48.21
Hidrógeno	6.03	5.61
Oxígeno	44.19	45.81
Entalpía superior (MJ/Kg)	18.48	18.25

Se evidencia a partir de los resultados de caracterización que tanto el pino patula como la zoca poseen altos contenidos de holocelulosa (celulosa + hemicelulosa), 58.63% y 74.4% en base seca respectivamente, que hace de estas materias primas una fuente valorizable para la obtención de biomoléculas, energía o biocombustibles. Adicionalmente, el alto contenido energético de cada residuo, representado por su respectivo poder calorífico es un indicativo de su característica como combustibles en procesos de combustión o de gasificación para sistemas de cogeneración.

### 3.1.2 Hidrólisis ácida

La hidrólisis ácida se evaluó experimentalmente para dos condiciones de reacción, en concentración de ácido sulfúrico y el tiempo de reacción, los resultados indican que no hay un efecto significativo sobre el rendimiento de furfural y xilosa. En la **Tabla 3-2**, se presentan los resultados obtenidos y las condiciones utilizadas durante el procedimiento experimental de hidrólisis ácida a 115°C de la Zoca. Los resultados obtenidos para la producción de etanol y furfural a partir de zoca se presentan en la **Tabla 3-3**.

**Tabla 3-2.** Resultados de la hidrólisis ácida de la zoca de café a 115°C.

<b>Condición</b>	<b>Tiempo de reacción(h)</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (% v/v)</b>	<b>Glucosa (g/L)</b>	<b>Xilosa (g/L)</b>	<b>Furfural (g/L)</b>	<b>HMF (g/L)</b>
1	5	2	2.89	19.41	0.92	0.07
2	0.5	10	3.07	19.58	0.86	0.05



**Tabla 3-3.** Resultados de hidrólisis enzimática, fermentación etanólica, deshidratación y Aldo condensación a partir de zoca de café.

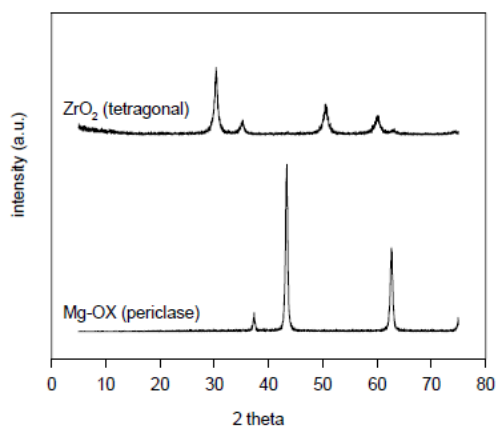
Condición	Hidrólisis enzimática Azúcares reductores(g/L)	Fermentación etanol (g etanol/g sustrato)	Reacción deshidratación furfural (g furfural/g xilosa)	
1	9.66	0.25	2.16	0.063
2	8.83	0.19	2.17	0.067
		Condensación aldólica		
	Furfural(g/L)		Conversión	
1	0.074		0.96	

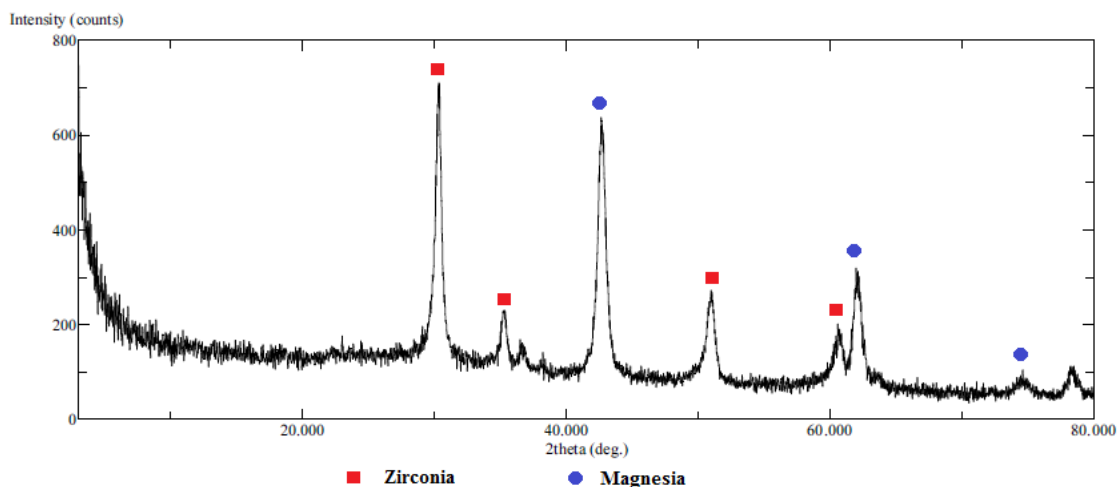
## 3.2 Caracterización de catalizadores

### 3.2.1 Difractograma de rayos x catalizador de Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub>

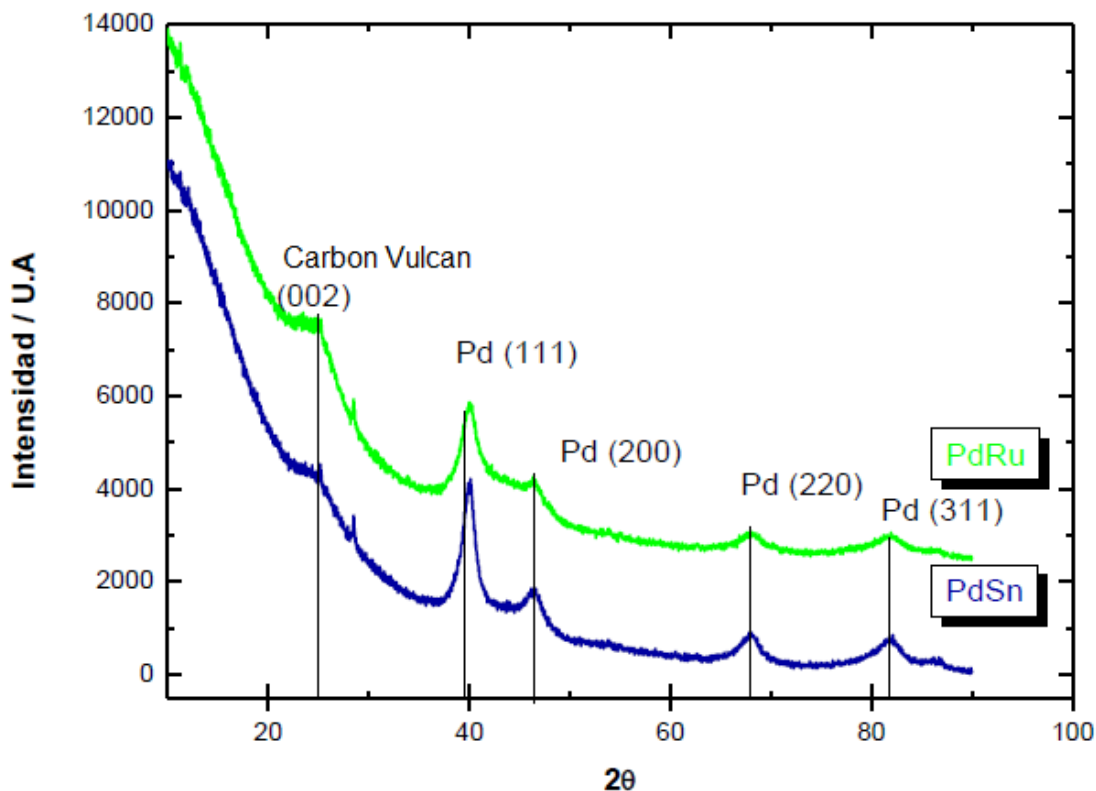
En la **Figura 3-1**. Muestra los patrones de difracción para Mg-OX y para ZrO<sub>2</sub>. La **Figura 3-2**, presenta el Difractograma para el catalizador de MgO-ZrO<sub>2</sub> y se pueden identificar y comparar los picos correspondientes de MgO y ZrO<sub>2</sub> en la mezcla analizada con el difractograma patrón.

**Figura 3-1.** Difractograma patrón para Mg-OX y ZrO<sub>2</sub>.



**Figura 3-2.** Difractograma para el catalizador MgO-ZrO<sub>2</sub>.

En la **Figura 3-3**, se muestran los difractogramas de los catalizadores bimetálicos de Pd-Sn/C y Pd-Ru/C, cada uno con sus respectivos índices de Miller correspondientes a una estructura cubica centrada en las caras (FCC). La forma de los picos demuestra que los depósitos obtenidos en el carbón son nanoestructuras y que la combinación de paladio con un segundo metal generó que la estructura FCC original se viera modificada; esto se hace evidente en el desplazamiento que tienen algunos de los ángulos de difracción. Se observan que en todos los difractogramas se hace presente un pico en  $2\theta=24$ , este es un ángulo de difracción característico del carbón vulcan. Se identificaron los demás picos alrededor de los ángulos 40, 47 y 68 que son ángulos de difracción de paladio. Existen diferencias entre el ancho y la intensidad de los picos, lo que indica que se presentaron diferencias en el tamaño de los cristales.

**Figura 3-3.** Difractogramas para los catalizadores Pd-Sn/C y Pd-Ru/C [111]

A partir de estos resultados se determinaron los parámetros de red correspondientes a cada catalizador. Los resultados aparecen en la **Tabla 3-4**, donde se encuentran también los resultados de tamaño de cristal, los cuales fueron calculados con la ecuación de Scherrer, los cristales fueron de tamaño nano y como se esperaba por los anchos de los picos, los catalizadores basados en platino fueron más pequeños que los de paladio. Al comparar los parámetros de red obtenidos con el de paladio (3,89 Å) puro, se encuentra que efectivamente hubo modificaciones en el tamaño de la celda unitaria, lo cual es atribuido a que hay otro elemento (Sn o Ru) que hace que la celda se contraiga o se expanda de acuerdo con la diferencia de radio atómico que haya con el metal sustituto[111].

**Tabla 3-4.** Parámetros de red de cada catalizador con una estructura FCC.

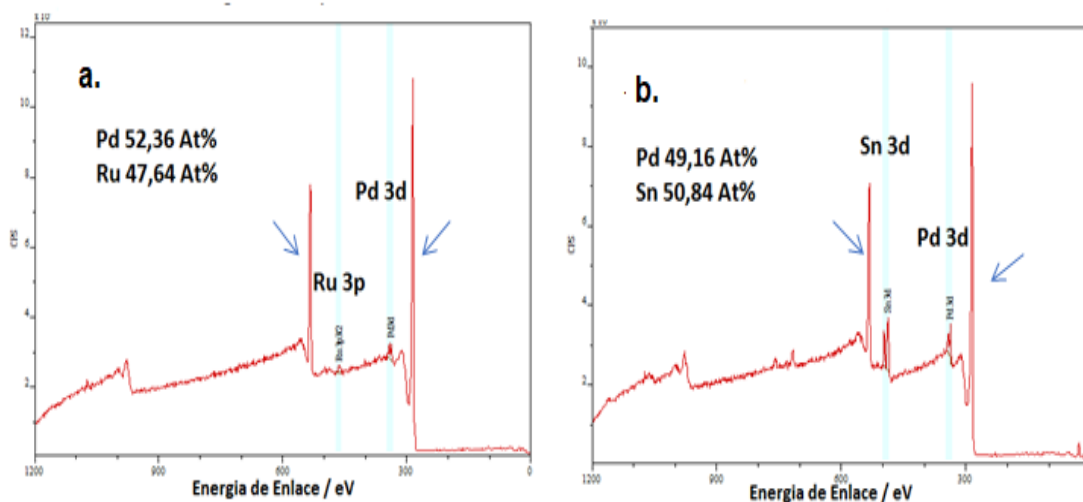
Catalizador	Parámetro de red (Å)	Tamaño de cristal (nm)
Pd-Ru/C	3.8742	4.77

Pd-Sn/C	3.9268	5.93
---------	--------	------

### 3.2.2 Análisis XPS de los catalizadores Pd-Ru/C y Pd-Sn/C

El análisis mediante XPS proporciona información sobre las características superficiales de los catalizadores. La superficie de los catalizadores fue caracterizada mediante XPS. De acuerdo con el análisis *survey* se puede concluir que la superficie está compuesta por los metales deseados y ninguno de los precursores quedó en la superficie (**Figura 3-4**).

**Figura 3-4.** Espectros XPS de catalizadores Pd-Sn/C y Pd-Ru/C[111].

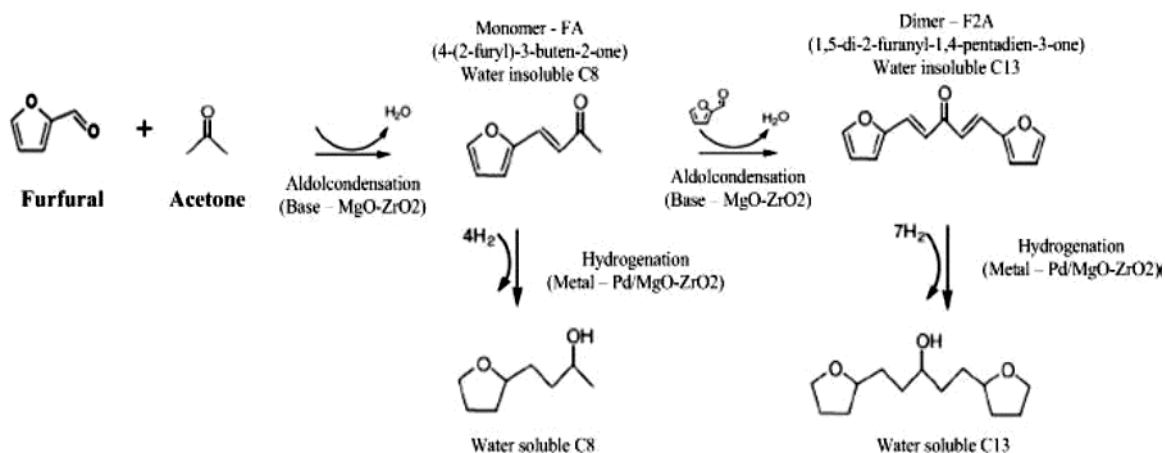


### 3.2.3 Análisis XPS de catalizador de condensación aldólica e hidrogenación

Las reacciones de Aldol condensación e hidrogenación, para producir los precursores de alcanos C8 a C15 se realizan usando el catalizador bifuncional Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub> el cual presenta una alta actividad y selectividad, así como una buena reciclabilidad y estabilidad térmica [71], [108]. Durante el primer paso del mecanismo, aldol condensación de los

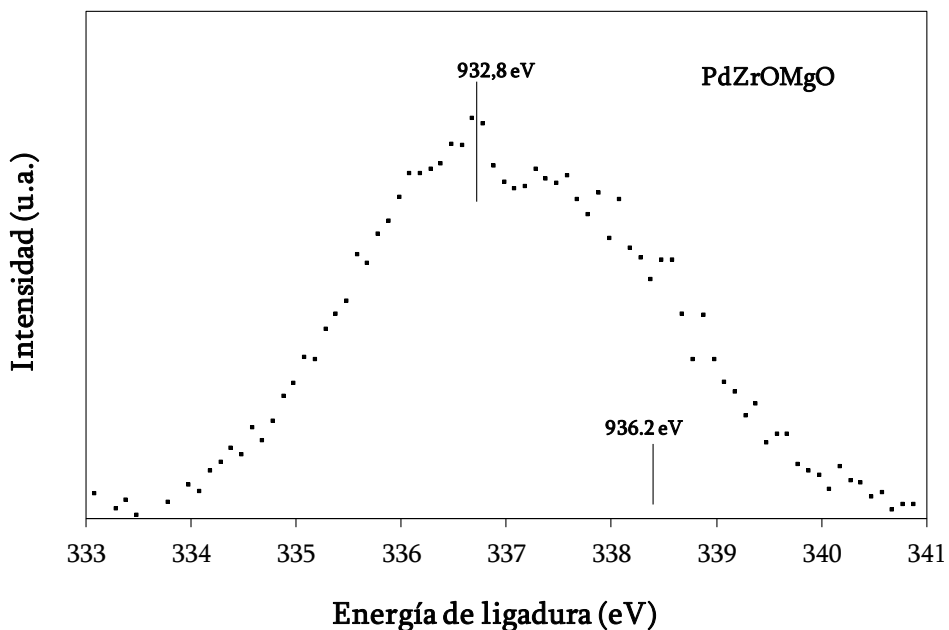
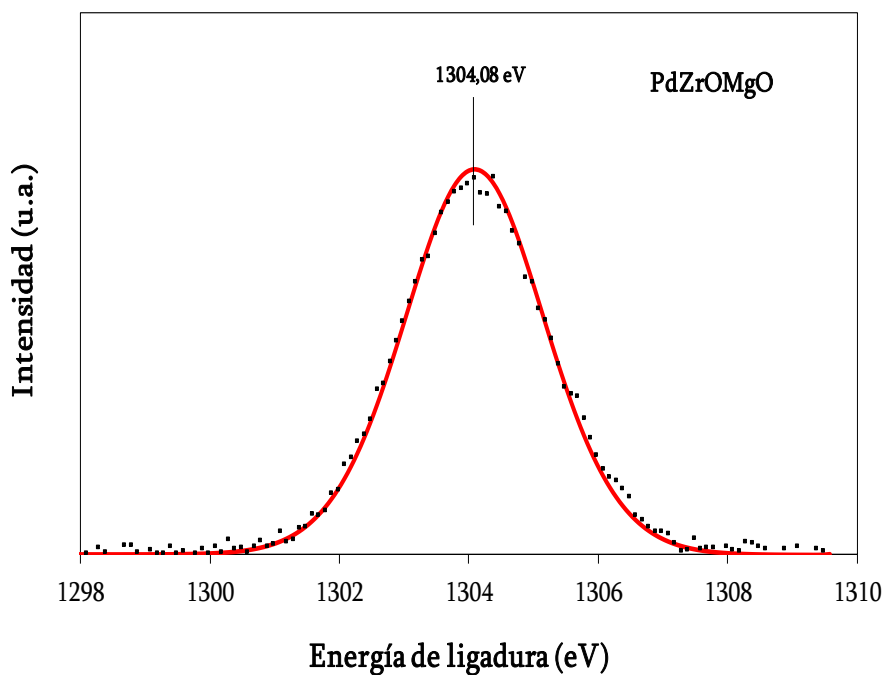
productos (FA, F2A), el catalizador actúa con su función básica,  $\text{MgO-ZrO}_2$ , mientras en la última etapa la actividad de la hidrogenación es realizada por la fase metálica de paladio **Figura 3-5**.

**Figura 3-5.** Mecanismo de condensación aldólica e hidrogenación para producir los precursores de alcanos [71] [108].



La superficie del catalizador de  $\text{Pd/MgO-ZrO}_2$  fue caracterizada mediante XPS siguiendo la banda correspondiente a la transición a cada metal presente en el catalizador ( $\text{Pd } 3d^{5/2}$ ,  $\text{Mg } 1s$ ).

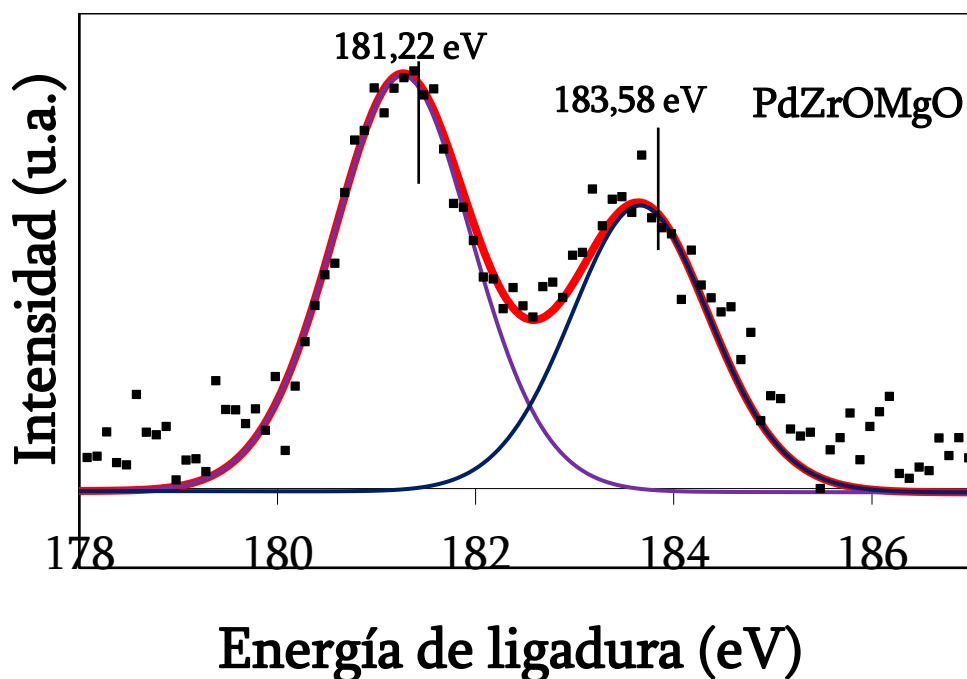
Para el Pd se encuentra que las especies de paladio reducidas, tales como paladio reducido  $\text{Pd}^0$ , aparecen generalmente a valores menores de 338 [138], y especies con una mayor número de oxidación aparece usualmente a energías de ligadura mayores de 338 eV. Por lo tanto, dado el comportamiento observado en la **Figura 3-6** se puede concluir que las especies superficiales se encuentran en estado reducido o tienen una interacción muy fuerte con el soporte. Con referencia a las especies de magnesio presentes en el catalizador de acuerdo con la banda principal presentada por la transición 1s (**Figura 3-7**) se puede concluir que el estado de oxidación es +1, por lo tanto, el magnesio se encuentra como  $\text{MgO}$  [139].

**Figura 3-6.** Espectro XPS catalizador de Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub>.**Figura 3-7.** Espectro XPS de catalizador de Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub>.

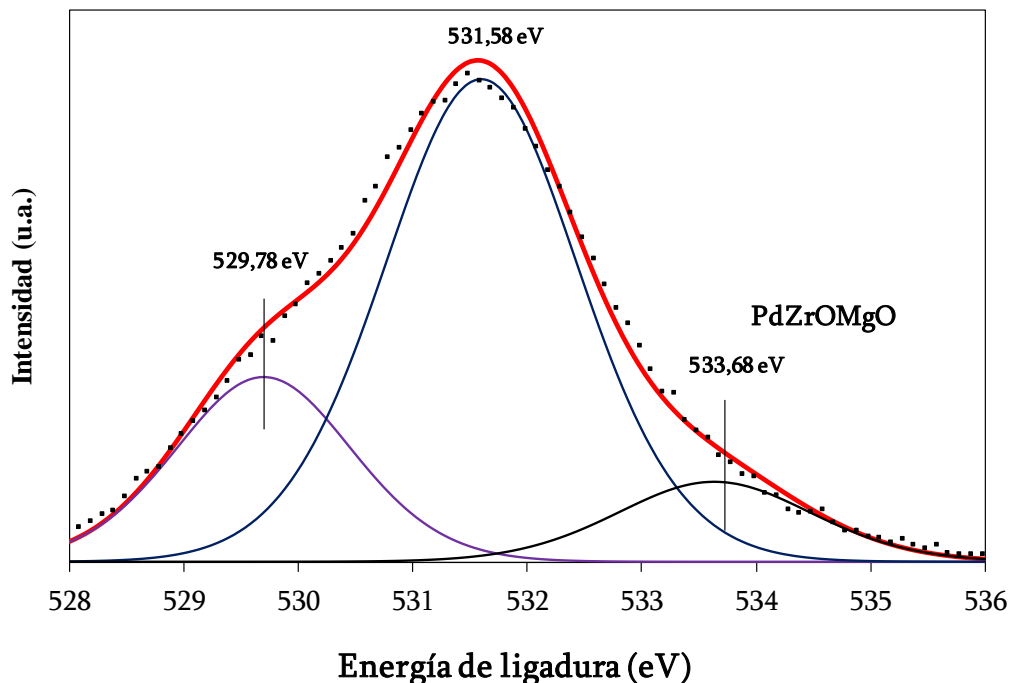
La forma de la banda de la transición electrónica Zr 3d sugiere diferencias en la cantidad de especies de Zr presentes en cada catalizador. Las bandas pueden ser deconvolucionadas en dos contribuciones principales con máximos a 181,22 eV y 183.58

eV (**Figura 3-8**). Las especies de zirconio reducidas aparecen generalmente a valores menores de 181.20 eV [140], y el  $ZrO_2$  aparece comúnmente a energías de ligadura mayores de 182.30 [141] eV. Como tendencia general, las contribuciones que aparecen a menor energía de ligadura pueden atribuirse a especies reducidas o más fácilmente reducibles, mientras que las que aparece a mayor energía de ligadura, corresponden a las especies más oxidadas (o más difícilmente reducibles). Para analizar estas diferencias con más detalle se cuantificó el área bajo los diferentes picos y se calcularon los porcentajes en función del área total del perfil de transición Zr 3d. El catalizador presenta una proporción más alta de especies de Zr reducidas, con el 59% de Zr con energía de ligadura a 181.22 eV y 41 % con energía de ligadura a 182.30 eV, que corresponde a especies de Zr más oxidadas.

**Figura 3-8.** Espectro XPS de catalizador de Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub>.



La **Figura 3-9**, muestra los espectros de la transición electrónica O 1s para las muestras analizadas. La banda con una energía más baja (alrededor 529,78 eV) es atribuida al oxígeno de la red o de los óxidos, una segunda banda con una energía mayor, a vacantes de oxígeno en la red cristalina relacionadas con iones altamente polarizados en la superficie (e interfases) de nanocristales con una inusual baja coordinación [142].

**Figura 3-9.** Espectro XPS de catalizador de Pd/MgO-ZrO<sub>2</sub>.

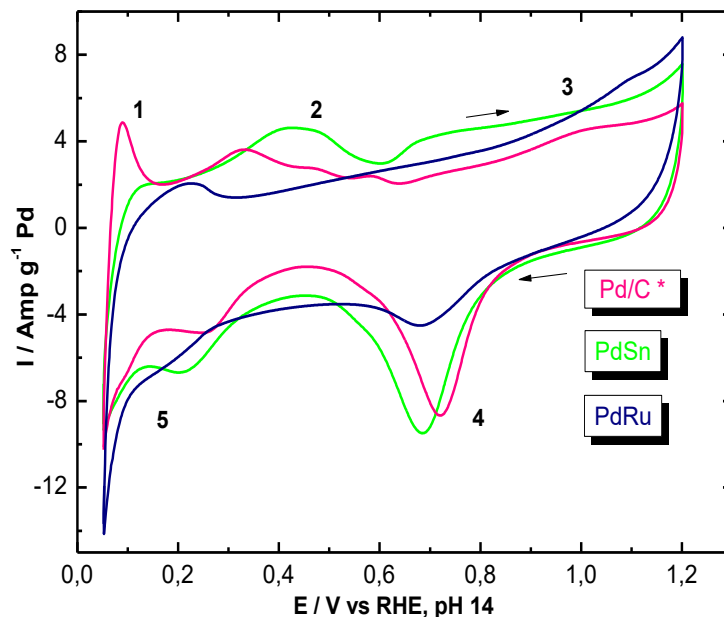
### 3.3 Caracterización electroquímica

#### 3.3.1 Voltametría Cíclica en NaOH

Se realizó la voltametría cíclica para cada una de las muestras en solución de NaOH 1M para determinar el área electroquímica activa. los resultados son mostrados en la **Figura 3-10**, en ella se compara el comportamiento de los catalizadores sintetizados con el catalizador de Pd/C comercial (E-Tek) de referencia que contiene un 40w% de paladio. Se observa la existencia de diferencias en los potenciales donde debe aparecer el pico anódico reverso (2), esto es causado por la presencia de un segundo metal generando ausencia o debilidad en algunos picos característicos de Pd/C en la región del barrido catódico (1 y 2). Esta diferencia es más evidente cuando el metal acompañante es rutenio, ya que los catalizadores que tienen este metal tienen zonas de doble capa más anchas debido a la susceptibilidad de envenenamiento que tiene el rutenio cuando llega a potenciales de más de 1V [143].



**Figura 3-10.** Voltametría cíclica para catalizadores PdRu/C y PdSn/C en solución de NaOH 1M[111].



Usando las voltametrías anteriores se calculó el área electroquímicamente activa, la cual corresponde al área efectiva para la reacción [143]. Debido a que los metales acompañantes como Ru y Sn no son activos para la electro oxidación, se calculó solo teniendo en cuenta la presencia de paladio. A continuación, en la **Tabla 3-5a** 3-5 se muestran las áreas electroquímicamente activas (AEA) de los catalizadores sintetizados, revisando lo que dicen algunos autores el área depende mucho del método de síntesis, la carga metálica y de la relación atómica de los metales.

**Tabla 3-5.** Áreas electroquímicamente activas determinadas con VC en NaOH 1M[111].

Combinación	Carga metálica	AEA (m <sup>2</sup> /g)
Pd/C*	40 w%	33.95
Pd-Ru/C	30 w%	15.67
Pd-Sn/C	30 w%	48.76

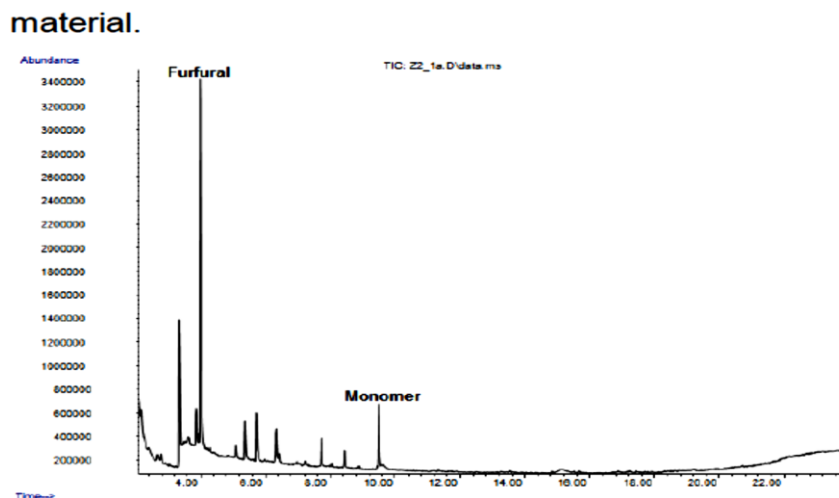
\*Catalizador comercial de E-Tek

Se observa que el mejor catalizador fue Pd-Sn/C con un área efectiva un poco superior a la del catalizador Pd/C comercial y adicionalmente su contenido de Pd es menor que el de referencia (30%) utilizando un segundo metal Sn el cual es mucho más económico

### 3.4 Caracterización del precursor de alcano

La figura 3-11, muestra la determinación del monómero (4-(2-furyl)-3-buten-2-one) como producto de la reacción de Aldol condensación para las condiciones de operación 1 en la hidrólisis ácida. En este caso el desempeño catalítico fue evaluado por la desaparición de furfural y la presencia del monómero en los productos, a pesar de que no fue posible determinar la cantidad producida durante 24 horas a 120°C en el reactor discontinuo

Figura 3-11. Determinación de furfural y monómero precursor de alcano[98].



## 4. Resultados de simulación y análisis

En este capítulo se analizan los resultados de la simulación obtenidos en la producción de (las moléculas plataforma), etanol, furfural, gas de síntesis y los productos químicos y energéticos derivados de cada una de ellas en las biorefinerías planteadas en la metodología. En la línea bioquímica alimentada con tallos de la zoca de café se consideran el etanol y furfural como moléculas plataforma que dan origen a productos finales, butanol y energía electroquímica por parte del etanol y octano a partir de furfural. En la línea termoquímica con pino patula como materia prima, el gas de síntesis se transforma catalíticamente en productos finales de Gasolina, Queroseno y Diesel.

Adicionalmente se realizó la evaluación tecno económica de dos estructuras de la línea bioquímica, la primera para la producción de etanol y furfural y la segunda con etanol y octano como productos, utilizando zoca de café como materia prima. En cada estructura se integró la tecnología de cogeneración de ciclo combinado (BIGCC) para la generación de vapor de baja el cual se utiliza para suplir las necesidades de calentamiento en el proceso. Los resultados anteriores son comparados con los obtenidos cuando en las estructuras anteriores no se incluye el sistema de cogeneración.

En la línea termoquímica, se realizó la gasificación experimental de las materias primas zoca de café y pino patula utilizando para ello el gasificador de flujo descendente modelo (GEK Gasifier 10 kWh), ubicado en el Instituto de Biotecnología y Agroindustria (IBA) de la Universidad Nacional de Colombia, sede Manizales. Se partió de la caracterización experimental de las materias primas, análisis próximo, análisis elemental y contenido energético superior. Los datos experimentales obtenidos en la gasificación fueron

utilizados para el modelamiento y simulación mediante el simulador Aspen Plus v9.0. Los resultados del balance de materia y energía de la simulación se utilizaron para la evaluación económica de cada caso de gasificación con el módulo Aspen Process Economic Analyzer v9.0. El Potencial de Impacto Ambiental en PEI/Kg de producto se realizó con el algoritmo WAR considerando 8 categorías de impacto. Por último, se realizó un análisis energético de la gasificación experimental y su comparación con los resultados de la simulación en términos de la conversión de la energía contenida en la biomasa.

## 4.1 Descripción de estructuras

### 4.1.1 Estructura bioquímica

En la etapa de pretratamiento la materia prima es secada hasta un contenido de humedad del 10-15% (p/p), posteriormente se realizó la reducción de tamaño y tamizado para obtener partículas de 1 mm. La liberación de los azúcares contenidos en el material se realizó con una solución de ácido sulfúrico al 2% (v / v), temperatura de 122°C y relación de sólido a líquido de 0.1(5), según lo reportado en Aguilar et al. [115]. La solución resultante contiene una fracción sólida compuesta por celulosa y lignina, y una fracción líquida rica en xilosa las cuales se separan por filtración. La fracción sólida se sometió a hidrólisis enzimática (10) para extraer la glucosa contenida en la celulosa. El rendimiento de la hidrólisis fue calculado con base en las condiciones cinéticas reportadas por Philippidis, et al. [116][117]. Adicionalmente, como coproducto de la hidrólisis ácida se obtienen moléculas como ácidos, furfural y compuestos fenólicos que pueden inhibir la fermentación. Por lo tanto, se realizó la detoxificación básica con hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) para la degradación de estos compuestos, resultando en una corriente de sulfatos la cual es retiró por filtración.

La solución concentrada en glucosa, procedente de la hidrólisis enzimática, fue usada para la fermentación etanólica mediante el microorganismo *Saccharomyces cerevisiae*, previo a una etapa de esterilización a 121°C (14). Las condiciones operativas y cinética son las

establecidas por Rivera *et al.* (2006) [118]. El caldo de fermentación obtenido contiene 8-10% en peso de etanol y se envió a un proceso de separación que consiste en dos columnas de destilación para aumentar la concentración hasta el punto azeotrópico (96% en peso) y posteriormente a una etapa de deshidratación con tamices moleculares para obtener una pureza del 99% en peso. La estructura del diagrama de flujo de proceso de la biorefinería bioquímica se presenta en la figura 4.1.

La lignina recuperada en la hidrólisis enzimática y posteriormente separada de la hemicelulosa se llevó a un sistema de gasificación a alta presión. El gas de síntesis se empleó para la generación de vapor de media. Tanto el vapor como el gas de síntesis, se utilizaron para generación de electricidad mediante procesos de expansión [119].

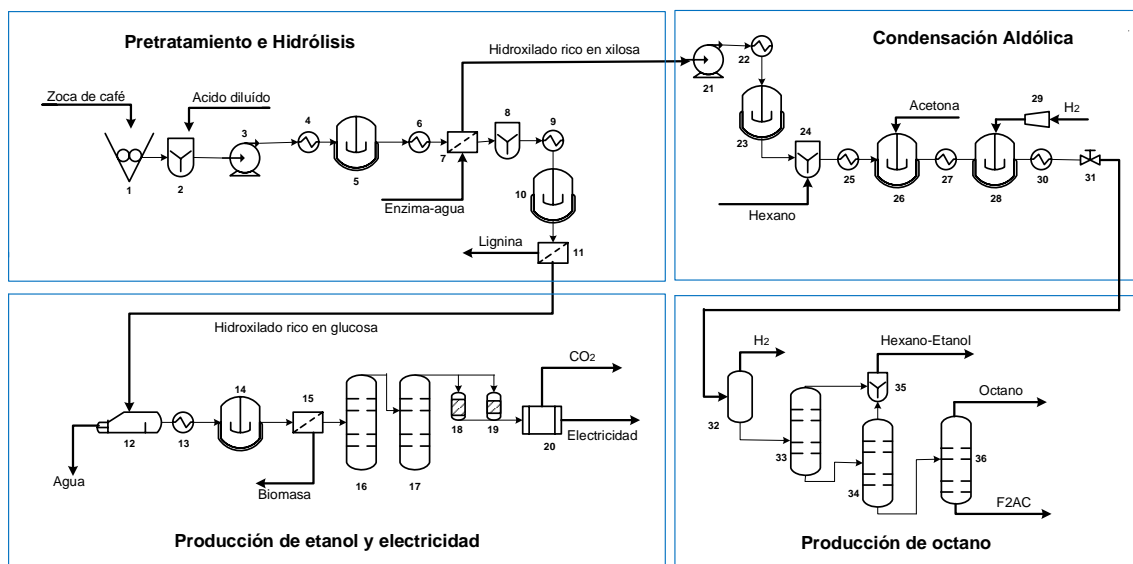
Para la producción de furfural se partió de la fracción rica en xilosa la cual se deshidrató por un proceso catalítico con arcillas pilarizadas de aluminio y hafnio dando 86.2% en la conversión [120]. La corriente de xilosa se envió al reactor (23) que opera a las condiciones de 170°C y 10 bar.

La producción de octano se realizó en las etapas sucesivas de aldol-condensación (26) e hidrogenación simultáneamente con deshidratación/hidrogenación (28). En el proceso inicial el furfural procedente del reactor de deshidratación se mezcló con hexano y posteriormente con acetona en la proporción 1:2. Como catalizador se usó NaOH en una concentración de 0,03 mol/L. La reacción se realizó en una solución etanol-agua [122]. En esta etapa se produce el compuesto 4-(2-furyl)-3-buten-2-ano (FAc), el cual es el precursor para la obtención de octano. Se utilizó la cinética y condiciones operativas reportadas por [123]. El precursor FAc es hidrogenado con el mecanismo de la segunda etapa para la obtención de octano a 393 K y 4,5 MPa, se utilizó un reactor CSTR (26) y un catalizador de paladio soportado sobre alúmina. Este catalizador se seleccionó atendiendo al bajo costo de la fase activa y el rendimiento experimental hacia octano [123], la alta selectividad que presenta hacia la formación de coproductos de valor agregado, al bajo impacto

ambiental y debido a una separación relativa favorable [124]. Finalmente, el octano es separado por destilación con una pureza de 86.9%.

La corriente de etanol se utilizó como fuente de hidrógeno en celdas de combustible de alimentación directa de etanol con membrana polimérica (PEM) para la generación de energía eléctrica (20), aprovechando la alta eficiencia electrocatalítica que posee este dispositivo para la conversión de la energía química en energía eléctrica directamente. Durante la electro-oxidación del etanol, la cual ocurre a temperatura ambiente y presión atmosférica, se alcanzó una eficiencia global de 45%.

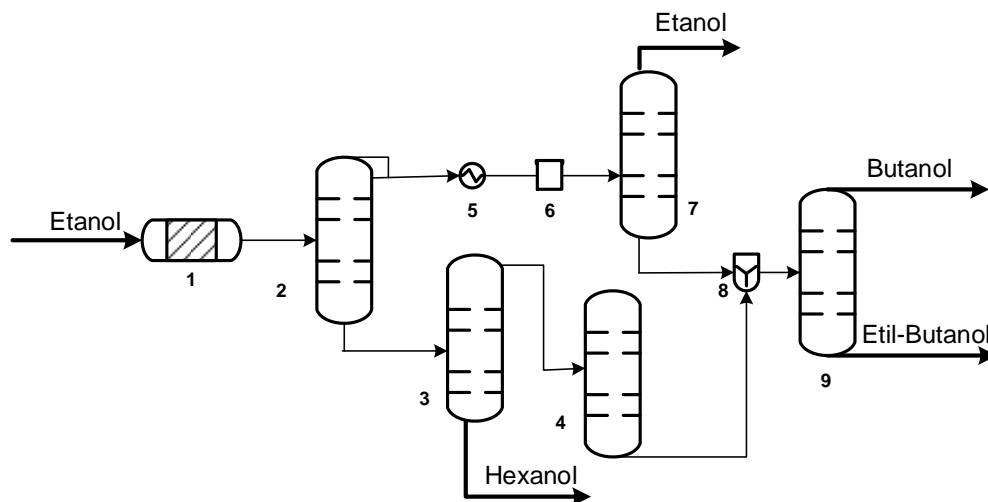
**Figura 4.1.** Diagrama de flujo de proceso de la biorefinería bioquímica



El etanol procedente de la fermentación de la glucosa se empleó alternativamente para producir butanol mediante el mecanismo de Guerbet [125]. El proceso catalítico ocurre en fase de vapor a presión atmosférica y temperatura entre 350-400°C (1). Se utilizó hidroxapatita como catalizador en una relación Ca/P de 1,64. La figura 4.2 presenta la estructura del proceso de obtención de butanol a partir de etanol. El producto es una mezcla de varios alcoholes; butanol, hexanol, 2-etil-butanol y hexano. Las condiciones y cinética heterogénea están reportadas en [126]. En la selección del catalizador se tuvo en

cuenta, el bajo costo de los precursores para la síntesis, la condición del proceso a presión atmosférica y en fase gas, la alta selectividad que presenta hacia la formación de coproductos de valor agregado, el bajo impacto ambiental y una separación relativa favorable.

**Figura 4.2.** Diagrama de proceso de obtención de butanol a partir de etanol



#### 4.1.2 Estructura termoquímica

En la etapa de pretratamiento, el secado de la materia prima se llevó hasta un contenido de humedad del 10 – 15 % en peso y luego en un molino de cuchillas se alcanzaron tamaños de partícula alrededor de 1 – 2 cm.

La gasificación se realizó a presión atmosférica y se simuló de acuerdo al procedimiento referenciado en [127], el cual comprende inicialmente la descomposición por pirólisis de la materia prima en carbón, hidrógeno, oxígeno y ceniza (2). Se utiliza un reactor de

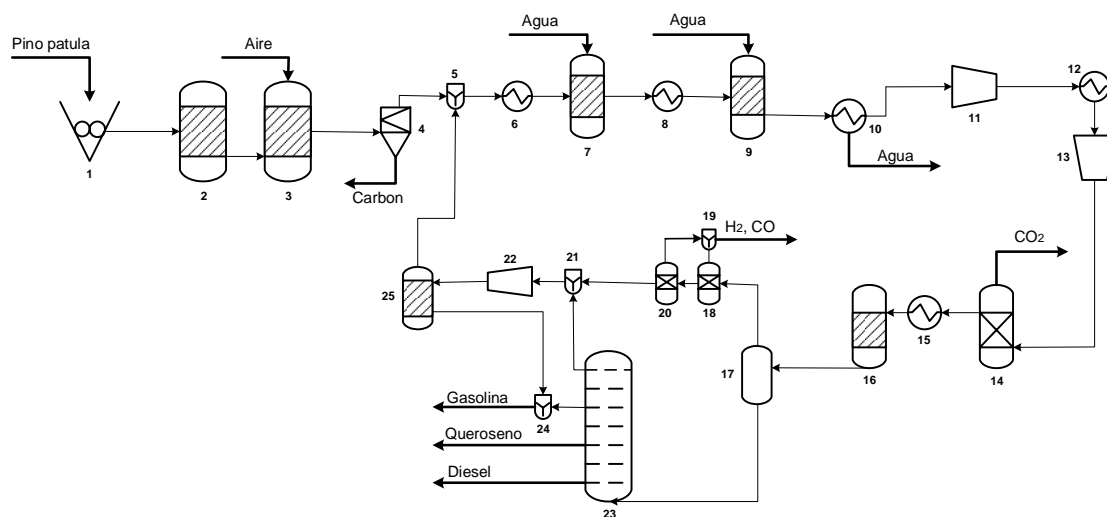
rendimiento, definiendo previamente los rendimientos de cada especie de acuerdo con el análisis elemental y próximo. Los productos procedentes del proceso de volatilización son llevados al reactor Gibbs de equilibrio (3) el cual simuló las zonas de oxidación y reducción del gasificador.

El gas de síntesis de la etapa anterior es enviado a la sección de purificación y acondicionamiento, requerido en el proceso de Fischer Tropsch. Luego se hace la transformación a hidrocarburos líquidos para lo cual se seleccionó la tecnología de Fischer Tropsch y finalmente se realizó la separación de las fracciones de hidrocarburos líquidos.

Inicialmente se utilizó un separador de sólidos, ciclón, para retirar el carbonizado remanente de la gasificación y las cenizas de la mezcla de gases. El gas de síntesis libre de material sólido y compuestos de azufre o nitrógeno se llevó al proceso de reformado catalítico con vapor de agua el cual convierte el metano y alquitrán (tolueno) generados en la gasificación más los hidrocarburos ligeros provenientes del gas de cola de la columna fraccionadora de los productos finales de la refinería, en una mezcla de  $H_2$ ,  $CO_2$ , y  $CO$ . Se emplea Ni/alúmina como catalizador en un reactor estequiométrico(7) a 2 atmósferas y  $925^\circ C$  [128]. En la figura 4.3 se presenta el diagrama de flujo de proceso de la biorefinería termoquímica.

En la etapa siguiente el gas síntesis se ingresó al proceso de ajuste de gas de agua (WGS) con el propósito de aumentar la relación de alimentación  $H_2/CO$  a un valor menor o igual de 2. El proceso se realizó en un reactor de flujo pistón pseudo-homogéneo de lecho empacado (9) con catalizador basado en Fe, a alta temperatura y cinética de LHHW (anexo). La temperatura pasa de  $325^\circ C$  a la entrada a  $392.6^\circ C$  a la salida mientras la presión disminuye de 2 atm a 1.51 atm [129]. Posteriormente se realizó el acondicionamiento de la mezcla retirando agua por condensación, seguido de aumento de presión, absorción de  $CO_2$  y aumento de temperatura.



**Figura 4.3.** Diagrama de flujo de proceso de la biorefinería termoquímica

El gas síntesis se procesó en un reactor estequiométrico(16) a 340°C y 20 bar utilizando el parámetro  $\alpha = 0.79$  de la relación de probabilidad de crecimiento de polímeros hidrocarbonados, Anderson-Schultz-Flory (ASF) [130]. La mezcla producto de la reacción FT se pasó a un separador instantáneo del cual se obtiene la fracción ligera conformada por el gas de síntesis sin reaccionar y los hidrocarburos de C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Esta corriente se llevó a un sistema de membrana y PSA del cual se recuperó el gas de síntesis el cual es recirculado al proceso WGS. La corriente final de hidrocarburos obtenido del separador instantáneo se envió a la columna de fraccionamiento de múltiples productos en la cual se separaron los cortes de nafta, queroseno y diésel y la corriente superior conformada principalmente por los componentes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>. Esta última fracción se acondiciona en presión y temperatura y se lleva al reactor catalítico de oligomerización (25) donde se obtienen mezclas de oligómeros en el rango de gasolina preferentemente 2,2,4 trimetilpentano. Los rendimientos obtenidos fueron: de C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> a isopentano 8.45% y 43.2% a isoctano; 62.34% de C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> a isoctano. Por último, la corriente producto del proceso de oligomerización se mezcló con las fracciones de gasolina obtenidas en la columna de fraccionamiento.

### 4.1.3 Análisis energético de productos y demanda de energía de cada proceso

Los balances de materia global, el balance de energía (eficiencia por cada producto) y las demandas de energía y potencia de las biorefinerías simuladas son presentados en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** En la ruta bioquímica (octano – celda PEM), el etanol producto de la fermentación de azúcares se utiliza alternativamente como alimento a la celda electroquímica para su conversión a energía eléctrica mediante la tecnología electrocatalítica.

La eficiencia energética a cada producto se calculó como la relación del contenido energético representado en el valor calorífico de la sustancia proporcional a su flujo másico y al valor calorífico de la biomasa alimentada.

Dado que el valor calorífico de las fracciones, gasolina, queroseno y diésel son muy similares, el rendimiento energético de la biorefinería termoquímica está determinado por la selectividad del catalizador basado en Fe, que opera a alta temperatura hacia la fracción de nafta durante la síntesis de Fischer- Tropsch. Adicionalmente, el lazo de reciclo del gas de síntesis y la oligomerización de las fracciones ligeras C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> hacia isooctano provenientes de la columna de fraccionamiento múltiple, promueven dicho rendimiento energético

**Tabla 4-1.** Eficiencia energética hacia productos y demanda de potencia para cada biorefinería.

	Termoquímica	Bioquímica	
		Butanol-Octano	Octano-celda PEM
Materia prima (Kg/h)			
Zoca de café	5000		
Pino patula		5000	5000
Productos (Kg/h)			
Etanol		723.5	723.5
Butanol		147.4	
Octano		459	459
Electricidad celda (MW)			2.454
Gasolina	451		
Queroseno	131.45		
Diesel	53.83		
Eficiencia energética	0.309	0.271	0.313
Necesidad de energía			
Enfriamiento (MW)	9.6973		
Calentamiento (MW)		0.3	0.286
Potencia (MW)	1.066	2.253	

Por su parte, el rendimiento del proceso catalítico está influenciado por el ajuste del gas de agua (WGS) y por su acondicionamiento en la relación  $H_2:CO$  del alimento al reactor de Fischer -Tropsch.

De acuerdo al alto contenido energético de la corriente de gas de síntesis por su condición de temperatura y presión elevadas principalmente en las zonas de síntesis, acondicionamiento y lazos de reciclo, se realizó la integración directamente de estas corrientes a las necesidades de equipos de proceso a estas condiciones. Como resultado, se obtuvo una red de intercambio de calor con demanda de enfriamiento en un valor de 9,6973 MW y una demanda de potencia de 1,066 MW.

#### **4.1.4 Evaluación económica**

En la **Tabla 4-2**, se muestran los resultados de los costos asociados y su distribución porcentual al costo total de la biorefinería octano-etanol.

Se observa una contribución del 58% de costo de las materias primas al costo total, lo cual se interpreta por la demanda y alto precio del hexano (0,618 USD/Kg) y del hidrógeno (5,26 USD/Kg), utilizados en el proceso de condensación aldólica durante la síntesis del precursor de alcanos y en reacciones de hidrogenación en la obtención de octano. En los dos casos es necesario diseñar la recuperación óptima del solvente y del hidrógeno no reaccionado, procesos que se traducen en un aumento en el costo de energía del proceso. La contribución del costo del hexano y el costo del hidrógeno al costo total de las materias primas del proceso fue de 49% y 25% respectivamente.

**Tabla 4-2.** Costo total y porcentaje de distribución para la biorrefinería octano-butanol.

	<b>Costo(mUSD)/año</b>	<b>% distribución</b>
Materias primas	40.87	58.2
Utilidades	2.47	3.5
Mantenimiento	4.81	6.9
Obra de mano	9	0.1
Generales fijos	2.94	4.2
Administrativos	2.56	3.6
Depreciación	16.46	23.5
Total	70.16	

La Tabla 4-3, muestra los resultados del costo total de la biorrefinería termoquímica y su distribución porcentual. Los mayores costos están representados por la demanda de utilidades, agua de enfriamiento y potencia con costos de  $4.27 \times 10^5$  (USD/año) y  $1.4 \times 10^6$  (USD/año), respectivamente. A diferencia de la biorrefinería bioquímica, la participación del costo de la materia prima (pino patula y aire) en el costo total de producción es relativamente baja.

**Tabla 4-3.** Costo total y porcentaje de distribución para la biorrefinería termoquímica.

	Costo(mUSD)/año	% distribución
Materias primas	0.64	11
Utilidades	1.4	24
Mantenimiento	0.66	11.2
Obra de mano	0.09	1.6
Generales fijos	0.42	7.1
Administrativos	0.39	6.7
Depreciación	2.24	38.4
Total	5.84	

#### 4.1.5 Evaluación ambiental

En la figura 4.4 se presentan los niveles del potencial impacto ambiental por Kg de productos para cada una de las biorefinerías. Las categorías de impacto ambiental evaluados por el programa WAR fueron:

**HTPI:** Potencial de toxicidad humana por ingestión

**HTPE:** Potencial de toxicidad humana por exposición dérmica

**TTP:** Potencial de Toxicidad Terrestre

**ATP:** Potencial de toxicidad acuática

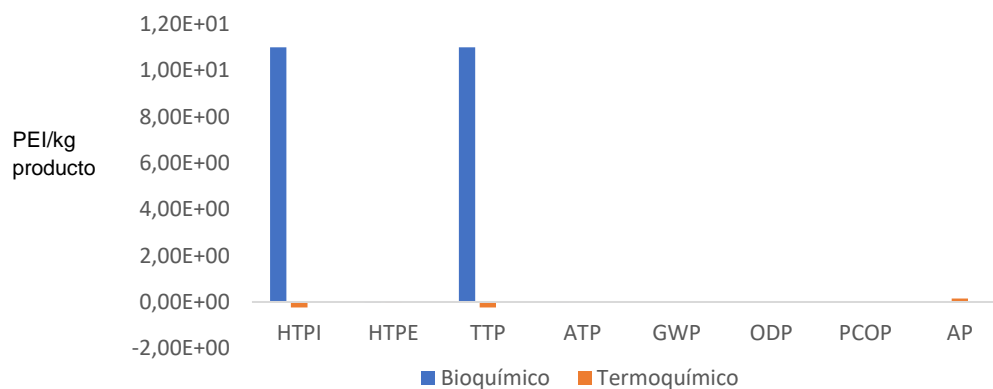
**GWP:** Potencial de calentamiento global

**ODP:** Potencial de agotamiento del ozono

**PCOP:** Potencial de formación de smog

**AP:** Potencial de acidificación

**Figura 4.4** Potencial de impacto ambiental por categoría para cada estructura



Como se observa, los valores que representan un impacto considerable para el proceso bioquímico son el potencial de toxicidad humana por ingestión y el potencial de toxicidad terrestre. Se asocian estos resultados al alto contenido de alcoholes presentes en los residuos, los cuales cuando están en presencia de gases generan smog. Los altos potenciales de toxicidad por ingestión, y toxicidad terrestre, son causados por la alta toxicidad que presentan estos compuestos, situación que se puede evidenciar en las respectivas fichas de seguridad. Los valores negativos que se presentan para algunos parámetros representan que el proceso es ambientalmente amigable en esos aspectos.

## 4.2 Diseño y análisis de biorefinerías integradas con tecnología de cogeneración

En esta sección se realizó la evaluación tecno económica de la producción de etanol, furfural y octano para esquemas de proceso bioquímico utilizando tallos de zoca de café como materia prima. Para esto se consideraron dos estructuras, la primera para la producción de etanol y furfural y la segunda con etanol y octano como productos. En cada estructura se consideró el uso de la lignina residual recuperada en la hidrólisis enzimática como fuente de gas de síntesis el cual se utiliza como combustible en un sistema de gasificación de biomasa de ciclo combinado (BIGCC) para la generación de vapor de baja, el cual se utiliza para suplir las necesidades de calentamiento en el proceso. Los resultados anteriores obtenidos son comparados con los obtenidos cuando en las estructuras anteriores no se incluye el sistema de cogeneración.

#### **4.2.1 Descripción de las estructuras**

Para la evaluación y análisis cuatro estructuras de proceso fueron consideradas y en cada una se utilizaron tallos de zoca de café como materia prima. Para cada una de las estructuras la alimentación fue de 5 toneladas/h. La caracterización fisicoquímica de la materia prima aparece en capítulo 3. Las estructuras 1 y 2 están configuradas respectivamente para la producción de etanol y furfural y etanol y octano, sin sistema de cogeneración. En las estructuras 3 y 4 se obtienen los mismos productos que en las estructuras 1 y 2 respectivamente, pero se incorpora el sistema de cogeneración. La comparación del desempeño económico de cada estructura permite seleccionar la alternativa más favorable en cuanto a tipo de productos y consumo energético.

#### **4.2.2 Estructura 1**

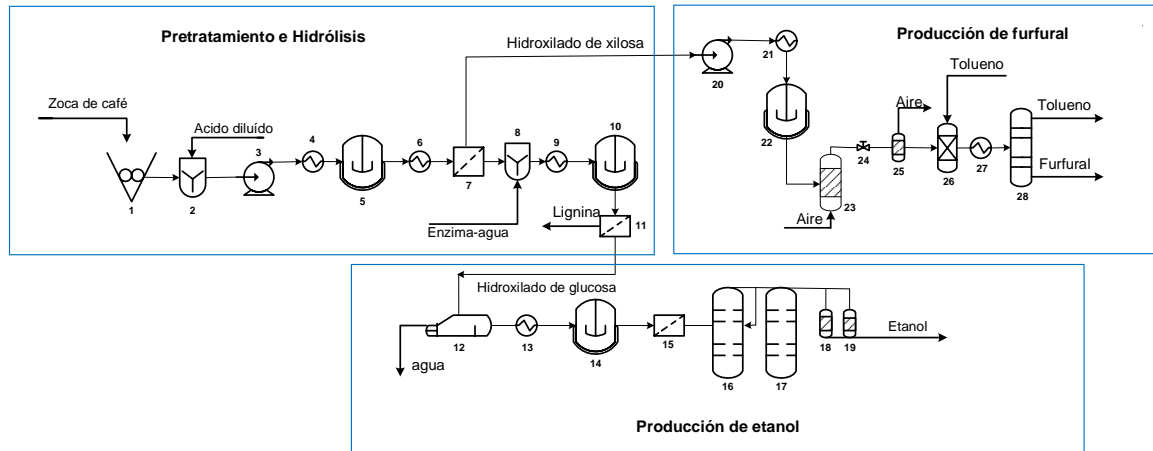
En la etapa de pretratamiento la materia prima es secada hasta un contenido de humedad del 10-15% (p / p), posteriormente se realizó la reducción de tamaño y tamizado para obtener partículas de 1 mm. La liberación de los azúcares contenidos en el material se realizó con una solución de ácido sulfúrico al 2% (v / v), temperatura de 122°C y relación de sólido a líquido de 0.1(5) según lo reportado en Aguilar et al. [115]. La solución resultante contiene una fracción sólida compuesta por celulosa y lignina, y una fracción



líquida rica en xilosa las cuales se separan por filtración. La fracción sólida se sometió a hidrólisis enzimática para extraer la glucosa contenida en la celulosa (10). El rendimiento de la hidrólisis fue calculado con base en las condiciones cinéticas reportadas por Philippidis, et al. [116][117]. Adicionalmente, como coproducto de la hidrólisis ácida se obtienen moléculas como ácidos, furfural y compuestos fenólicos que pueden inhibir la fermentación. Por lo tanto, se realizó la detoxificación básica con hidróxido de calcio ( $\text{Ca(OH)}_2$ ) para la degradación de estos compuestos, resultando en una corriente de sulfatos la cual es retiró por filtración.

Para la producción de furfural se partió de la fracción rica en xilosa la cual se deshidrató por un proceso catalítico con arcillas pilarizadas de aluminio y hafnio dando 86.2% en la conversión [120]. La corriente de xilosa se envió al reactor (23) que opera a las condiciones de 170°C y 10 bar. En el proceso de recuperación y purificación del furfural, inicialmente este se recupera en el reactor utilizando una corriente de aire a medida que se produce. La solución procedente del reactor es enviada a un proceso de extracción con solvente. El solvente empleado en este caso es el tolueno. La mezcla resultante es enviada a un sistema de destilación en la cual se logra obtener el furfural con una pureza del 99%. La figura 4.5 muestra la configuración del diagrama de flujo de proceso para la estructura1.

Figura 4.5 Diagrama de flujo de proceso de la estructura1



La solución concentrada en glucosa, obtenida de la hidrólisis enzimática, fue usada para la fermentación etanólica (10) mediante el microorganismo *Saccharomyces cerevisiae*, previo a una etapa de esterilización a 121°C. Las condiciones operativas y cinética son las establecidas por Rivera *et al.* (2006) [118]. El caldo de fermentación obtenido contiene 8-10% en peso de etanol y se envió a un proceso de separación que consiste en dos columnas de destilación para aumentar la concentración hasta el punto azeotrópico (96% en peso) y posteriormente a una etapa de deshidratación con tamices moleculares para obtener etanol con una pureza del 99% en peso.

### 4.2.3 Estructura 2

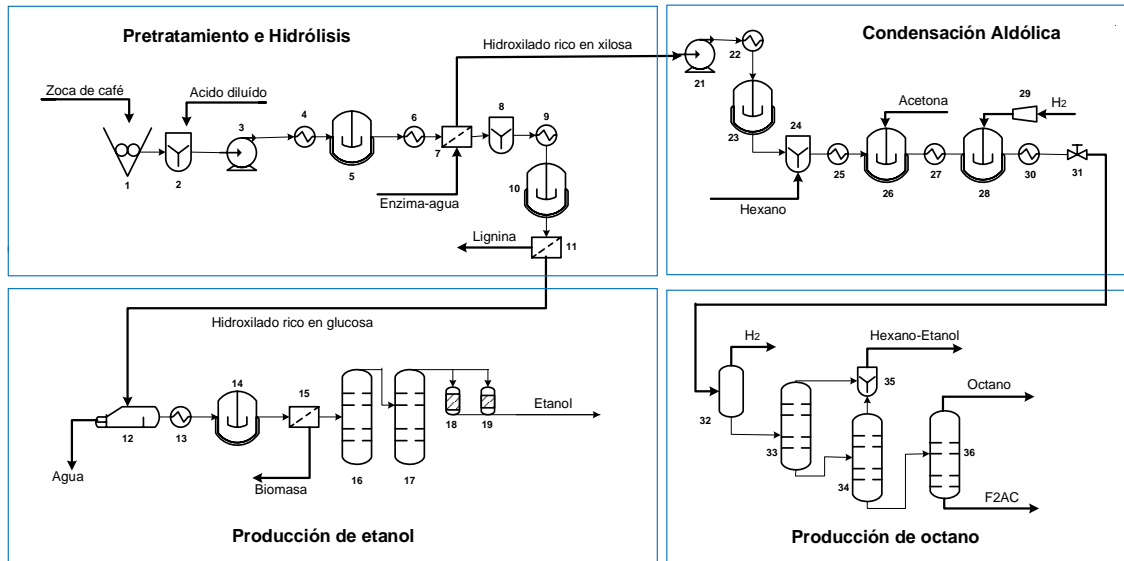
En la etapa de pretratamiento la materia prima es secada hasta un contenido de humedad del 10-15% (p / p), posteriormente se realizó la reducción de tamaño y tamizado para obtener partículas de 1 mm. La liberación de los azúcares contenidos en el material se realizó (5) con una solución de ácido sulfúrico al 2% (v / v), temperatura de 122°C y relación de sólido a líquido de 0.1 según lo reportado en Aguilar *et al.* [115]. La solución resultante contiene una fracción sólida compuesta por celulosa y lignina, y una fracción líquida rica en xilosa las cuales se separan por filtración. La fracción sólida se sometió a hidrólisis enzimática para extraer la glucosa contenida en la celulosa (10). El rendimiento de la

hidrólisis fue calculado con base en las condiciones cinéticas reportadas por Philippidis, et al. [116][117]. Adicionalmente, como coproducto de la hidrólisis ácida se obtienen moléculas como ácidos, furfural y compuestos fenólicos que pueden inhibir la fermentación. Por lo tanto, se realizó la detoxificación básica con hidróxido de calcio ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ) para la degradación de estos compuestos, resultando en una corriente de sulfatos la cual es retiró por filtración. En la figura 4.6 se presenta el diagrama de flujo correspondiente a la estructura 2.

La solución concentrada en glucosa, procedente de la hidrólisis enzimática, fue usada para la fermentación etanólica (10) mediante el microorganismo *Saccharomyces cerevisiae*, previo a una etapa de esterilización a 121°C. Las condiciones operativas y cinética son las establecidas por Rivera *et al.* (2006) [118]. El caldo de fermentación obtenido contiene 8-10% en peso de etanol y se envió a un proceso de separación que consiste en dos columnas de destilación para aumentar la concentración hasta el punto azeotrópico (96% en peso) y posteriormente a una etapa de deshidratación con tamices moleculares para obtener una pureza del 99% en peso

Para la producción de furfural se partió de la fracción rica en xilosa la cual se deshidrató por un proceso catalítico con arcillas pilarizadas de aluminio y hafnio dando 86.2% en la conversión [120]. La corriente de xilosa se envió al reactor que opera a las condiciones de 170°C y 10 bar (23).

Figura 4.6. Diagrama de flujo de proceso para la estructura 2

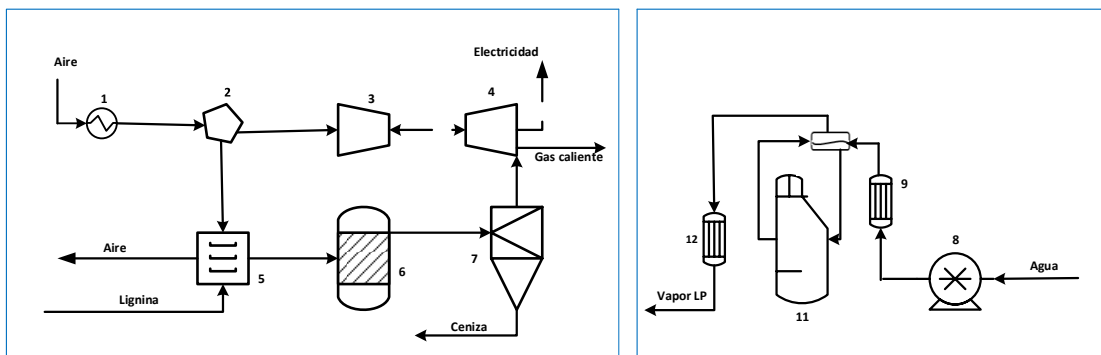


La producción de octano se realizó en las etapas sucesivas de aldol-condensación (26) e hidrogenación simultáneamente con deshidratación/hidrogenación (28). En el proceso inicial el furfural se mezcló con acetona en la proporción 1:2. Como catalizador se usó NaOH en una concentración de 0,03 mol/L. La reacción se realizó en una solución etanol-agua [122]. En esta etapa se produce el compuesto 4-(2-furyl)-3-buten-2-ano (FAC), el cual es el precursor para la obtención de octano. Se utilizó la cinética y condiciones operativas reportadas por [123]. El precursor FAC es hidrogenado con el mecanismo de la segunda etapa para la obtención de octano a 393 K y 4.5 MPa, se utilizó un reactor CSTR (28) y un catalizador de paladio soportado sobre alúmina. Este catalizador se seleccionó atendiendo al bajo costo de la fase activa y el rendimiento experimental hacia octano [123], la alta selectividad que presenta hacia la formación de coproductos de valor agregado, al bajo impacto ambiental y debido a una separación relativa favorable [124]. Finalmente, el octano es separado por destilación con una pureza de 86.9%.

#### 4.2.4 Sistema de cogeneración

En cada una de las estructuras 1 y 2 se incorpora la tecnología de cogeneración de gasificación de biomasa de ciclo combinada (BIGCC)[51], [144]. Los componentes básicos de un sistema BIGCC comprende secador de biomasa, cámara de gasificación, turbina de gas y caldera de recuperación (HRSG). Una turbina de gas es una máquina rotatoria que extrae energía de una corriente de gases de combustión y está compuesta por tres secciones principales: compresión, combustión y expansión de los gases calientes para generar trabajo [145]. El ciclo combinado consiste en la interacción de turbinas de gas con turbinas de vapor. En esta disposición, la alta temperatura de los gases de salida de la turbina de gas es utilizada en la caldera de recuperación (HRSG) para generar el vapor de agua que se expande en la turbina de vapor. La figura 4.7 presenta la disposición de los componentes de la tecnología BIGCC.

**Figura 4.7.** Configuración del sistema de cogeneración BIGCC



#### 4.2.5 Resultados y análisis

En este apartado se realizó la evaluación económica de cuatro estructuras de proceso para la obtención de las moléculas precursoras, etanol y furfural, y del producto principal octano y energía eléctrica a través de cogeneración, utilizando como materia prima zoca de café.

Para el proceso de obtención de octano a partir de furfural, se integró la catálisis heterogénea como tecnología mediante la selección de fases activas adecuadas a las condiciones y requerimientos de cada transformación.

En la tabla 4.4 se presentan los resultados del balance de materia y la producción de energía eléctrica producto de las estructuras 3 y 4 que incluyen la tecnología de cogeneración. Las estructuras 1 y 3 incluyen el sistema de separación y purificación del furfural como producto final a diferencia de las estructuras 2 y 4 que toman directamente del reactor la mezcla de furfural para la obtención de octano a partir de furfural.

**Tabla 4.4.** Balance materia y producción de energía eléctrica por cogeneración

<b>Estructura</b>	<b>Ethanol (kg/h)</b>	<b>Furfural (kg/h)</b>	<b>Octano (kg/h)</b>	<b>Electricity* (kWh)</b>
1 3	723.5	653.21	-----	24.63
2 4	723.5	764.62	472.78	10.04

#### 4.2.6 Producción de gas de síntesis

La producción experimental de gas de síntesis se realizó con tallos de la zoca de café procedentes del Centro Nacional de Investigaciones del Café (CENICAFE) y con pino patula obtenido de uno de los aserríos de la ciudad de Manizales. En cada caso se utilizó el gasificador de flujo descendente (GEK Gasifier 10 KWh)

La biomasa se secó hasta un contenido de humedad del 10% y se seleccionó tamaños de partículas entre 0.5 – 1.5 pulgadas de acuerdo con las especificaciones del manual del gasificador (GEK Gasifier 10 KWh). Se carga la tolva de biomasa hasta completar su capacidad y se inicia la alimentación continua al reactor a través del tornillo sin fin. Se

admite aire al reactor para iniciar la generación del gas de síntesis por las etapas sucesivas de pirólisis, oxidación y reducción que ocurren a medida que desciende la biomasa dentro del reactor. El gas de síntesis generado sale del reactor e ingresa al ciclón donde se separan por condensación los alquitranes. El gas posteriormente se limpia en un sistema de filtros y se ingresa al sistema conformado por el motor de combustión interna y el generador de potencia. Durante todo el tiempo de ensayo se utilizó un sistema de analizador de gases que permite cuantificar la composición del gas de salida

#### 4.2.7 Evaluación económica y ambiental de la gasificación

La evaluación económica y ambiental se realizó de acuerdo con la metodología establecida en el capítulo 2. La información de costos de materias primas, insumos y servicios aplicados a la evaluación se presentan en la tabla 4.5.

**Tabla 4.5.** Costos asociados a los procesos de gasificación

	Unidad	Precio	Referencia
Zoca de café	USD/ton	18.0	[98]
Pino patula	USD/ton	7.5	[98]
Vapor de Alta	USD/ton	9.86	[98]
Vapor de Media	USD/ton	8.18	[146]
Vapor de Baja	USD/ton	1.57	[146]
Agua	USD/m <sup>3</sup>	0.74	[137]
Electricidad	USD/kWh	0.14	[137]
Combustible	USD/MW	26.81	[137]

### 4.2.8 Analisis energetico

Con base en los resultados obtenidos del balance de materia y la composición del gas de síntesis para cada ensayo se realizó el balance de energía para cada una de las gasificaciones. Se utilizó la caracterización fisicoquímica de las materias primas, análisis próximo, análisis elemental y poder calorífico reportados en el capítulo 3.

El desempeño y rendimiento de los procesos de gasificación dependen en gran medida de variables como la temperatura, la presión, el contenido de humedad de la materia prima y el medio gasificante utilizado (aire, vapor de agua, oxígeno). En el caso de los ensayos realizados la relación de equivalencia o relación de alimentación de aire, ER, se define como[147]:

$$ER = \frac{AR}{SR}$$

Donde:

AR, representa la relación real, aire / biomasa (Kg aire/ Kg de biomasa), determinada por las condiciones operativas.

SR, es la relación teorica aire biomasa (Kg de aire ( Kg biomasa), necesaria para la combustion completa del combustible.

La composición de los gases obtenidos de la gasificación está determinada por la relación de alimentación de comburente a combustible, en este caso aire a biomasa. Para determinar la relación óptima,  $ER_{optima}$ , se realizó el siguiente procedimiento:

Se supone un ER dentro del intervalo válido para procesos de conversión de energía por gasificación (0.2 – 0.5) [161], y se despeja el flujo de aire real de la relación ER,

$$Flujo\ de\ aire\ real = ER * \left( \frac{flujo\ de\ aire}{flujo\ de\ biomasa} \right)_{teorico} * flujo\ de\ biomasa_{real}$$

Para cada una de las simulaciones de gasificación de las materias primas, se calcularon las composiciones del gas de síntesis y se compararon con los resultados obtenidos en



cada uno de los ensayos del gasificador. El flujo de aire real se determinó de la mejor coincidencia entre los datos de simulación y los resultados experimentales. Por último, se calculo el valor de ER con los valores de los ensayos experimentales [147]

El cálculo de la energía aprovechable de la biomasa durante el proceso de gasificación, se determina a partir de la eficiencia energética, la cual representa la relación de la energía entregada por la materia prima con base en su poder calorífico inferior a la energía contenida en el gas de síntesis calculada con su respectivo poder calorífico inferior calculado con base en los calores de combustión de coponente puro de H<sub>2</sub>, CO y CH<sub>4</sub>. El procedimiento de cálculo consta de los siguientes pasos

1. Se calculó el peso molecular del gas de síntesis producido

$$PM_{gas}[Kg/Kgmol]= PM_{H_2} * x_{H_2} + PM_{CO} * x_{CO} + PM_{CH_4} * x_{CH_4} + PM_{CO_2} * x_{CO_2} + \\ * x_{O_2} + PM_{N_2} * x_{N_2}$$

2. Se calculó las fracciones másicas de los componenetes con poder calorífico (H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>)
3. Se calculó el poder calorífico menor del gas ( $LHV_{gas}$ ) con base en los calores de combustión del componente puro y sus respectivas fracciones

$$LHV_{gas} [Mj/Kg]= LHV_{H_2} * X_{H_2} gas + LHV_{CO} * X_{CO} gas + LHV_{CH_4} * X_{CH_4} gas$$

4. Se calculó el poder calorífico menor de la biomasa ( $LHV_{biomasa}$ ) con la siguiente ecuación

$$LHV_{biomasa} [M/kg] = HHV_{biomasa} - \lambda_{vaporización} (F_{agua}/F_{biomasa})$$

5. Se calculó la eficiencia energética de la gasificación

$$\varepsilon = \frac{\text{Flujo de gas} * LHV_{gas}}{\text{Flujo de biomasa} * LHV_{biomasa}}$$

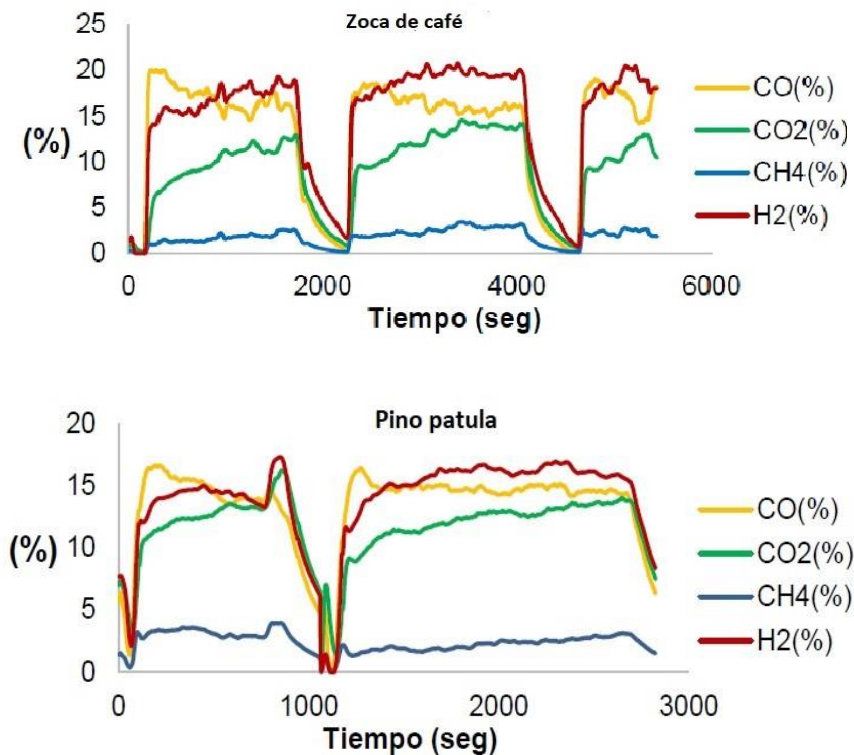
6. Se calculó la energía neta producida

$$\text{Energía neta} \left( \frac{Kw}{h} \right) = \text{Flujo de gas} \left[ \frac{Kg}{h} \right] * LHV_{gas} \left[ \frac{Mj}{h} \right] + 0.28 * \left[ \frac{Kw/h}{Mj/h} \right]$$

#### 4.2.9 Resultados y análisis

La figura 4.8, muestra la variación de la composición instantánea de los gases obtenida en los ensayos de gasificación para cada materia prima. De acuerdo con este comportamiento se observa una mayor producción de hidrógeno y de monóxido de carbono para la zoca de café, alrededor del 20% con respecto al pino patula, tomando como base la máxima composición obtenida.

**Figura 4.8.** Análisis composicional del gas de síntesis obtenido para cada materia prima[147]



En la tabla 4.6 se presenta el balance de materia para cada materia prima y la máxima composición porcentual molar del gas de síntesis obtenido en cada ensayo realizado en el gasificador (GEK Gasifier 10 kWh)

**Tabla 4.6.** Balance de materia para la gasificación de cada materia prima

Materia prima	Inicial Kg	Final Kg	Consumo Kg	Cenizas Kg	Composición máxima (% vol)		
					H2	CO	CO2
<b>Zoca de café</b>	13	2.6	9.2	1.2	20.82	20.06	14.60

---

<b>Pino patula</b>	11	3.2	6.0	0.8	17.30	16.62	16.25
--------------------	----	-----	-----	-----	-------	-------	-------

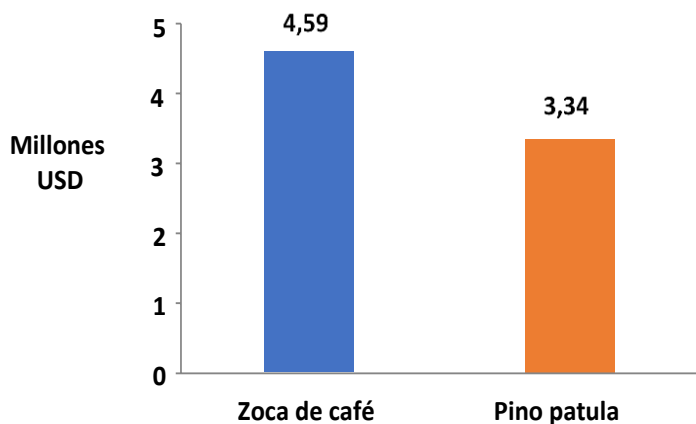
---

#### 4.2.10 Análisis tecno económico y ambiental de la producción de gas de síntesis

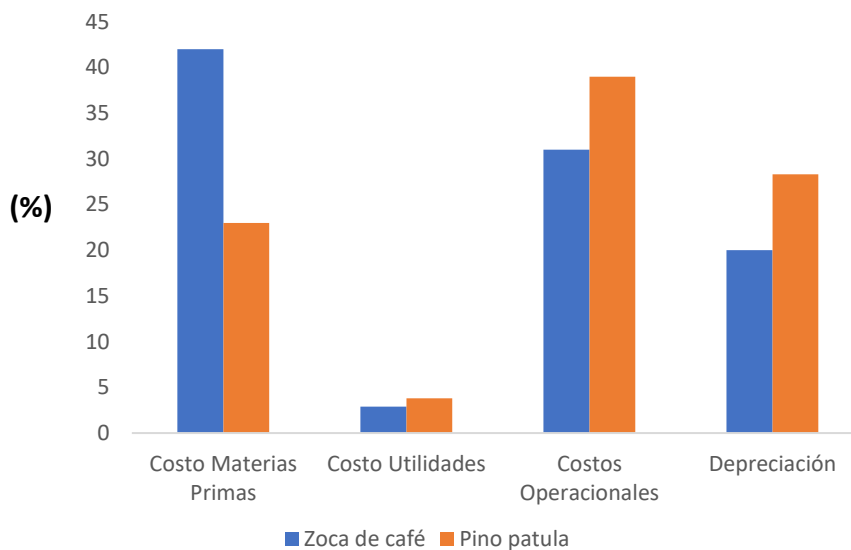
##### Evaluación económica

En la figura 4.9 se presenta el costo total de los procesos de gasificación estudiados. En el caso de la zoca de café el costo de producción representa el 37% mayor que el costo de producción del pino patula como materia prima.

**Figura 4.9.** Costo total de producción de gas de síntesis por gasificación de biomasa



El costo total de producción de cada caso de gasificación es el resultado de la contribución de los cuatro tipos de costos mostrados en la figura 4.10. Se observa que la mayor influencia sobre el costo total de la gasificación está determinada por el costo de la materia

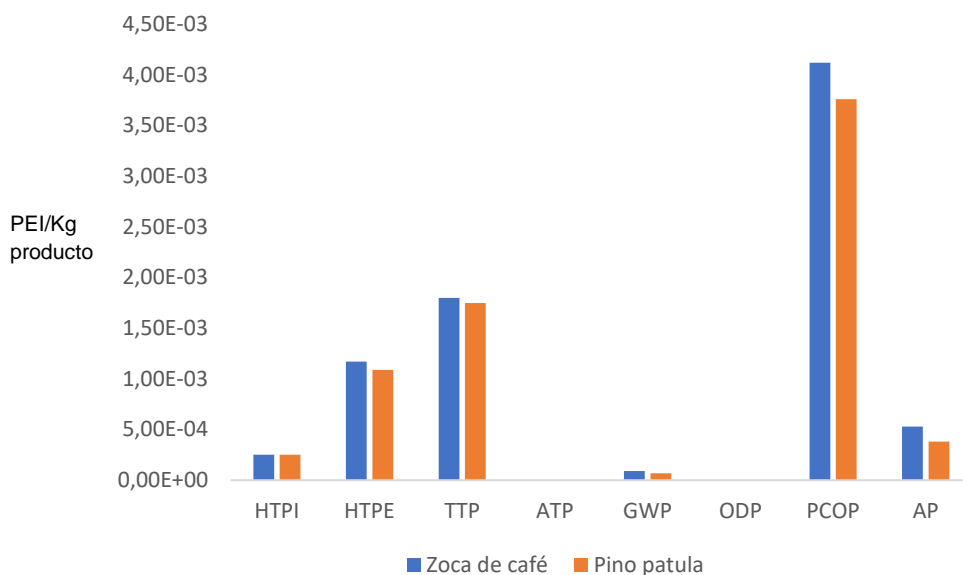
**Figura 4.10.** Distribución de costos en los procesos de gasificación evaluados

prima y los costos operacionales. En el caso de la materia prima, el costo de la zoca de café determina una diferencia significativa de contribución al costo total de producción con respecto al costo total de producción del pino patula.

## Evaluación ambiental

En la figura 4.11 se muestran los niveles de impacto ambiental de cada una de las categorías evaluadas para cada caso de gasificación. Las categorías de mayor aporte al potencial de impacto global son, el índice de potencial por toxicidad humana por inhalación o exposición dérmica (HTPE), el potencial de oxidación fotoquímica (PCOP) y el potencial de acidificación. Los gases generados en este tipo de procesos causan diferentes daños cuando entran en contacto con el organismo de los seres vivos, aparte de contribuir a la contaminación atmosférica como se refleja en las categorías que evalúan el smog fotoquímico (PCOP) y el potencial de acidificación (AP) juntamente con otro tipo de moléculas de tipo orgánico con las que pueden mezclar.

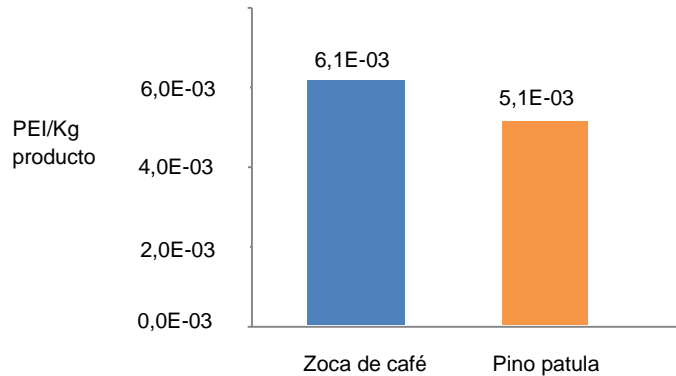
**Figura 4.11.** Potencial de impacto ambiental por categoría para cada proceso de gasificación de biomasa.



En la figura 4.12, se presenta el potencial de impacto ambiental total (PEI/Kg de producto) para cada caso de gasificación los cuales alcanzan valores muy similares ya que las condiciones de gasificación utilizadas son iguales aparte que el rendimiento composicional del gas de síntesis no cambia significativamente

**Figura 4.12.** Potencial de impacto ambiental total para los casos de obtención de gas de síntesis

8,0E-03



## Análisis energético

La tabla 4.7, presenta los resultados comparativos obtenidos experimentalmente y los obtenidos por simulación del proceso de gasificación de cada materia prima. En los casos analizados se observan composiciones muy similares para el monóxido de carbono, mientras que para el hidrógeno la composición de la simulación obtenida es mayor en los casos que la obtenida experimentalmente. Para cada caso estudiado el parámetro de relación H<sub>2</sub>:CO es de 1,59 y 1,42 para la simulación y de 1,31 y 1,33 respectivamente, lo que hace de las materias primas y las condiciones operativas utilizadas sean favorables para la aplicación del gas de síntesis obtenido en procesos de transformación a combustibles mediante tecnologías de Fischer Trops y la posibilidad de utilizar el hidrógeno como alimentación de celdas de combustible sin gran demanda de energía y costos asociados en los procesos de acondicionamiento.

**Tabla 4.7.** Análisis comparativo de los resultados obtenidos por simulación y experimentalmente para la gasificación de cada materia prima

Materia prima	H <sub>2</sub> % molar		CO % molar	
	Simulación	Experimental	Simulación	Experimental
Zoca de café	23.7	20.09	14.9	15.3
Pino patula	24.4	17.2	12.4	12.9

## **Análisis de los parámetros de la gasificación**

Los resultados para cada gasificación fueron obtenidos a partir de la determinación de la relación de alimentación RE (aire/biomasa) de acuerdo con el procedimiento metodológico establecido previamente. Adicionalmente se calcularon los parámetros de eficiencia energética y la energía aprovechable del gas de síntesis. Estos parámetros se presentan en la tabla 4.8. Se observa para la zoca de café un mayor rendimiento energético y como consecuencia una mayor cantidad de energía aprovechable contenida en el gas de síntesis.

**Tabla 4.8.** Parámetros calculados para cada gasificación estudiada

Materia prima	ER	Eficiencia %	Energía aprovechable Kwh
Zoca de café	0.35	66.0	2983.2
Pino patula	0.36	62.9	2702.6



## 5. Conclusiones

En el presente trabajo de tesis se han configurado y evaluado dos estructuras de biorefinerías para la producción de energía a partir de residuos lignocelulósicos y mediante la incorporación de la catálisis heterogénea a la transformación de las moléculas precursoras, etanol y furfural de la ruta bioquímica y gas de síntesis de la ruta termoquímica. En la configuración de cada estructura se han seleccionado las rutas catalíticas atendiendo a los criterios de selectividad, bajo impacto ambiental de los productos principales y coproductos y adicionalmente se aplicó en lo posible el criterio de autosuficiencia energética realizando la integración energética y el aprovechamiento de los residuos de lignina para la cogeneración de potencia y vapor de agua.

En la línea bioquímica con productos octano y butanol se observa que los rendimientos hacia xilosa (0.276) y furfural (0.1584) por Kg de zoca procesada son más bajos con respecto a los rendimientos alcanzados por la línea octano - electricidad hacia glucosa (0.3595) y hacia etanol (0.1447) y el rendimiento energético es mayor en esta última configuración a pesar de que el rendimiento másico de octano y su valor calorífico son más altos que los que presenta el etanol. Esto es debido en parte a la alta eficiencia energética de transformación de energía química en energía eléctrica que presentan las celdas de combustible de alimentación directa de etanol durante la oxidación electrocatalítica y al bajo rendimiento del proceso de síntesis de butanol a partir de etanol, causado por la baja selectividad de la hidroxipatita utilizada como catalizador

De otra parte, la generación de energía eléctrica en la celda de combustible de la línea octano – Celda PEM permite aumentar la eficiencia energética de productos respecto a la línea bioquímica de octano-butanol, a la vez que suple las necesidades de potencia de esta biorefinería. Los costos de energía demandada por cada línea de proceso muestran que la biorefinería termoquímica presenta el menor costo por tonelada de pino patula 2,8 USD, en relación con la línea octano-celda PEM, que tiene un valor de 4,5E5 USD/

tonelada de zoca de café y 4,86E5 USD/ tonelada de zoca de café de la línea de proceso Octano-butanol

De los resultados obtenidos en la celda electroquímica se puede decir que altas corrientes pueden ser obtenidas a moderadas concentraciones de bioetanol, dando lugar al uso de corrientes residuales de bioetanol procedentes de las biorefinerías para la generación de energía eléctrica de fuentes limpias, biodegradables y de fácil acceso.

El presente trabajo demostró que los electrocatalizadores sintetizados con base en paladio trabajan de manera adecuada dentro del medio electroquímico de una celda electroquímica con alimentación de bioetanol en medios acuosos alcalinos, además la inclusión de un segundo metal de bajo costo involucra un mejor desempeño y una reducción de los costos. El uso de etanol acuoso dentro de la celda implicaría ahorros de combustible y además genera buenas corrientes de salida. Con la variación de la concentración de bioetanol se encontró que la solución 2M es en la que se presenta el mejor desempeño de los catalizadores. Por otra parte, se evidencio que el estaño es mejor acompañante del paladio en medio alcalino que el rutenio.

De manera Global la presente tesis demuestra que la catálisis heterogénea contribuye para lograr transformar la biomasa de manera más integral y eficiente hacia productos de valor agregado. Tanto la refinación de la biomasa hacia productos bioquímicos que permite obtener plataformas de diferente nivel como la transformación termoquímica directa se ven complementadas hoy día con la catálisis heterogénea para obtener biocombustibles, energía directa, aditivos alimentarios, materiales y otros productos químicos. En estos casos es importante recalcar que la catálisis heterogénea permite muchas veces aumentar la velocidad de introducción de diferentes líneas de proceso conexas a la transformación de productos derivados de biomasa en comparación con nuevas líneas de procesamiento basadas en microorganismos. Lo anterior se explica en el hecho que la mayoría de los procesos catalíticos heterogéneos son muy maduros en la industria y obedecen a investigaciones muy detalladas y profundas probadas mucho tiempo en la industria. Por lo tanto, pasar de una plataforma originada en el petróleo a una plataforma basada en biomasa pero que es la misma (por ejemplo, gas de síntesis) es algo rápido cuando se habla de catalizadores heterogéneos. Los microorganismos genéticamente modificados que representan la mayor flexibilidad para la prospección de utilización basa en esas mismas plataformas corresponden a tecnologías no maduras y que requerirán hasta una

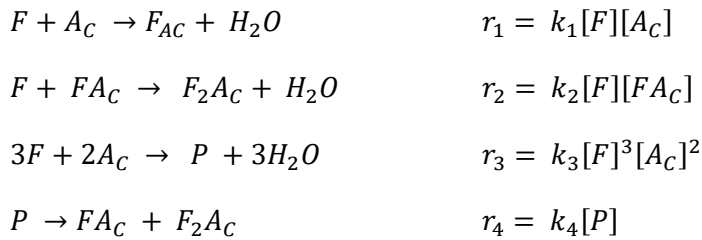
---

década para implementarse de manera estable en la industria. No obstante, se observa que a nivel de la academia y la ciencia existen sesgos que hacen todo esto una tarea poco coordinada. Esto se soporta en el ejemplo más representativo, donde muchas biorefinerías son todavía consideradas sólo en los pilares de transformaciones con microorganismos y enzimas en fase homogénea que en algunos (muy pocos) casos son considerados con la componente energética, pero de base termoquímica. Sin embargo, rara vez se integran los procesos catalíticos heterogéneos. De esta manera se requiere que todo investigador que trabaje con biorefinerías considere de manera más integral los 3 mundos: bioquímico-biotecnológico, Catalítico (principalmente heterogéneo como el más eficiente) y termoquímico.



## A. Cinéticas usadas en la simulación

### Cinética de síntesis de precursor de alcano



**Tabla A - 1.** Parámetros cinéticos. Velocidad de reacción (mol/L.s) [121].

Reacción	Energía de activación (j/mol)	Factor pre-exponencial, $k_0$
1	74589.59	$3.7979 \cdot 10^8$
2	35979.73	$2.2094 \cdot 10^2$
3	58914.46	$4.4197 \cdot 10^4$
4	9.5420.19	$9.5420 \cdot 10^{15}$

F: furfural

F<sub>AC</sub>: 4-(2-furfuryl)-3-buten-2-one

F<sub>2AC</sub>: 1,4-pentadien-3-one,1,5-di-2-furanyl

### Cinética, Hidrodeoxigenación para la producción de octano [124]

$$r_A = -k_1[A] - k_2[A]$$

$$r_B = k_1[A] - k_3[B] - k_4[B] + k_{-4}[C]$$

$$r_C = k_2[A] + k_4[B] - k_{-4}[C]$$

$$r_D = k_3[B] - k_5[D]$$

$$r_D = k_5[D]$$

A : Furfuryldeneacetona

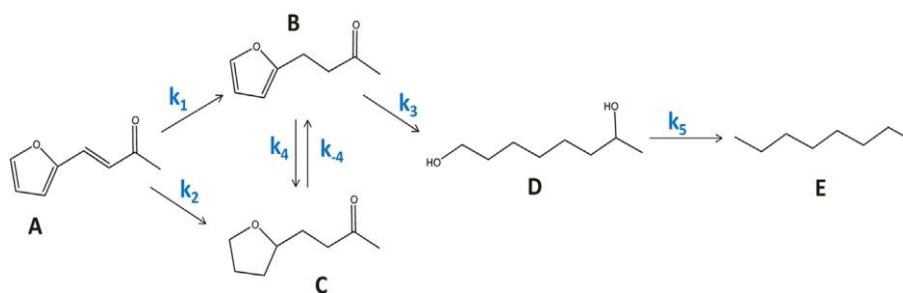
B: 4-furfuryl-2-butanone

C: 4-tetrahydrofurfuryl-2-butanone

D: 1,7 octanodiol

E: Octano

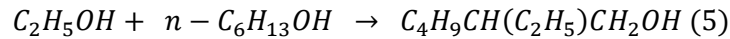
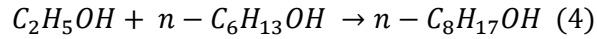
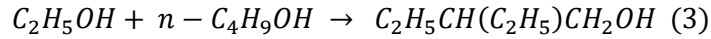
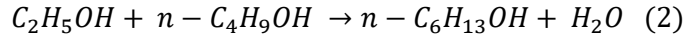
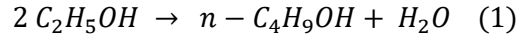
Mecanismo de producción de octano a partir de furfural[124]:



**Tabla A - 2.** Parámetros cinéticos para la reacción de hidrodeoxigenación. Catalizador Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. 393K [122].

	$K_{0i}$	$E_a(\text{KJ/mol})$	$K(\text{LS}^{-1}/\text{gr cat})$
<b>1</b>	$2,8 \cdot 10^4$	3,8	$1,0 \cdot 10^3$
<b>2</b>			
<b>3</b>	$5,4 \cdot 10^5$	32,3	$3,0 \cdot 10^1$
<b>4</b>	$1,4 \cdot 10^5$	20,5	$3,4 \cdot 10^2$
<b>5</b>	$2,5 \cdot 10^5$	24,3	$1,6 \cdot 10^2$
<b>6</b>	$1,0 \cdot 10^7$	38,3	$9,4 \cdot 10^1$

## Síntesis de butanol a partir de etanol. Reacción de Guelbert [148]



### Cinéticas

$$r_0 = \frac{d[ET]}{dt} = 2K_1[ET]^2 - (K_2 + K_3)[ET][n - BU] - (K_4 + K_5)[ET][HEX]$$

$$r_1 = \frac{d[n - BU]}{dt} = K_1[ET]^2 - (K_2 + K_3)[ET][n - BU]$$

$$r_2 = \frac{d[HEX]}{dt} = K_2[ET][n - BU] - (K_4 + K_5)[ET][HEX]$$

$$\frac{d[ETHEX]}{dt} = K_3[ET][n - BU]$$

$$r_4 = \frac{d[OCT]}{dt} = K_4[ET][HEX]$$

$$r_5 = \frac{d[ETHEX]}{dt} = K_5[ET][HEX]$$

ET : Etanol

n-BU: Butanol

HEX: Hexanol

ETHEX: Etil Hexanol

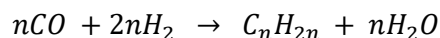
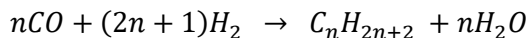
OCT : Octanol

**Tabla A - 3.** Constantes de velocidad de reacción para obtención de etanol sobre HAP(Ca/P= 1,64) [133].

Reacción	Constante de velocidad de reacción (L/mol.s)	Constante de velocidad de reacción (L/mol.s)				$E_a$ (Kj/mol)
		300°C	350°C	400°C	450°C	
1	$k_1$	6,1	$1,3 \cdot 10^1$	$3,3 \cdot 10^1$	$8,8 \cdot 10^1$	61
2	$k_2$	8,5	$1,5 \cdot 10^1$	$4,1 \cdot 10^1$	$2,0 \cdot 10^2$	70
3	$k_3$	7,2	9,6	$2,1 \cdot 10^1$	$6,5 \cdot 10^1$	50
4	$k_4$	5,2	$2,2 \cdot 10^1$	$5,4 \cdot 10^1$	$3,5 \cdot 10^2$	92
5	$k_5$	$1,1 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^1$	$7,9 \cdot 10^1$	$2,4 \cdot 10^2$	21

## Cinética del proceso de Fischer Tropsch

Reacciones [149]:



Cinética de FTS y WGS sobre catalizador de Fe [150]

$$r_{FTS} = \frac{K_{FTS}P_{CO}P_{H_2}}{(P_{CO} + aP_{H_2O})}$$

$$r_{WGS} = \frac{\left( p_{CO}P_{H_2O} - \frac{P_{CO_2}P_{H_2}}{K_1} \right)}{(P_{CO} + K_2P_{H_2O})^2}$$



**Tabla A - 4.** Parámetros cinéticos para FTS y WGS sobre catalizador de Fe.

$K_{FTS}$ (Mol/Kg.s MPa)	0,1106
$K_{WGS}$ (Mol/Kg.s)	0,0292
$a$	0,316
$K_1$	85,81
$K_2$	3,07



## Bibliografía

- [1] B. Kamm and M. Kamm, "Principles of biorefineries," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 64, no. 2, pp. 137–145, 2004.
- [2] C. E. Wyman, "Potential synergies and challenges in refining cellulosic biomass to fuels, chemicals, and power," *Biotechnol. Prog.*, vol. 19, no. 2, pp. 254–262, 2003.
- [3] J.-P. Lange, "Lignocellulose conversion: an introduction to chemistry, process and economics," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 1, no. 1, pp. 39–48, Sep. 2007.
- [4] L. Petrus and M. A. Noordermeer, "Biomass to biofuels, a chemical perspective," *Green Chem.*, vol. 8, no. 10, p. 861, Oct. 2006.
- [5] G. W. Huber and J. A. Dumesic, "An overview of aqueous-phase catalytic processes for production of hydrogen and alkanes in a biorefinery," *Catal. Today*, vol. 111, no. 1–2, pp. 119–132, 2006.
- [6] J. H. Clark *et al.*, "Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future," *Green Chem.*, vol. 8, no. 10, p. 853, Oct. 2006.
- [7] U. I. de S. C. de E. e I. Ambientales, U. de P. Mi. Energética, and M. y E. A. I. Instituto de Hidrología, *Atlas del potencial energético de la biomasa residual en Colombia*. 2011.
- [8] B. Kamm, P. R. Gruber, and M. Kamm, "Biorefineries - Industrial Processes and Products," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2007.
- [9] S. C. Weiner, "Technology vision 2020. The U.S. chemical industry," *Stud. Environ. Sci.*, vol. 72, no. C, pp. 915–921, 1998.
- [10] J. N. Armor, "A history of industrial catalysis," *Catal. Today*, vol. 163, no. 1, pp. 3–9, Apr. 2011.
- [11] V. Programa and C. Cient, "Contribución de la catálisis al cumplimiento de los objetivos de kioto," vol. 101, pp. 347–360, 2007.
- [12] J. A. Posada, A. D. Patel, A. Roes, K. Blok, A. P. C. Faaij, and M. K. Patel, "Potential of bioethanol as a chemical building block for biorefineries: Preliminary

- sustainability assessment of 12 bioethanol-based products,” *Bioresour. Technol.*, vol. 135, pp. 490–499, 2013.
- [13] H. Chen, Y. Dai, X. Jia, H. Yu, and Y. Yang, “Highly selective gas-phase oxidation of ethanol to ethyl acetate over bi-functional Pd/zeolite catalysts,” *Green Chem.*, vol. 18, no. 10, pp. 3048–3056, May 2016.
- [14] E. Santacesaria, G. Carotenuto, R. Tesser, and M. Di Serio, “Ethanol dehydrogenation to ethyl acetate by using copper and copper chromite catalysts,” *Chem. Eng. J.*, vol. 179, pp. 209–220, Jan. 2012.
- [15] G. Carotenuto, R. Tesser, M. Di Serio, and E. Santacesaria, “Kinetic study of ethanol dehydrogenation to ethyl acetate promoted by a copper/copper-chromite based catalyst,” *Catal. Today*, vol. 203, pp. 202–210, Mar. 2013.
- [16] T. Takei, N. Iguchi, and M. Haruta, “Synthesis of Acetaldehyde, Acetic Acid, and Others by the Dehydrogenation and Oxidation of Ethanol,” *Catal. Surv. from Asia*, vol. 15, no. 2, pp. 80–88, Jun. 2011.
- [17] I. Ganesh, “Conversion of carbon dioxide into methanol – a potential liquid fuel: Fundamental challenges and opportunities (a review),” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 221–257, Mar. 2014.
- [18] J. Słoczyński *et al.*, “Catalytic activity of the  $M/(3ZnO \cdot ZrO_2)$  system ( $M = Cu, Ag, Au$ ) in the hydrogenation of  $CO_2$  to methanol,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 278, no. 1, pp. 11–23, Dec. 2004.
- [19] M. Bjørngen *et al.*, “Conversion of methanol to hydrocarbons over zeolite H-ZSM-5: On the origin of the olefinic species,” *J. Catal.*, vol. 249, no. 2, pp. 195–207, Jul. 2007.
- [20] S. De, B. Saha, and R. Luque, “Hydrodeoxygenation processes: Advances on catalytic transformations of biomass-derived platform chemicals into hydrocarbon fuels,” *Bioresour. Technol.*, vol. 178, pp. 108–118, Feb. 2015.
- [21] D. M. Alonso, S. G. Wettstein, J. Q. Bond, T. W. Root, and J. A. Dumesic, “Production of Biofuels from Cellulose and Corn Stover Using Alkylphenol Solvents,” *ChemSusChem*, vol. 4, no. 8, pp. 1078–1081, Aug. 2011.
- [22] J. C. Serrano-Ruiz, D. J. Braden, R. M. West, and J. A. Dumesic, “Conversion of cellulose to hydrocarbon fuels by progressive removal of oxygen,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 100, no. 1–2, pp. 184–189, Oct. 2010.
- [23] J. Q. Bond, D. M. Alonso, D. Wang, R. M. West, and J. A. Dumesic, “Integrated

- Catalytic Conversion of  $\gamma$ -Valerolactone to Liquid Alkenes for Transportation Fuels," *Science* (80-. ), vol. 327, no. 5969, pp. 1110–1114, Feb. 2010.
- [24] E. I. Gürbüz, S. G. Wettstein, and J. A. Dumesic, "Conversion of Hemicellulose to Furfural and Levulinic Acid using Biphasic Reactors with Alkylphenol Solvents," *ChemSusChem*, vol. 5, no. 2, pp. 383–387, Feb. 2012.
- [25] B. M. Nagaraja, A. H. Padmasri, B. David Raju, and K. S. Rama Rao, "Vapor phase selective hydrogenation of furfural to furfuryl alcohol over Cu–MgO coprecipitated catalysts," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 265, no. 1–2, pp. 90–97, Mar. 2007.
- [26] B. Zhang, Y. Zhu, G. Ding, H. Zheng, and Y. Li, "Selective conversion of furfuryl alcohol to 1,2-pentanediol over a Ru/MnOx catalyst in aqueous phase," *Green Chem.*, vol. 14, no. 12, p. 3402, Nov. 2012.
- [27] S. Dutta, S. De, B. Saha, and M. I. Alam, "Advances in conversion of hemicellulosic biomass to furfural and upgrading to biofuels," *Catal. Sci. Technol.*, vol. 2, no. 10, pp. 2025–2036, 2012.
- [28] E. Environ, J. C. Serrano-ruiz, and J. A. Dumesic, "Energy & Environmental Science Catalytic routes for the conversion of biomass into liquid hydrocarbon transportation fuels," pp. 83–99, 2011.
- [29] D. M. Alonso, J. Q. Bond, and J. A. Dumesic, "Catalytic conversion of biomass to biofuels," *Green Chem.*, vol. 12, no. 9, p. 1493, Sep. 2010.
- [30] G. (Gabriele) Centi and R. A. van (Rutger A. . Santen, *Catalysis for renewables : from feedstock to energy production*. Wiley-VCH, 2007.
- [31] H. B. Goyal, D. Seal, and R. C. Saxena, "Bio-fuels from thermochemical conversion of renewable resources: A review," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 2, pp. 504–517, Feb. 2008.
- [32] D. J. Hayes, "An examination of biorefining processes, catalysts and challenges," *Catal. Today*, vol. 145, no. 1–2, pp. 138–151, Jul. 2009.
- [33] D. C. Elliott\*, "Historical Developments in Hydroprocessing Bio-oils," 2007.
- [34] R. J. Evans, T. A. Milne, and M. N. Soltys, "Direct mass-spectrometric studies of the pyrolysis of carbonaceous fuels: III. Primary pyrolysis of lignin," *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, vol. 9, no. 3, pp. 207–236, Mar. 1986.
- [35] E. G. Mahoney, W. Sheng, M. Cheng, K. X. Lee, Y. Yan, and J. G. Chen, "Analyzing the electrooxidation of ethylene glycol and glucose over platinum-

- modified gold electrocatalysts in alkaline electrolyte using in-situ infrared spectroscopy," *J. Power Sources*, vol. 305, pp. 89–96, 2016.
- [36] T. R. Carlson, G. A. Tompsett, W. C. Conner, and G. W. Huber, "Aromatic Production from Catalytic Fast Pyrolysis of Biomass-Derived Feedstocks," *Top. Catal.*, vol. 52, no. 3, pp. 241–252, Apr. 2009.
- [37] A. Demirbaş, "Gaseous products from biomass by pyrolysis and gasification: Effects of catalyst on hydrogen yield," *Energy Convers. Manag.*, vol. 43, no. 7, pp. 897–909, 2002.
- [38] M. Crocker, *Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals*. Royal Society of Chemistry, 2010.
- [39] P. Basu, *Biomass gasification and pyrolysis : practical design and theory*. Academic Press, 2010.
- [40] A. S. Ramadhas, S. Jayaraj, and C. Muraleedharan, "Power generation using coir-pith and wood derived producer gas in diesel engines," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 10, pp. 849–853, Oct. 2006.
- [41] M. Balat, "Global trends on the processing of bio-fuels," *Int. J. Green Energy*, vol. 5, no. 3, pp. 212–238, 2008.
- [42] Y. Richardson, J. Blin, and A. Julbe, "A short overview on purification and conditioning of syngas produced by biomass gasification: Catalytic strategies, process intensification and new concepts," *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 38, no. 6, pp. 765–781, Dec. 2012.
- [43] Y. Shen, P. Zhao, Q. Shao, D. Ma, F. Takahashi, and K. Yoshikawa, "In-situ catalytic conversion of tar using rice husk char-supported nickel-iron catalysts for biomass pyrolysis/gasification," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 152–153, no. 1, pp. 140–151, 2014.
- [44] T. Seitarides, C. Athanasiou, and A. Zabaniotou, "Modular biomass gasification-based solid oxide fuel cells (SOFC) for sustainable development," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 5, pp. 1251–1276, 2008.
- [45] V. Skoulou, A. Zabaniotou, G. Stavropoulos, and G. Sakelaropoulos, "Syngas production from olive tree cuttings and olive kernels in a downdraft fixed-bed gasifier," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 33, no. 4, pp. 1185–1194, Feb. 2008.
- [46] T. Damartzis and A. Zabaniotou, "Thermochemical conversion of biomass to second generation biofuels through integrated process design-A review," *Renew.*

- Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, no. 1, pp. 366–378, 2011.
- [47] A. V. Bridgwater, “The technical and economic feasibility of biomass gasification for power generation,” *Fuel*, vol. 74, no. 5, pp. 631–653, May 1995.
- [48] V. S. Sikarwar, M. Zhao, P. S. Fennell, N. Shah, and E. J. Anthony, “Progress in biofuel production from gasification,” *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 61, pp. 189–248, Jul. 2017.
- [49] A. Molino, S. Chianese, and D. Musmarra, “Biomass gasification technology: The state of the art overview,” *J. Energy Chem.*, vol. 25, no. 1, pp. 10–25, 2016.
- [50] Y. H. Seo, H. V. Ly, J. Kim, S.-S. Kim, W. Cho, and Y. Baek, “Gasification Characteristics of *Pinus rigida* (Pitch Pine) and *Quercus variabilis* (Oriental Oak) with Dolomite Catalyst in a Fluidized Bed Reactor,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 37, no. 15, pp. 1637–1646, 2015.
- [51] M. Balat, M. Balat, E. Kırtay, and H. Balat, “Main routes for the thermo-conversion of biomass into fuels and chemicals . Part 2 : Gasification systems,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 12, pp. 3158–3168, 2009.
- [52] V. Kirubakaran, V. Sivaramakrishnan, R. Nalini, T. Sekar, M. Premalatha, and P. Subramanian, “A review on gasification of biomass,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 13, no. 1, pp. 179–186, 2009.
- [53] F. Lettner, H. Timmerer, and P. Haselbacher, “Biomass gasification-State of the art description Authors,” 2007.
- [54] R. Guettel, U. Kunz, and T. Turek, “Reactors for Fischer-Tropsch synthesis,” *Chem. Eng. Technol.*, vol. 31, no. 5, pp. 746–754, 2008.
- [55] D. M. Alonso, J. Q. Bond, and J. A. Dumesic, “Catalytic conversion of biomass to biofuels,” pp. 1493–1513, 2010.
- [56] A. Demirbas, “Converting Biomass Derived Synthetic Gas to Fuels via Fischer-Tropsch Synthesis,” *Energy Sources, Part A Recover. Util. Environ. Eff.*, vol. 29, no. 16, pp. 1507–1512, Oct. 2007.
- [57] J. Hu, F. Yu, and Y. Lu, “Application of Fischer–Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion,” *Catalysts*, vol. 2, no. 4, pp. 303–326, 2012.
- [58] J. Patzlaff, Y. Liu, C. Graffmann, and J. Gaube, “Studies on product distributions of iron and cobalt catalyzed Fischer-Tropsch synthesis,” *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 186, no. 1–2, pp. 109–119, 1999.
- [59] A. A. Mirzaei, S. Vahid, and M. Feyzi, “Fischer-tropsch synthesis over iron

- manganese catalysts: Effect of preparation and operating conditions on catalyst performance," *Adv. Phys. Chem.*, vol. 2009, 2009.
- [60] M. E. Dry, "High quality diesel via the Fischer-Tropsch process - a review," *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, vol. 77, no. 1, pp. 43–50, Jan. 2002.
- [61] C. D. Chang, C. T.-W. Chu, and R. F. Socha, "Methanol conversion to olefins over ZSM-5: I. Effect of temperature and zeolite SiO<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Catal.*, vol. 86, no. 2, pp. 289–296, Apr. 1984.
- [62] F. Simard, U. A. Sedran, J. Sepúlveda, N. S. Fígoli, and H. I. de Lasa, "ZnO{single bond}Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ ZSM-5 catalyst with very low Zn/Cr ratio for the transformation of synthesis gas to hydrocarbons," *Appl. Catal. A, Gen.*, vol. 125, no. 1, pp. 81–98, 1995.
- [63] A. Nakhaei Pour, S. M. K. Shahri, H. R. Bozorgzadeh, Y. Zamani, A. Tavasoli, and M. A. Marvast, "Effect of Mg, La and Ca promoters on the structure and catalytic behavior of iron-based catalysts in Fischer-Tropsch synthesis," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 348, no. 2, pp. 201–208, 2008.
- [64] A. Dinse, M. Aigner, M. Ulbrich, G. R. Johnson, and A. T. Bell, "Effects of Mn promotion on the activity and selectivity of Co/SiO<sub>2</sub> for Fischer-Tropsch Synthesis," *J. Catal.*, vol. 288, pp. 104–114, 2012.
- [65] Y. Yang, H.-W. Xiang, Y.-Y. Xu, L. Bai, and Y.-W. Li, "Effect of potassium promoter on precipitated iron-manganese catalyst for Fischer-Tropsch synthesis," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 266, no. 2, pp. 181–194, Jul. 2004.
- [66] P. Mäki-Arvela, T. Salmi, B. Holmbom, S. Willför, and D. Y. Murzin, "Synthesis of Sugars by Hydrolysis of Hemicelluloses- A Review," *Chem. Rev.*, vol. 111, no. 9, pp. 5638–5666, Sep. 2011.
- [67] Z. He and X. Wang, "Hydrodeoxygenation of model compounds and catalytic systems for pyrolysis bio-oils upgrading," *Catal. Sustain. Energy*, vol. 1, pp. 28–52, 2012.
- [68] M. V. Bykova *et al.*, "Ni-based sol-gel catalysts as promising systems for crude bio-oil upgrading: Guaiacol hydrodeoxygenation study," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 113–114, pp. 296–307, 2012.
- [69] M. Badawi *et al.*, "Effect of water on the stability of Mo and CoMo hydrodeoxygenation catalysts: A combined experimental and DFT study," *J. Catal.*, vol. 282, no. 1, pp. 155–164, 2011.



- [70] J. C. Serrano-ruiz and R. Luque, "Biocombustibles líquidos : procesos y tecnologías," vol. 107, pp. 383–389, 2011.
- [71] C. J. Barrett, J. N. Chheda, G. W. Huber, and J. A. Dumesic, "Single-reactor process for sequential aldol-condensation and hydrogenation of biomass-derived compounds in water," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 66, no. 1–2, pp. 111–118, 2006.
- [72] George W. Huber, and Sara Iborra, and A. Corma\*, "Synthesis of Transportation Fuels from Biomass: Chemistry, Catalysts, and Engineering," 2006.
- [73] R. M. West, Z. Y. Liu, M. Peter, and J. A. Dumesic, "Liquid Alkanes with Targeted Molecular Weights from Biomass-Derived Carbohydrates," *ChemSusChem*, vol. 1, no. 5, pp. 417–424, May 2008.
- [74] R. M. West, Z. Y. Liu, M. Peter, and J. A. Dumesic, "Liquid Alkanes with Targeted Molecular Weights from Biomass-Derived Carbohydrates."
- [75] Ó. J. Sánchez and C. A. Cardona, "Trends in biotechnological production of fuel ethanol from different feedstocks," *Bioresour. Technol.*, vol. 99, no. 13, pp. 5270–5295, Sep. 2008.
- [76] Z. Liu, L. M. Gan, L. Hong, W. Chen, and J. Y. Lee, "Carbon-supported Pt nanoparticles as catalysts for proton exchange membrane fuel cells," *J. Power Sources*, vol. 139, no. 1–2, pp. 73–78, Jan. 2005.
- [77] J.-J. Hwang, "Sustainability study of hydrogen pathways for fuel cell vehicle applications," *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 19, pp. 220–229, Mar. 2013.
- [78] C. Lamy, C. Coutanceau, and J. M. Leger, *The Direct Ethanol Fuel Cell: A Challenge to Convert Bioethanol Cleanly into Electric Energy*. 2009.
- [79] C. Lamy, C. Coutanceau, and J.-M. Leger, "The Direct Ethanol Fuel Cell: a Challenge to Convert Bioethanol Cleanly into Electric Energy," in *Catalysis for Sustainable Energy Production*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, pp. 1–46.
- [80] Z. X. Liang, T. S. Zhao, J. B. Xu, and L. D. Zhu, "Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 8, pp. 2203–2208, Mar. 2009.
- [81] P. Brouzgou, A., Tzorbatzoglou, F., Tsiakaras, "Direct Alcohol Fuel Cells: Challenge and future trends," *Energ. (IYCE), Proc. 2011 3rd Int. Youth Conf.*, pp. 1–6, 2013.
- [82] R. M. Modibedi, T. Masombuka, and M. K. Mathe, "Carbon supported Pd–Sn and Pd–Ru–Sn nanocatalysts for ethanol electro-oxidation in alkaline medium," *Int. J.*

- Hydrogen Energy*, vol. 36, no. 8, pp. 4664–4672, Apr. 2011.
- [83] T. C. Ezeji, N. Qureshi, and H. P. Blaschek, “Bioproduction of butanol from biomass: from genes to bioreactors,” *Curr. Opin. Biotechnol.*, vol. 18, no. 3, pp. 220–227, Jun. 2007.
- [84] P. Dürre, “Biobutanol: An attractive biofuel,” *Biotechnol. J.*, vol. 2, no. 12, pp. 1525–1534, Dec. 2007.
- [85] A. Kang, T. S. Lee, A. Kang, and T. S. Lee, “Converting Sugars to Biofuels: Ethanol and Beyond,” *Bioengineering*, vol. 2, no. 4, pp. 184–203, Oct. 2015.
- [86] C. Carlini *et al.*, “Selective synthesis of isobutanol by means of the Guerbet reaction: Part 2. Reaction of methanol/ethanol and methanol/ethanol/n-propanol mixtures over copper based/MeONa catalytic systems,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 200, no. 1–2, pp. 137–146, Jun. 2003.
- [87] C. Yang and Z. Y. Meng, “Bimolecular Condensation of Ethanol to 1-Butanol Catalyzed by Alkali Cation Zeolites,” *J. Catal.*, vol. 142, no. 1, pp. 37–44, Jul. 1993.
- [88] S. Ogo, A. Onda, Y. Iwasa, K. Hara, A. Fukuoka, and K. Yanagisawa, “1-Butanol synthesis from ethanol over strontium phosphate hydroxyapatite catalysts with various Sr/P ratios,” *J. Catal.*, vol. 296, pp. 24–30, Dec. 2012.
- [89] J. T. Kozlowski and R. J. Davis, “Heterogeneous Catalysts for the Guerbet Coupling of Alcohols,” *ACS Catal.*, vol. 3, no. 7, pp. 1588–1600, Jul. 2013.
- [90] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, “Direct synthesis of n-butanol from ethanol over nonstoichiometric hydroxyapatite,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 25, pp. 8634–8642, 2006.
- [91] L. Silvester *et al.*, “Reactivity of ethanol over hydroxyapatite-based Ca-enriched catalysts with various carbonate contents,” *Catal. Sci. Technol.*, vol. 5, no. 5, pp. 2994–3006, Apr. 2015.
- [92] T. Tsuchida, J. Kubo, T. Yoshioka, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, “Reaction of ethanol over hydroxyapatite affected by Ca/P ratio of catalyst,” *J. Catal.*, vol. 259, no. 2, pp. 183–189, Oct. 2008.
- [93] J. A. S. Bett, L. G. Christner, and W. K. Hall, “Hydrogen held by solids. XII. Hydroxyapatite catalysts,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 89, no. 22, pp. 5535–5541, Oct. 1967.
- [94] S. Sugiyama, T. Miyamoto, H. Hayashi, and J. B. Moffat, “Effects of non-stoichiometry of calcium and strontium hydroxyapatites on the oxidation of ethane

- in the presence of tetrachloromethane,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 135, no. 2, pp. 199–208, Oct. 1998.
- [95] C. R. Ho, S. Shylesh, and A. T. Bell, “Mechanism and Kinetics of Ethanol Coupling to Butanol over Hydroxyapatite,” *ACS Catal.*, vol. 6, no. 2, pp. 939–948, Feb. 2016.
- [96] A. Sluiter, R. Ruiz, C. Scarlata, ... J. S.-L. A., and undefined 2005, “Determination of extractives in biomass,” *researchgate.net*.
- [97] A. Sluiter, B. Hames, R. Ruiz, C. Scarlata, J. Sluiter, and D. Templeton, “Determination of Ash in Biomass: Laboratory Analytical Procedure (LAP); Issue Date: 7/17/2005,” 2008.
- [98] V. Aristizábal Marulanda, “Jet biofuel production from agroindustrial wastes through furfural platform,” Universidad Nacional de Colombia, 2015.
- [99] J. Han, J. R. composites from agro-based resources, and undefined 1997, “Chemical composition of fibers,” *books.google.com*.
- [100] C. A. García Velásquez, “Hydrogen production through gasification and dark fermentation,” National University of Colombia at Manizales, 2016.
- [101] Q. Jin, H. Zhang, L. Yan, L. Qu, H. H.-B. and Bioenergy, and undefined 2011, “Kinetic characterization for hemicellulose hydrolysis of corn stover in a dilute acid cycle spray flow-through reactor at moderate conditions,” *Elsevier*.
- [102] X. Liu, M. Lu, N. Ai, F. Yu, J. J.-I. C. and Products, and undefined 2012, “Kinetic model analysis of dilute sulfuric acid-catalyzed hemicellulose hydrolysis in sweet sorghum bagasse for xylose production,” *Elsevier*.
- [103] M. Kazemi and M. ZAND, “Furfural production from pistachio green hulls as agricultural residues,” 2010.
- [104] C. F. Triana Caranton, “Produccion de etanol a partir de residuos provenientes del cultivo de café,” Universidad Nacional de Colombia, 2010.
- [105] J. A. Quintero, “Design and Evaluation of Fuel Alcohol Production from Lignocellulosic Raw Materials,” Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, 2011.
- [106] C. Rong *et al.*, “Production of furfural from xylose at atmospheric pressure by dilute sulfuric acid and inorganic salts,” *Elsevier*.
- [107] M. A. Aramendía *et al.*, “Synthesis and textural-structural characterization of magnesia, magnesia-titania and magnesia-zirconia catalysts,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 234, no. 1–3, pp. 17–25, 2004.

- [108] J. N. Chheda and J. A. Dumesic, "An overview of dehydration, aldol-condensation and hydrogenation processes for production of liquid alkanes from biomass-derived carbohydrates," *Catal. Today*, vol. 123, no. 1–4, pp. 59–70, 2007.
- [109] W. Shen *et al.*, "Liquid phase aldol condensation reactions with MgO-ZrO<sub>2</sub> and shape-selective nitrogen-substituted NaY," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 392, no. 1–2, pp. 57–68, 2011.
- [110] M. A. Aramendía *et al.*, "Magnesium-containing mixed oxides as basic catalysts: Base characterization by carbon dioxide TPD-MS and test reactions," *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 218, no. 1, pp. 81–90, 2004.
- [111] C. Romero Gutiérrez, "Síntesis y caracterización de una nanoestructura metálica con propiedades catalíticas para su uso como electrodo en celdas combustibles," Universidad Nacional de Colombia, 2013.
- [112] Z. X. Liang, T. S. Zhao, J. B. Xu, and L. D. Zhu, "Mechanism study of the ethanol oxidation reaction on palladium in alkaline media," *Electrochim. Acta*, vol. 54, no. 8, pp. 2203–2208, Mar. 2009.
- [113] E. H. Yu, U. Krewer, and K. Scott, "Principles and materials aspects of direct alkaline alcohol fuel cells," *Energies*, vol. 3, no. 8, pp. 1499–1528, 2010.
- [114] J. Moncada, J. A. Posada, and A. Ramírez, "Early sustainability assessment for potential configurations of integrated biorefineries. Screening of bio-based derivatives from platform chemicals," *Biofuels, Bioprod. Biorefining*, vol. 9, no. 6, pp. 722–748, Nov. 2015.
- [115] R. Aguilar, J. A. Ramírez, G. Garrote, and M. Vázquez, "Kinetic study of the acid hydrolysis of sugar cane bagasse," *J. Food Eng.*, vol. 55, no. 4, pp. 309–318, 2002.
- [116] G. P. Philippidis, T. K. Smith, and C. E. Wyman, "Study of the Enzymatic Hydrolysis of Cellulose for Production of Fuel Ethanol by the Simultaneous Saccharification and Fermentation Process," vol. 41, pp. 846–853, 1993.
- [117] X. Niu, H. Zhao, and M. Lan, "Palladium deposits spontaneously grown on nickel foam for electro-catalyzing methanol oxidation: Effect of precursors," *J. Power Sources*, vol. 306, pp. 361–368, 2016.
- [118] E. C. Rivera, A. C. Costa, D. I. P. Atala, F. Maugeri, M. R. W. Maciel, and R. M. Filho, "Evaluation of optimization techniques for parameter estimation: Application to ethanol fermentation considering the effect of temperature," *Process Biochem.*, vol. 41, no. 7, pp. 1682–1687, Jul. 2006.

- [119] K. Manatura, J. Lu, K. Wu, H. H.-A. T. Engineering, and undefined 2017, "Exergy analysis on torrefied rice husk pellet in fluidized bed gasification," *Elsevier*.
- [120] W. Cortés, Y. Pineros-Castro, C. ROSARIO, A. M.- Dyna, and undefined 2013, "Conversion of D-xylose into furfural with aluminum and hafnium pillared clays as catalyst," *scielo.org.co*.
- [121] I. Agirrezabal-Telleria, I. Gandarias, P. A.-B. technology, and undefined 2013, "Production of furfural from pentosan-rich biomass: analysis of process parameters during simultaneous furfural stripping," *Elsevier*.
- [122] L. Faba, E. Díaz, S. O.-A. C. B. Environmental, and undefined 2012, "Aqueous-phase furfural-acetone aldol condensation over basic mixed oxides," *Elsevier*.
- [123] N. Fakhfakh, P. Cognet, M. Cabassud, ... Y. L.-... and P. P., and undefined 2008, "Stoichio-kinetic modeling and optimization of chemical synthesis: Application to the aldolic condensation of furfural on acetone," *Elsevier*.
- [124] L. Faba, E. Díaz, and S. Ordóñez, "Hydrodeoxygenation of acetone–furfural condensation adducts over alumina-supported noble metal catalysts," *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 160, pp. 436–444, 2014.
- [125] L. Faba, E. Díaz, S. O.-A. C. B. Environmental, and undefined 2014, "Hydrodeoxygenation of acetone–furfural condensation adducts over alumina-supported noble metal catalysts," *Elsevier*.
- [126] \*,† Takashi Tsuchida, † Shuji Sakuma, ‡ and Tatsuya Takeguchi, and W. Ueda‡, "Direct Synthesis of n-Butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite," 2006.
- [127] A. Gagliano, F. Nocera, M. Bruno, G. C.-E. Procedia, and undefined 2017, "Development of an equilibrium-based model of gasification of biomass by Aspen Plus," *Elsevier*.
- [128] K. Hou, R. H.-C. E. Journal, and undefined 2001, "The kinetics of methane steam reforming over a Ni/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O catalyst," *Elsevier*.
- [129] D. Lima, F. Zanella, M. Lenzi, P. N.- Petrochemicals, and undefined 2012, "Modeling and simulation of water gas shift reactor: an industrial case," *intechopen.com*.
- [130] G. P. VAN DER LAAN and A. A. C. M. BEENACKERS, "Kinetics and Selectivity of the Fischer–Tropsch Synthesis: A Literature Review," *Catal. Rev.*, vol. 41, no. 3–4, pp. 255–318, Jan. 1999.

- [131] S. H. Duque, C. A. Cardona, and J. Moncada, "Techno-Economic and Environmental Analysis of Ethanol Production from 10 Agroindustrial Residues in Colombia," *Energy Fuels*, vol. 29, no. 2, pp. 775–783, 2015.
- [132] J. A. Dávila, V. Hernández, E. Castro, and C. A. Cardona, "Economic and environmental assessment of syrup production. Colombian case," *Bioresour. Technol.*, vol. 161, pp. 84–90, 2014.
- [133] "Chemicals A-Z." [Online]. Available: <https://www.icis.com/explore/chemicals/channel-info-chemicals-a-z/>. [Accessed: 17-Feb-2019].
- [134] "Daily Chemical Raw Materials, Chemicals suppliers and manufacturers - Alibaba." [Online]. Available: [https://spanish.alibaba.com/catalog/daily-chemical-raw-materials\\_cid100009387?spm=a2700.8270666-8.left-category.35.631617b7uhkJPV](https://spanish.alibaba.com/catalog/daily-chemical-raw-materials_cid100009387?spm=a2700.8270666-8.left-category.35.631617b7uhkJPV). [Accessed: 17-Feb-2019].
- [135] "Federación Nacional de Biocombustibles de Colombia." [Online]. Available: [http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-precios-titulo-Alcohol\\_Carburante\\_\(Etanol\).htm](http://www.fedebiocombustibles.com/estadistica-precios-titulo-Alcohol_Carburante_(Etanol).htm). [Accessed: 17-Feb-2019].
- [136] Nasdaq. GlobeNewswire, "Hongli Clean Energy Technologies Corp. Reports Fiscal Year 2016 Q2 Financial Results Nasdaq:CETC." .
- [137] J. Moncada, V. Hernández, Y. Chacón, R. Betancourt, and C. A. Cardona, "Citrus Based Biorefineries," in *Citrus Fruits. Production, Consumption and Health Benefits*, D. Simmons, Ed. Nova Publishers, 2015, pp. 1–26.
- [138] J. Tura, P. Regull, ... L. V.-S. and interface, and undefined 1988, "XPS and IR (ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods," *Wiley Online Libr.*
- [139] H. Seyama and M. Soma, "X-ray photoelectron spectroscopic study of montmorillonite containing exchangeable divalent cations," *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*, vol. 80, no. 1, p. 237, Jan. 1984.
- [140] J. M. Tura, P. Regull, L. Victori, and M. D. de Castellar, "XPS and IR (ATR) analysis of Pd oxide films obtained by electrochemical methods," *Surf. Interface Anal.*, vol. 11, no. 8, pp. 447–449, May 1988.
- [141] L. Chen, A. Yelon, E. S.-T. J. of P. C. C, and undefined 2011, "X-ray photoelectron spectroscopic studies of Pd nanoparticles deposited onto highly oriented pyrolytic graphite: interfacial interaction, spectral asymmetry, and size," *ACS Publ.*

- [142] X. Tang, B. Zhang, Y. Li, Y. Xu, Q. Xin, and W. Shen, "CuO/CeO<sub>2</sub> catalysts: Redox features and catalytic behaviors," *Appl. Catal. A Gen.*, vol. 288, no. 1–2, pp. 116–125, Jul. 2005.
- [143] H. Li, G. Sun, L. Cao, L. Jiang, and Q. Xin, "Comparison of different promotion effect of PtRu/C and PtSn/C electrocatalysts for ethanol electro-oxidation," *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 24, pp. 6622–6629, Aug. 2007.
- [144] L. E. Rincón, L. A. Becerra, J. Moncada, and C. A. Cardona, "Techno-economic analysis of the use of fired cogeneration systems based on sugar cane bagasse in south eastern and mid-western regions of Mexico," *Waste and Biomass Valorization*, vol. 5, no. 2, pp. 189–198, 2014.
- [145] Y. S. H. Najjar, "<Najjar.pdf>," vol. 20, pp. 179–197, 2000.
- [146] M. V. Aristizábal, A. C. A. Cardona, B. J. Moncada, and P. Á. Gómez, "Analysis of furfural as a platform for future biorefineries," in *Sustainable Engineering Forum 2014 - Core Programming Area at the 2014 AIChE Annual Meeting*, 2014.
- [147] Juan Camilo Carvajal Ocampo, "Evaluación técnica, económica y ambiental de una biorefinería a partir de materias primas con alto contenido en lignina en el contexto Colombiano."
- [148] T. Tsuchida, S. Sakuma, T. Takeguchi, and W. Ueda, "Direct Synthesis of *n*-Butanol from Ethanol over Nonstoichiometric Hydroxyapatite," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, no. 25, pp. 8634–8642, Dec. 2006.
- [149] B. Todic, L. Nowicki, N. Nikacevic, D. B.-C. Today, and undefined 2016, "Fischer–Tropsch synthesis product selectivity over an industrial iron-based catalyst: Effect of process conditions," *Elsevier*.
- [150] A. Raje, B. D.-C. today, and undefined 1997, "Fischer-Tropsch synthesis over iron-based catalysts in a slurry reactor. Reaction rates, selectivities and implications for improving hydrocarbon productivity," *Elsevier*.