



**Estudio para la determinación de las rutas de conversión de la biomasa lignocelulósica  
hacia la producción de químicos de alto valor agregado, con viabilidad económica,  
ambiental y social**

Molina Vallejo, Janine Damaris

Departamento de Ciencias de la Energía y Mecánica

Carrera Petroquímica

Trabajo de Unidad de Integración Curricular, previo a la obtención del título de Petroquímica

MSc. Luna Ortiz, Eduardo David

13 de abril del 2021



## DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA

### CARRERA DE PETROQUÍMICA

#### CERTIFICACIÓN

Certifico que el trabajo de unidad de integración curricular, **“Estudio para la determinación de las rutas de conversión de la biomasa lignocelulósica hacia la producción de químicos de alto valor agregado, con viabilidad económica, ambiental y social”** fue realizado en su totalidad por la señorita **Molina Vallejo Janine Damaris** el cual ha sido revisado y analizado en su totalidad por la herramienta de verificación de similitud de contenido; por lo tanto cumple con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, razón por la cual me permito acreditar y autorizar para que lo sustente públicamente.

Latacunga, 13 de abril del 2021



Firmado electrónicamente por:  
**EDUARDO**  
**DAVID LUNA**

---

**Ing. Luna Ortiz Eduardo David**

**C.C.: 1802724912**

## Certificación Urkund

# Original

### Document Information

<b>Analyzed document</b>	MOLINA_JANINE_PRODUCTOS QUÍMICOS.pdf (D101550716)
<b>Submitted</b>	4/14/2021 6:03:00 AM
<b>Submitted by</b>	Luna Ortiz Eduardo David
<b>Submitter email</b>	edluna@espe.edu.ec
<b>Similarity</b>	3%
<b>Analysis address</b>	edluna.espe@analysis.orkund.com

### Sources included in the report

<b>W</b>	URL: <a href="http://blog.bioplat.org/wp-content/uploads/2017/09/Manual-sobre-Biorrefiner%C3%ADa...">http://blog.bioplat.org/wp-content/uploads/2017/09/Manual-sobre-Biorrefiner%C3%ADa...</a> Fetched: 4/14/2021 6:04:00 AM		2
<b>W</b>	URL: <a href="http://biblioteca.olade.org/opac-tmpl/Documentos/old0155.pdf">http://biblioteca.olade.org/opac-tmpl/Documentos/old0155.pdf</a> Fetched: 2/27/2021 8:12:18 AM		3
<b>W</b>	URL: <a href="https://1library.co/document/q7wwn9kz-pirolisis-baja-temperatura-pomasa-manzana-pr...">https://1library.co/document/q7wwn9kz-pirolisis-baja-temperatura-pomasa-manzana-pr...</a> Fetched: 1/19/2021 4:02:44 AM		1
<b>W</b>	URL: <a href="https://ocw.unizar.es/ocw/mod/resource/view.php?id=631">https://ocw.unizar.es/ocw/mod/resource/view.php?id=631</a> Fetched: 10/15/2019 7:18:46 PM		2
<b>W</b>	URL: <a href="https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/benceno/">https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/benceno/</a> Fetched: 4/14/2021 6:04:00 AM		1
<b>SA</b>	<b>Report Etilenglicol.pdf</b> Document Report Etilenglicol.pdf (D75604642)		4
<b>SA</b>	<b>Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE / MANOBANDA_GEANINE_BIOCOMBUSTIBLES.pdf</b> Document MANOBANDA_GEANINE_BIOCOMBUSTIBLES.pdf (D101550632) Submitted by: edluna@espe.edu.ec Receiver: edluna.espe@analysis.orkund.com		2
<b>W</b>	URL: <a href="http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/18969">http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/18969</a> Fetched: 4/14/2021 6:04:00 AM		3
<b>W</b>	URL: <a href="http://hdl.handle.net/10016/22984">http://hdl.handle.net/10016/22984</a> Fetched: 4/14/2021 6:04:00 AM		2
<b>W</b>	URL: <a href="https://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/140886.pdf">https://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/140886.pdf</a> Fetched: 4/14/2021 6:04:00 AM		2
<b>W</b>	URL: <a href="https://www.researchgate.net/profile/Jessi_Osorio_Velasco/publication/281976634_Pi...">https://www.researchgate.net/profile/Jessi_Osorio_Velasco/publication/281976634_Pi...</a> Fetched: 1/11/2021 1:11:23 PM		1
<b>SA</b>	<b>ARTICULO REDACTADO.docx</b> Document ARTICULO REDACTADO.docx (D28951923)		2





**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE PETROQUÍMICA**

**RESPONSABILIDAD DE AUTORÍA**

Yo, **Molina Vallejo Janine Damaris** con cédula de ciudadanía N.º 1724716095, declaro que el contenido, ideas y criterios del trabajo de Unidad de Integración Curricular: **“Estudio para la determinación de las rutas de conversión de la biomasa lignocelulósica hacia la producción de químicos de alto valor agregado, con viabilidad económica, ambiental y social”** es de mi autoría y responsabilidad, cumpliendo con los requisitos legales, teóricos, científicos, técnicos y metodológicos establecidos por la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, respetando los derechos intelectuales de terceros y referenciando las citas bibliográficas.

Latacunga, 13 de abril del 2021

---

**Molina Vallejo Janine Damaris**

**C.C.: 1724716095**



**DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LA ENERGÍA Y MECÁNICA**

**CARRERA DE PETROQUÍMICA**

**AUTORIZACIÓN DE PUBLICACIÓN**

Yo, **Molina Vallejo Janine Damaris**, con cédula de ciudadanía N.º 1724716095, autorizo a la Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE publicar el trabajo de Unidad de Integración Curricular: **“Estudio para la determinación de las rutas de conversión de la biomasa lignocelulósica hacia la producción de químicos de alto valor agregado, con viabilidad económica, ambiental y social”**, en el Repositorio Institucional, cuyo contenido, ideas y criterios son de mi responsabilidad.

Latacunga, 13 de abril del 2021

---

**Molina Vallejo Janine Damaris**

**C.C.: 1724716095**

## Dedicatoria

A Dios y a mis Padres.

## Agradecimiento

En primer lugar, a Dios, infinitas gracias por la fortaleza, paciencia y bendiciones brindadas durante toda mi vida.

A mis padres, Manuel y Damaris, que nunca se rindieron y siempre fueron y serán mi motor para salir adelante. Gracias por esta oportunidad, sé que no fue fácil, pero su amor y apoyo fue mi mayor motivación. Ustedes son el mayor de mis ejemplos.

A mis abuelitos, Papagenal y Petiz, que supieron apoyarme y aconsejarme cuando lo necesité, nunca me falten. A mis hermanos, Luis, Carolina, Sara y Daniel, que son mi tortura diaria y mi mayor alegría. A mi tío Osmar, que siempre creyó en mí y me impulsó a salir adelante, enseñándome que los límites no existen. A mi prima Mery, que me ayudó inmensamente para poder realizar mis prácticas pre-profesionales y desde siempre ha sido un gran ejemplo de superación para mí. A todos mis familiares, que apoyaron a mis padres y a mí de una u otra forma. Gracias, su granito de arena hizo posible este gran sueño.

A mis amigos que encontré a lo largo de este trayecto, y en especial a André B., Fernanda R., Jeslyn C., Natalí M., Geanine M., Andrea Ch., Raúl R., y Ángel G., quienes supieron ser un gran apoyo en momentos difíciles, en donde sus consejos y su buena fe nunca me faltaron. Me llevó el gran honor de poder llamarlos amigos.

A mi tutor de tesis Ing. David Luna, por sus consejos y motivaciones brindadas, por creer en mí y permitirme ser parte de este proyecto.

Y finalmente, a todos mis ingenieros que me dejaron una gran enseñanza, especialmente al Dr. Roman R., Dr. Pablo T., Ing. Isabel P, Ing. Eduardo M., e Ing. Amparito A. Muchísimas gracias por ser un gran ejemplo para todos los que tuvimos el honor de ser sus estudiantes.

**Tabla de contenidos**

<b>Carátula.....</b>	<b>1</b>
<b>Certificación .....</b>	<b>2</b>
<b>Certificación urkund.....</b>	<b>3</b>
<b>Responsabilidad de autoría .....</b>	<b>4</b>
<b>Autorización de publicación .....</b>	<b>5</b>
<b>Dedicatoria.....</b>	<b>6</b>
<b>Agradecimiento .....</b>	<b>7</b>
<b>Tabla de contenidos.....</b>	<b>8</b>
<b>Índice de figuras.....</b>	<b>12</b>
<b>Índice de tablas.....</b>	<b>13</b>
<b>Resumen .....</b>	<b>14</b>
<b>Abstract.....</b>	<b>15</b>
<b>Generalidades.....</b>	<b>16</b>
<b>Antecedentes.....</b>	<b>16</b>
<b>Planteamiento del problema .....</b>	<b>19</b>
<b>Justificación e importancia .....</b>	<b>22</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>23</b>
<i>Objetivo General.....</i>	<i>23</i>
<i>Objetivos Específicos.....</i>	<i>23</i>
<b>Hipótesis.....</b>	<b>23</b>
<b>Variables dependientes e independientes.....</b>	<b>24</b>
<i>Variables dependientes.....</i>	<i>24</i>
<i>Variables independientes.....</i>	<i>24</i>
<b>Fundamentación teórica .....</b>	<b>25</b>

<b>Biorefinería .....</b>	<b>25</b>
<i>Tipos de Biorefinerías.....</i>	<i>28</i>
Biorefinería de materia prima lignocelulósica.....	28
<i>Elementos principales de una Biorefinería .....</i>	<i>30</i>
<i>Análisis de una biorefinería .....</i>	<i>30</i>
<b>Biomasa.....</b>	<b>32</b>
<i>Biomasa lignocelulósica .....</i>	<i>33</i>
Celulosa .....	34
Hemicelulosa .....	35
Lignina .....	35
<i>Desechos agroindustriales.....</i>	<i>36</i>
<i>Procesos de transformación de la biomasa en productos químicos .....</i>	<i>37</i>
Procesos Físicos.....	37
Procesos Termoquímicos.....	39
<i>Gasificación.....</i>	<i>39</i>
Tipos de gasificadores .....	40
<i>Pirólisis .....</i>	<i>43</i>
<i>Combustión.....</i>	<i>44</i>
<i>Licuefacción .....</i>	<i>45</i>
Procesos Químicos .....	45
<i>Reformulación con vapor.....</i>	<i>45</i>
Procesos Biotecnológicos.....	46
<i>Fermentación .....</i>	<i>46</i>
<i>Digestión anaerobia .....</i>	<i>47</i>
<b>Producto químico .....</b>	<b>47</b>
<b>Biomasa lignocelulósica a plataformas químicas .....</b>	<b>48</b>

<i>Etileno</i> .....	49
Propiedades físicas y químicas del Etileno .....	50
Producción de etileno por métodos convencionales .....	51
Bioetileno .....	53
<i>Amoniaco</i> .....	54
Propiedades físicas y químicas del Amoniaco .....	55
Producción de amoniaco por métodos convencionales .....	55
<i>BTX</i> .....	57
Benceno.....	57
Propiedades físicas y químicas del Benceno .....	58
Tolueno .....	58
Propiedades físicas y químicas del Benceno .....	59
Xileno .....	60
Propiedades físicas y químicas de los isómeros del Xileno .....	61
Metodología .....	62
Introducción.....	62
Tipo de investigación.....	62
<i>Investigación exploratoria</i> .....	62
<i>Investigación descriptiva</i> .....	63
Diseño de investigación .....	63
<i>Diseño documental</i> .....	64
Resultados y Discusión .....	66
Ruta de conversión hacia la producción de Etileno a partir de Bioetanol .....	66
Descripción del proceso.....	67
Análisis .....	70
Proceso de obtención de Amoniaco .....	75

<i>Proceso de gasificación</i> .....	77
<i>Pretratamiento del gas</i> .....	77
<i>Proceso Haber Bosch</i> .....	78
<i>Análisis</i> .....	80
Proceso de obtención de Benceno, Tolueno y Xileno .....	85
<i>Análisis</i> .....	88
Conclusiones y Recomendaciones.....	89
Conclusiones .....	89
Recomendaciones .....	91
Bibliografía .....	92
Anexos .....	102

**Índice de figuras**

<b>Figura 1</b> <i>Representación de las cadenas de valor de origen biológico integradas de una biorefinería.....</i>	25
<b>Figura 2</b> <i>Biorefinería de materia prima lignocelulósica. ....</i>	29
<b>Figura 3</b> <i>De izquierda a derecha, gasificadores updraft, de lecho fluidizado y downdraft.....</i>	42
<b>Figura 4</b> <i>Estructura del monómero de etileno. ....</i>	50
<b>Figura 5</b> <i>Diagrama de proceso de una planta de etileno a base de etanol. ....</i>	53
<b>Figura 6</b> <i>Estructura del amoniaco. ....</i>	55
<b>Figura 7</b> <i>Diagrama del proceso Haber-Bosch.....</i>	56
<b>Figura 8</b> <i>Estructura del benceno ....</i>	58
<b>Figura 9</b> <i>Estructura del tolueno.....</i>	59
<b>Figura 10</b> <i>De arriba hacia abajo la estructura de los isómeros orto-meta-para xileno. ....</i>	60
<b>Figura 11</b> <i>Diagrama de flujo del proceso para la sección de deshidratación de etanol. ....</i>	67
<b>Figura 12</b> <i>Diagrama del proceso de obtención de etileno a partir de etanol. ....</i>	70
<b>Figura 13</b> <i>Diagrama de proceso de la síntesis de amoniaco a partir de biomasa. ....</i>	76
<b>Figura 14</b> <i>Configuración experimental para la despolimerización catalítica de lignina. ....</i>	87

## Índice de tablas

<b>Tabla 1</b> <i>Comparación de refinerías y biorefinerías.</i> .....	27
<b>Tabla 2</b> <i>Análisis FODA en una biorefinería.</i> .....	30
<b>Tabla 3</b> <i>CHO - Composición de petróleo crudo, grasas y aceites, y biomasa lignocelulosa.</i> .....	49
<b>Tabla 4</b> <i>Propiedades del etileno.</i> .....	51
<b>Tabla 5</b> <i>Propiedades del amoniaco.</i> .....	55
<b>Tabla 6</b> <i>Propiedades del benceno.</i> .....	58
<b>Tabla 7</b> <i>Propiedades del tolueno.</i> .....	59
<b>Tabla 8</b> <i>Propiedades de los isómeros del xileno.</i> .....	61
<b>Tabla 9</b> <i>Procesos de producción de etileno a partir de biomasa lignocelulósica</i> .....	71
<b>Tabla 10</b> <i>Características de los tipos de reactor para la deshidratación de etanol.</i> .....	73
<b>Tabla 11</b> <i>Tipo de catalizadores para la deshidratación catalítica de etanol.</i> .....	74
<b>Tabla 12</b> <i>Dimensiones de reactores adiabáticos de lecho fijo para la producción de etileno.</i> .....	75
<b>Tabla 13</b> <i>Equipos principales y secundarios en el procesamiento de amoniaco.</i> .....	76
<b>Tabla 14</b> <i>Dimensionamiento de equipos principales para el proceso de amoniaco.</i> .....	80
<b>Tabla 15</b> <i>Comparativa entre diferentes catalizadores.</i> .....	82
<b>Tabla 16</b> <i>Procesos de síntesis de NH<sub>3</sub> basados en SMR con los basados en Fe comercial y Ru.</i> ....	84
<b>Tabla 17</b> <i>Tecnologías para la purificación del nitrógeno.</i> .....	85

## Resumen

Se realizó una investigación bibliográfica para determinar las rutas de conversión existentes para la producción de productos químicos de alto valor añadido para el aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica obtenida de desechos agroindustriales generados en la provincia de Cotopaxi como materia prima, con la finalidad de clasificar aquellas con mayor viabilidad y sostenibilidad. La recopilación de la información se dio a través de variados trabajos investigativos, encontrados en diferentes plataformas académicas digitales. La selección de los productos químicos fue realizada investigando los productos petroquímicos de mayor demanda comercial, resultando como candidatos el etileno, amoníaco e hidrocarburos aromáticos como BTX. Los procesos seleccionados para este estudio fueron en su mayoría aquellos ya existentes a escala industrial y comercial pero que empleaban otro tipo de materia prima como recursos no renovables. Finalmente las rutas de conversión viables fueron la deshidratación de bioetanol para producir etileno, en donde el proceso de obtención del bioetanol es la fermentación del gas de síntesis; y la producción de amoníaco por el proceso Haber-Bosch en conjunto con el proceso de gasificación de la biomasa para producir gas de síntesis rico en  $H_2$ , los cuales además, después de un análisis bibliográfico en base a la tecnología, condiciones de operación y equipos empleados, resultaron tener una factibilidad económica y ambiental. Para la producción de BTX, se plantea una ruta aún en etapa de desarrollo como lo es la despolimerización de la lignina, encontrando prometedores resultados para futuras investigaciones experimentales.

Palabras clave:

- **RUTAS DE CONVERSIÓN**
- **PRODUCTOS QUÍMICOS**
- **BIOMASA LIGNOCELULÓSICA**
- **VIABILIDAD**

### **Abstract**

A bibliographic research was conducted to determine the existing conversion routes for the production of high value-added chemical products for the use of lignocellulosic biomass obtained from agroindustrial waste generated in the province of Cotopaxi as raw material, in order to classify those with greater viability and sustainability. The information was collected through various research works found in different digital academic platforms. The selection of the chemical products was made by investigating the petrochemical products with the highest commercial demand, resulting in ethylene, ammonia and aromatic hydrocarbons such as BTX as candidates. The processes selected for this study were mostly those already existing at industrial and commercial scale but using other types of feedstock as non-renewable resources. Finally, the viable conversion routes were the dehydration of bioethanol to produce ethylene, where the process to obtain bioethanol is the fermentation of synthesis gas; and the production of ammonia by the Haber-Bosch process in conjunction with the biomass gasification process to produce H<sub>2</sub>-rich synthesis gas, which also, after a bibliographic analysis based on the technology, operating conditions and equipment used, proved to be economically and environmentally feasible. For the production of BTX, a route still in the development stage is proposed, such as the depolymerization of lignin, finding promising results for future experimental research.

Key words:

- **CONVERSION ROUTES**
- **CHEMICAL PRODUCTS**
- **LIGNOCELLULOSIC BIOMASS**
- **VIABILITY**

## Capítulo I

### 1. Generalidades

#### 1.1 Antecedentes

La International Energy Agency Bioenergy Task 42 define a la biorefinación como: “El procesamiento sostenible de biomasa en un espectro de productos comercializables y en energía.” Este proceso tiene como constituyente principal el concepto de sostenibilidad, la cual debe ser evaluada en aspectos ambientales, económicos y sociales (E. de Jong, 2009)

Apoyados en este concepto, actualmente en todo el mundo se está intensificando pasar de la economía vigente basada en material de origen fósil a una economía sostenible que se fundamente en la conversión de la biomasa (E. de Jong, Higson, Walsh, & Wellisch, 2012). Dado que, según datos estadísticos dentro de los 170 mil millones de toneladas métricas de biomasa producida por año a través de la fotosíntesis, el 75% puede clasificarse como carbohidratos y donde solo el 3-4% de estos compuestos son utilizados por los seres humanos con fines alimentarios y no alimentarios (Corma, Iborra, & Velty, 2007). Para lograr esta transición exitosamente es necesario el desarrollo de sistemas de biorefinerías que permitan un procesamiento altamente eficiente y rentable de materia prima biológica para una amplia variedad de productos, y una integración exitosa en las instalaciones actuales (E. de Jong et al., 2012).

Una de las alternativas de materia prima de origen biológico es la biomasa lignocelulósica, la cual es una fuente importante de energía renovable de origen residual, capaz de ser utilizada para la producción de biocombustibles, cogeneración de energía eléctrica y generación de compuestos químicos (Piñeros, 2014).

En consecuencia a lo citado, se procede a realizar una revisión bibliográfica acerca de este tema de estudio encontrando que, en Colombia, en la investigación elaborada por Piñeros, se utiliza la biomasa de tipo lignocelulósico derivada de desechos agroindustriales con alto potencial de producción como: el bagazo de caña, residuos de la industria bananera y platanera, residuos de la industria del café, cascarillas de arroz y raquis de palma; para la generación de biocombustibles y productos de alto valor agregado, como por ejemplo el ácido levulínico, utilizado en la industria alimentaria como acidulante, farmacéutica y en la elaboración de polímeros (Piñeros, 2014).

En otras investigaciones analizadas, se plantea rutas químicas para la transformación de biomasa en productos químicos de alto valor agregado, centrandó su estudio en la síntesis a través de catálisis heterogénea, describe procesos catalíticos respetuosos con el medio ambiente que puedan sustituir a los existentes. Puntualiza dos métodos de transformación de los azúcares en productos, los cuales son: proceso de fermentación y la transformación química. Como un ejemplo se plantea la fermentación de glucosa en la cual se obtiene como uno de sus productos el ácido láctico, este luego pasa por un proceso de hidrogenación para finalmente obtener el propilenglicol, el cual es considerado como un producto químico básico con una amplia gama de usos (Corma et al., 2007).

En el informe presentado por Werpy, detalla los resultados de la selección de posibles candidatos a partir de azúcares y gas de síntesis obtenidos de biomasa. Identifica doce productos químicos denominados “building blocks” sintetizados a través de conversiones biológicas o químicas, los cuales poseen en su estructura múltiples grupos funcionales que tienen el potencial para posteriormente transformarse en productos de alto valor agregado. Este estudio comenzó con una lista de 300 productos químicos aproximadamente los cuales fueron descartándose mediante un proceso de investigación iterativa fundamentada en el

modelo petroquímico de los “building blocks”, datos químicos, datos de mercado conocidos, propiedades, desempeño de los candidatos potenciales y la experiencia industrial; llegando a seleccionar a 30 posibles candidatos. Finalmente, este listado se reduce a 12 al analizar la complejidad técnica de las rutas de síntesis y los mercados potenciales para los “building blocks” y sus respectivos derivados (Werpy, Holladay, & White, 2004)

Finalmente, se presenta resultados de la selección de posibles candidatos químicos a partir de la biorefinación de la lignina. En este reporte se analiza el papel de la lignina como recurso renovable de materia prima para la síntesis de posibles materiales y productos químicos que podrían ser utilizados como un motor en una biorefinería, y además se evalúa las áreas técnicas que deberían desarrollarse para hacer factible el uso de esta fracción lignocelulósica. Se examina las oportunidades potenciales que surgen de la utilización de la lignina, categorizadas para corto, mediano y largo plazo. En la primera categoría se encuentra: la energía, combustibles y gas de síntesis; en la segunda se tiene las macromoléculas, y posteriormente como tercera categoría se posicionan los aromáticos y monómeros diversos (Holladay, White, Bozell, & Johnson, 2007).

De este modo, se recalca la importancia que estas investigaciones brindan para el planteamiento de nuevas rutas de conversión más eficientes, que permitirán la conversión de productos químicos de alto valor añadido, mediante el uso y aprovechamiento de materia prima renovable como la biomasa lignocelulósica derivada de desechos agroindustriales, que se encuentra ampliamente disponible, es económicamente viable, y puede cultivarse y procesarse de manera sostenible.

## 1.2 Planteamiento del problema

La producción de bioproductos se derivan total o parcialmente de materia prima de origen biológico, excluyendo los materiales incrustados en formaciones geológicas y/o fosilizadas. Estos se obtienen mediante rutas químicas o bioquímicas de los denominados “building blocks” que son unidades estructurales, elementos constitutivos, componentes esenciales de cada proceso de biorefinación. Para que un producto procesado de un recurso renovable tenga mayor viabilidad comercial que su competencia petroquímica debe poseer propiedades mejoradas y/o con costes de producción inferiores o que técnicamente no se pueda obtener a partir de material de origen fósil (BioPlat & SUSCHEM, 2017)

Enfocados en primera instancia en la industria química desde un punto de vista económico, el Consejo Internacional de Asociaciones Químicas (The International Council of Chemical Associations, ICCA) en su informe presentado resalta que la mencionada industria “aporta 5,7 billones de dólares al PIB mundial (de forma directa, indirecta e inducida) y contribuye a crear 120 millones de empleos. Siendo el sector químico proveedor de casi todos los sectores manufactureros” (Nairobi, 2019). Por otro lado, Chemical Market Global Report en el año 2019 reporta que, la región que presenta el mayor mercado de productos químicos a nivel mundial es Asia con un 47%, seguidamente América del Norte con un 18% del mercado y por último África con 3% del mercado de productos químicos. Se espera que la producción química básica durante 2017-2032 tanto para China como EE.UU., sea del 6,7% y 2,2% respectivamente (Castro, 2020)

En Ecuador, según el Instituto Nacional de Estadística y Censos (INEC) en la encuesta nacional por muestreo de la producción industrial realizada en el año 2007, se obtuvo una producción total de \$1109.883.254 de la fabricación de sustancias y productos químicos, representando esto un 6,03% de la producción total de la industria manufacturera, estando solo

por debajo de la elaboración de productos, alimentos y bebidas, y de la fabricación de coque, productos de la refinación de petróleo y combustible nuclear (INEC, 2007). Esta producción en el año 2005 tuvo una participación en el PIB de 12,6%, superando al sector maderero que logró un 9,58% (Dávila, 2011). También, se puede mencionar la evolución de la industria manufacturera en el país, la cual tuvo un porcentaje de participación para el año 2013 de 5,2%, equivalente a 390 empresas dedicadas a esta actividad, con una variación promedio de +4,1% entre los años 2010 y 2013 (Garzón, Kulfas, Palacios, & Tamayo, 2016).

En base a lo citado, se puede observar que la producción de químicos en general representa una gran fuente de ingresos económicos tanto a nivel mundial como nacional. Sin embargo, dada la problemática que causa la dependencia hacia los recursos no renovables como el petróleo y el gas natural, es de gran interés la búsqueda de nuevas alternativas de procesamiento de estos productos químicos que sean ambientalmente favorables y económicamente viables.

La biomasa lignocelulósica es el recurso renovable que da inicio a un camino prometedor para una nueva economía mundial que compita con el modelo económico basado en la petroquímica, dado que es de fácil adquisición y de bajo costo. Es generada en resultado de procesos agroindustriales como el cultivo de alimentos o frutos, obteniendo de esta actividad desechos de cáscaras, hojas y tallos (Piñeros, 2014). En el país, la agroindustria representa un sector de participación importante para la economía, la cual, según PRO ECUADOR, cuenta con 1,46 millones de hectáreas utilizadas para cultivos permanentes y 0,91 millones para cultivos transitorios en todo el territorio nacional (Merchán, Maldonado, Palacios, & Herrera, 2017). Para el año 2018, según informes publicados, el Ecuador registró más de 23000 millones de kilogramos en la producción de cultivos agrícolas, los cuales se estima que anualmente generan

cerca de 2200 millones de kilogramos de residuos, que en su gran mayoría están compuestos por almidón o recursos lignocelulósicos (Riera, Maldonado, & Palma, 2018).

Los residuos generados de los procesos agroindustriales en territorio ecuatoriano no tienen una aplicación directa en la industria de manufactura de productos químicos de alto valor añadido diferente a sus usos tradicionales como abonos orgánicos y quema; o estos simplemente son dispuestos de manera inadecuada en botaderos, que al ser arrastrados por la acción del viento contribuyen al bloqueo de las cuencas de los ríos, lo que genera además de una contaminación de los afluentes, una contaminación visual. Esto debido al desconocimiento del valor agregado que tiene este material lignocelulósico y por ende la falta de tecnologías para su preparación y caracterización en el país (Riera et al., 2018).

Bajo este contexto y los múltiples impulsores que tiene este procesamiento bioeconómico, entre estos: el desarrollar una economía ambientalista y socialmente sostenible; el cambio climático y la disminución de las emisiones de gases de efecto invernadero; la perspectiva de que el petróleo, el gas y el carbón puedan alcanzar su máxima producción en un futuro no muy lejano, lo que ocasione incertidumbre en sus precios; el deseo de muchos países de diversificar sus fuentes de energía para así mitigar su dependencia excesiva al material de origen fósil; y por último la necesidad de estimular el desarrollo regional y rural (E. de Jong et al., 2012). Es que es necesario fomentar la investigación e innovación de tecnologías sostenibles que sean técnicas y económicamente competitivas a los sistemas de producción tradicionales de productos químicos en el país, para generar conocimiento sobre el ámbito de biorefinerías y así transferirlas de una manera eficaz al mercado industrial de la provincia de Cotopaxi.

### 1.3 Justificación e importancia

La perspectiva general del concepto de biorefinería es buscar rutas viables de transformación para obtener de las distintas fracciones presentes en la materia prima una amplia variedad de productos de alto valor agregado, asemejándose así a la refinación petrolera existente, que ha traído durante su proceso varios problemas ambientales (Carvalho, Duarte, & Gírio, 2008).

Según la Energy Information Administration (EIA) de EE.UU., proyecta que el consumo mundial de energía incrementará conjuntamente con la población y el desarrollo del país, en un 56% entre 2010 y 2040, pasando de  $524 \times 10^{15}$  Btu a  $820 \times 10^{15}$  Btu (Elumalai, Agarwal, Runge, & Sangwan, 2018). Lo que conlleva a la industria química a considerar cada vez más la síntesis de productos y polímeros a partir de recursos renovables como un mercado atractivo de inversión, ya que se estima que la fabricación de estos productos de base biológica podría generar entre \$10 y \$15 mil millones de ingresos para esta industria a nivel mundial (E. de Jong et al., 2012). Sin embargo, para que se establezca este nuevo modelo económico, es fundamental el desarrollo de tecnologías de conversión de la biomasa más eficientes y económicas, consiguiendo así que los bioproductos sean competencia para sus homólogos petroquímicos.

La fluctuación de los precios del petróleo y la demanda de los consumidores hacia productos respetuosos con el medio ambiente crean la necesidad e importancia de realizar este estudio acerca de las rutas de conversión para el aprovechamiento de los desechos agroindustriales existente en la provincia de Cotopaxi como estrategia para mejorar la rentabilidad del sector agroindustrial y contribuir a conservar el medio ambiente mediante el desarrollo de un mercado nuevo e innovador de procesos y productos “verdes”, garantizando la sostenibilidad económica, medioambiental y social.

## **1.4 Objetivos**

### **1.4.1 Objetivo General**

Establecer rutas de conversión de biomasa lignocelulósica para la producción de químicos de alto valor añadido mediante el aprovechamiento de desechos agroindustriales de la provincia de Cotopaxi, a partir de un estudio bibliográfico

### **1.4.2 Objetivos Específicos**

- Analizar los productos petroquímicos básicos de mayor valor añadido y económicamente viables que puedan ser obtenidos a través de plataformas de biorefinación en cuanto a su complejidad técnica de producción y potencialidad del mercado.
- Plantear los procesos secundarios viables de biorefinación de biomasa lignocelulósica para la formación de bioquímicos de alto valor agregado mediante una investigación bibliográfica.
- Determinar mediante un estudio bibliográfico, procesos catalíticos factibles de biorefinación de las fracciones de biomasa lignocelulósica hacia la transformación de productos químicos y bio-aromáticos.
- Establecer los procesos factibles para la biorefinación de la biomasa lignocelulósica en gas de síntesis para la producción amoniaco bibliográficamente.

## **1.5 Hipótesis**

El uso de biomasa lignocelulósica obtenida de desechos agroindustriales de la provincia de Cotopaxi como materia prima, permitirá establecer rutas de conversión viables y sostenibles para la producción de químicos que compitan con los procesos de refinación existentes.

## **1.6 Variables dependientes e independientes**

### **1.6.1 *Variables dependientes***

Aspectos químicos, tecnológicos, medioambientales

### **1.6.2 *Variables independientes***

Rutas de conversión de biomasa lignocelulósica

## Capítulo II

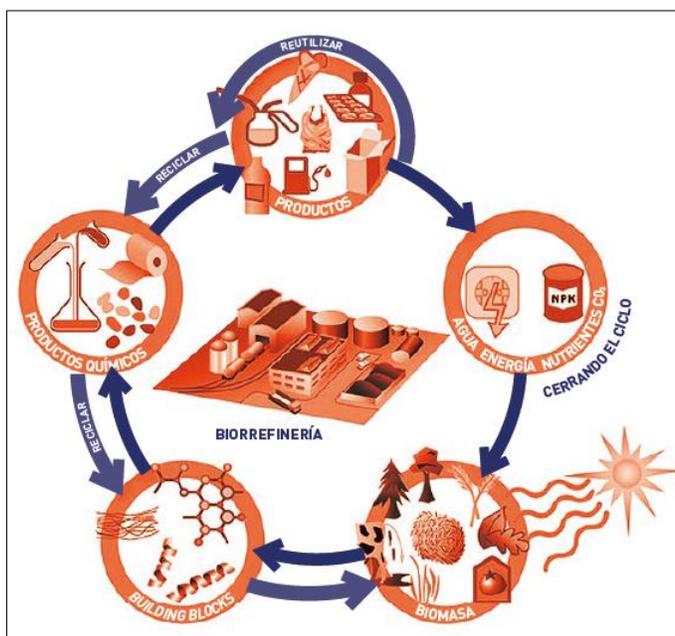
### 2. Fundamentación teórica

#### 2.1 Biorefinería

Proceso de mejoramiento sostenible de la materia prima, que tiene como objetivo incrementar el valor de las diferentes fracciones de la biomasa como material y fuentes de energía. Una biorefinería debe producir al menos un producto químico de alto valor agregado, además de material de baja calidad y alto volumen; y un producto energético a más de calor y electricidad. En donde, todos los requisitos energéticos de las rutas de conversión de biomasa deben ser abastecidos internamente mediante la producción de calor y electricidad a través de la combustión de residuos (Gallezot, 2012).

**Figura 1**

*Representación de las cadenas de valor de origen biológico integradas de una biorefinería.*



*Nota.* Adaptado de *Manual sobre las Biorefinerías en España* (p.15), por BioPlat & SUSCHEM, 2017, Ministerio de Economía, Industria y Competitividad de España.

De manera general, una biorefinería consta de dos principales procesos que son: primarios y secundarios. Los procesos primarios de esta industria tienen como objetivo principal la separación de las diferentes fracciones de la biomasa en productos intermedios tales como: celulosa, almidón, azúcar, lignina, aceite vegetal, biogás, fracciones proteicas, proteínas individuales, metabolitos vegetales y microbianos; los cuales dependerán del tipo de biomasa a tratar. En esta primera instancia se incluyen procesos de acondicionamiento y descomposición de la biomasa y operaciones de pretratamiento. Durante esta etapa se originan productos intermedios denominados plataformas de biorefinación, las cuales servirán como materia prima para los siguientes procesos (BioPlat & SUSCHEM, 2017).

Los procesos secundarios que intervienen en una biorefinería están a cargo de la conversión y procesamientos adicionales que generan un gran número de productos a partir de las plataformas de biorefinación. En la etapa de conversión los materiales intermedios son procesados total o parcialmente en precursores y en otros productos intermedios, los cuales en sucesivas conversiones son refinados total o parcialmente a productos de mayor valor añadido (BioPlat & SUSCHEM, 2017). Una vez descrito lo que es una biorefinería y sus principales procesos, es esencial puntualizar las principales similitudes y diferencias de las refinerías petroquímicas vs una biorefinería, esta comparación se la puede observar en la Tabla 1 (E. de Jong & Jungmeier, 2015).

Tabla 1

*Comparación de refinerías y biorefinerías.*

	<b>Refinería</b>	<b>Biorefinería</b>
<b>Materia Prima</b>	Materia prima relativamente homogénea.  Bajo contenido de oxígeno.  El peso del producto (mol/mol) generalmente aumenta con el procesamiento. Algo de azufre presente.  A veces alto contenido de azufre.	Materia prima heterogénea con respecto a los componentes a granel, por ejemplo: carbohidratos, lignina, proteínas, aceites, extractos y / o cenizas. La mayor parte del material de partida está presente en forma polimérica (celulosa, almidón, proteínas, lignina). Alto contenido de oxígeno.  El peso del producto (mol/mol) generalmente disminuye con el procesamiento. Bajo contenido de azufre.  A veces alto contenido inorgánico, especialmente sílice.
<b>Composición “Building block”</b>	Building blocks principales: etileno, propileno, metano, isómeros de benceno, tolueno, xileno.	Building blocks principales: glucosa, xilosa, ácidos grasos (p. Ej., Oleico, esteárico, sebáico)
<b>Procesos (Bio)químicos</b>	Procesos casi exclusivamente químicos. Introducción de heteroátomos (O, N, S). Procesos relativamente homogéneos para llegar a los building blocks: craqueo por vapor, reformado catalítico. Amplia gama de conversiones químicas.	Combinación de procesos químicos y biotecnológicos. Eliminación de oxígeno.  Procesos relativamente heterogéneos para llegar a los building blocks.  Menor gama de conversiones químicas: deshidratación, hidrogenación, fermentación.
<b>Productos químicos intermedios producidos a escala comercial</b>	Numerosos	Pocos pero en aumento (por ejemplo: etanol, furfural, biodiésel, monoetanolglicol, ácido láctico, ácido succínico)

*Nota.* Recuperado de *Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries* (p. 18), por

E. de Jong, & G. Jungmeier, 2015, Elsevier.

### **2.1.1 Tipos de Biorefinerías**

En la actualidad las biorefinerías se clasifican en base a criterios como: grado de desarrollo tecnológico, tipo de biomasa utilizada, principal tipo de procesos de conversión que se emplee o complejidad del proceso de abarcar el desarrollo de productos a partir de distintas plataformas (E. de Jong, 2009):

- Biorefinerías avanzadas
- Biorefinerías convencionales
- Biorefinerías de cultivo completo
- Biorefinerías marinas
- Biorefinerías verdes
- Biorefinerías de 1<sup>a</sup>, 2<sup>a</sup> y 3<sup>a</sup> generación
- Biorefinerías termoquímicas
- Biorefinerías de materia prima lignocelulósica
- Biorefinerías con dos plataformas

#### **a) Biorefinería de materia prima lignocelulósica.**

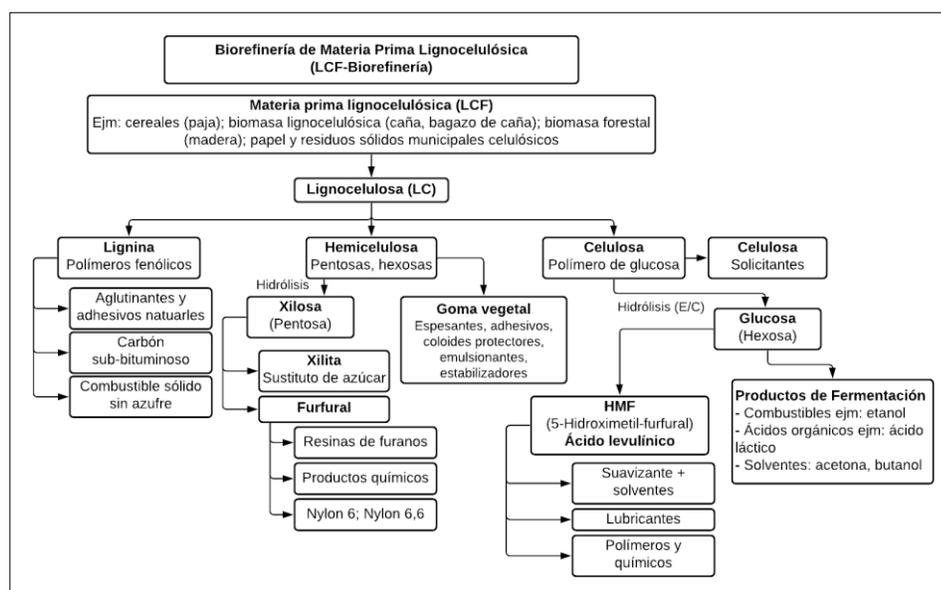
Este tipo de biorefinería engloba el refinado las diferentes variedades de biomasa lignocelulósica en productos intermedios como la celulosa, hemicelulosa y lignina, con la finalidad de ser procesados es un amplio espectro de productos químicos y bioenergía (E. de Jong & Jungmeier, 2015). Considerada entre las posibles biorefinerías industriales a gran escala con mayor éxito en un futuro, dado que la materia prima de mencionado proceso es óptima y los productos de conversión tienen una buena disposición tanto en el mercado petroquímico tradicional como en el de los futuros productos de base biológica (Kamm & Kamm, 2004).

Sin embargo, dentro de este proceso sostenible, el desafío a enfrentar es la insatisfacción generada por la utilización común de la lignina como combustible, adhesivo o aglutinante, puesto que, esta fracción lignocelulósica posee cantidades considerables de hidrocarburos mono aromáticos que, si fueran aislados de forma económicamente eficiente, podrían agregar un importante aumento de valor a los procesos primarios (Kamm & Kamm, 2004). En la Figura 2, se puede observar un resumen de los posibles productos de una biorefinería de materia prima lignocelulósica.

Las aplicaciones proyectadas a futuro para la lignina dentro del proceso de biorefinación incluyen productos químicos de valor agregado como componentes fenólicos, mientras que para la celulosa y hemicelulosa que son azúcares C6 y C5, se espera que sean utilizadas como materia prima para conversiones catalíticas químicas (E. de Jong & Jungmeier, 2015).

**Figura 2**

*Biorefinería de materia prima lignocelulósica.*



*Nota.* Adaptado de *Biorefinery-systems* (p.2), por B. Kamm, & M. Kamm, 2004, *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 18(1).

### 2.1.2 Elementos principales de una Biorefinería

Según (BioPlat & SUSCHEM, 2017), las biorefinerías se encuentran formadas por cuatro elementos principales, que son:

- Materias primas: Cultivos, residuos agrícolas, aprovechamientos y residuos forestales, biomásas ganaderas, industriales y domésticas.
- Plataformas: De aceites vegetales y lípidos, lignocelulosa, azúcares, proteínas, biogás y gas de síntesis.
- Procesos: Físicos, termoquímicos, químico y biotecnológicos.
- Productos: Bioenergía y bioproductos.

### 2.1.3 Análisis de una biorefinería

El estado en la actualidad de una biorefinería puede ser ejemplificada mediante un análisis de las fortalezas, debilidades, oportunidades y amenazas que presenta este proceso sostenible (Tabla 2) (E. de Jong & Jungmeier, 2015).

**Tabla 2**

*Análisis FODA en una biorefinería.*

<b>Fortalezas</b>	<b>Debilidades</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Añadir valor al uso sostenible de la biomasa</li> <li>• Maximizar la eficiencia de la conversión de la biomasa, minimizando las necesidades de materias primas.</li> <li>• Producción de un espectro de productos de base biológica y bioenergía que sustentan toda la economía de base biológica.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Amplia zona sin definir y sin clasificar</li> <li>• Es necesario la participación de las partes interesadas de los diferentes sectores del mercado como los agrícolas, energéticos, químicos y entre otros, en toda la cadena de valor de la biomasa.</li> <li>• Los procesos/conceptos de biorefinerías más prometedores no están claros.</li> </ul>

<b>Fortalezas</b>	<b>Debilidades</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Fundamentación sólida de conocimientos para abordar las cuestiones técnicas y no técnicas que pueden llegar a obstaculizar el camino de implantación.</li> <li>• Proceso conocido por algunos sectores del mercado como alimentación y papel, en donde su práctica es habitual.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• No están claras las cadenas de valor más prometedoras de la biomasa, incluidos los volúmenes/precios de mercado actuales y futuros.</li> <li>• Estudio y desarrollo de conceptos en vez de realizar implementaciones en el mercado real.</li> <li>• Variabilidad de la calidad y la densidad energética de la biomasa.</li> </ul>
<b>Oportunidades</b>	<b>Amenazas</b>
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Contribuye de manera significativa al desarrollo sostenible.</li> <li>• Desafío de los objetivos políticos nacionales, europeos y mundiales que se centran en el uso sostenible de la biomasa para la producción de bioenergía.</li> <li>• Consenso internacional sobre el hecho de que la disponibilidad de biomasa es limitada, por lo que las materias primas deben utilizarse de la manera más eficiente posible, es decir, el desarrollo de biorefinerías polivalentes en un marco de escasez de materias primas y energía.</li> <li>• Desarrollo internacional de una cartera de conceptos de biorefinería, incluyendo la composición de los procesos técnicos.</li> <li>• Fortalecimiento de la posición económica de varios sectores del mercado por ejemplo: agricultura, silvicultura química y energía.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cambio económico y caída de los precios de los combustibles a base de petróleo.</li> <li>• Rápida implantación de otras tecnologías de energía renovables que satisfagan las demandas del mercado.</li> <li>• Ausencia de igualdad de condiciones en lo que respecta a los productos de base biológica y la bioenergía, esto en consecuencia de ser evaluados con un estándar más alto.</li> <li>• Disponibilidad y contractibilidad global, nacional y regional de las materias primas, por ejemplo: cambio climático, políticas, logística.</li> <li>• Difícil acceso a capital de inversión (elevado) para iniciativas piloto y de demostración. La infraestructura industrial existente aún no está amortizada.</li> <li>• Políticas gubernamentales fluctuantes (a largo plazo).</li> <li>• Cuestionamiento de alimentos / combustibles (competencia de uso de la tierra) y sostenibilidad de la producción de biomasa.</li> <li>• Los objetivos de los usuarios finales suelen centrarse en un solo producto.</li> </ul>

*Nota.* Recuperado de *Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries* (p. 29), por

E. de Jong, & G. Jungmeier, 2015, Elsevier.

Como conclusión al análisis FODA presentado se tiene que, la biorefinería aún demanda más innovación, pero es de gran importancia dado que ofrece oportunidades a todos los sectores económicos contribuyendo de manera significativa a un desarrollo sostenible, es por eso que, se incentiva a la construcción de una economía de base biológica puesto que ayudará a superar las dificultades actuales y asentar las bases de una industria respetuosa con el medio ambiente (E. de Jong & Jungmeier, 2015).

## **2.2 Biomasa**

Toda materia orgánica que proviene de árboles, plantas y desechos de animales, de la industria agrícola, aserraderos o urbanos; que tiene la capacidad de poder transformarse en energía y en múltiples sustancias químicas de alto valor añadido (Cortés Ortíz, 2011). Dada su procedencia se puede clasificar en: Biomasa agrícolas, forestales, ganaderas, industriales y domésticas (BioPlat & SUSCHEM, 2017).

La biomasa es la única fuente de energía renovable que se considera consumible, a diferencia del resto de recursos renovables como sol, viento y agua, considerados no consumibles, en donde, para obtener un aprovechamiento eficiente es necesario someter esta materia prima a una serie de pretratamientos con el objetivo de acondicionarla y mejorar su valorización en los procesos de biorefinación (BioPlat & SUSCHEM, 2017). La biomasa para poder ser utilizada en la producción de biocombustibles y productos químicos, debe ser despolimerizada y desoxigenada. Esto se debe a que la presencia de oxígeno (O) en los biocombustibles reduce el contenido de calor de las moléculas y generalmente les da una alta polaridad, dificultando la mezcla con los combustibles fósiles. Para el caso de la generación de productos químicos se requiere una menor desoxigenación, dado que en este proceso la presencia de oxígeno a menudo brinda valiosas propiedades físicas y químicas al producto (Cherubini & Strømman, 2011). Comparando la estructura química de este recurso renovable

con la del petróleo, se puede observar que la biomasa generalmente tiene muy poco hidrógeno, por lo tanto, debe ser añadido; demasiado oxígeno, el cual debe ser rechazado; y una fracción más baja de carbono, que debe retenerse a lo largo de la cadena de valor (Cherubini, 2010).

Entre las ventajas y desventajas que presenta la variedad de composición de las materias primas de biomasa se encuentra que permite a las biorefinerías fabricar más variedad de productos que la refinación del petróleo, pero de la misma forma conlleva a que se necesita una gama relativamente mayor de tecnologías de procesamiento, las cuales en su gran mayoría aún se encuentra en un periodo pre-comercial (Cherubini & Strømman, 2011).

Entre las etapas fundamentales de los pretratamientos de la biomasa se tiene (BioPlat & SUSCHEM, 2017):

- Disminución de la granulometría.
- Disminución de la humedad.
- Densificación o compactación de las biomásas.
- Eliminación de los componentes no deseados.

### **2.2.1 Biomasa lignocelulósica**

Biomasa vegetal constituido por las principales sustancias poliméricas como la celulosa, hemicelulosa y lignina. Además, contiene pectina, proteína, extractos y compuestos orgánicos en proporciones relativamente menores (De Bhowmick, Sarmah, & Sen, 2018). Se encuentra compuesta por diferentes paredes celulares, en las cuales su estructura química depende de las especies de plantas. Se la clasifica en (1) desechos agrícolas que surgen principalmente de cultivos y actividades agrícolas, (2) cultivos especialmente elaborados para la producción de biocombustibles o electricidad, y (3) residuos forestales de zonas de tala forestal, excluyendo de

estos grupos a la biomasa formada por almidón, azúcares y proteínas (Sasmal & Mohanty, 2018).

Esta biomasa es tratada generalmente con agentes ácidos o alcalinos, los cuales liberan la celulosa, hemicelulosa y lignina. Las dos primeras fracciones suelen convertirse en glucosa, manosa (C6) y xilosa (C5) por hidrólisis (enzimática). Los azúcares C6 y en ocasiones los C5 se utilizan en la actualidad como materia prima para llevar a cabo la fermentación, que dará lugar a biocombustibles y/o productos químicos de valor añadido. La lignina por otra parte, es usada comúnmente para la producción combinada de calor y energía ya sea para su uso interno o venta (E. de Jong & Jungmeier, 2015).

#### **a) Celulosa.**

Homopolisacárido ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> que constituye el 30-50% de la materia seca lignocelulósica total, encargado de proporcionar resistencia mecánica a las plantas al ser parte principal de las paredes celulares de las mismas (De Bhowmick et al., 2018). Posee alto grado de polimerización de 10,000–15,000, siendo una especie de alto peso molecular, con una masa típicamente del orden de  $10^6$  kg/kmol (W. de Jong & van Ommen, 2014a).

Está compuesta por unidades de anhidro glucosa (azúcares 6), que se mantienen unidas por enlaces  $\beta$ -1,4 glicosídicos que conectan a aproximadamente 14000 unidades de D-glucopiranosido acoplados linealmente. Estos enlaces  $\beta$  glucosídicos ayudan a la degradación de la molécula de celulosa al ser enlaces débiles que se rompen fácilmente (W. de Jong & van Ommen, 2014a). Están estructurados en largas cadenas lineales denominadas microfibrillas, que se encuentran unidas por enlaces intra- e intermoleculares como puentes de hidrógeno y fuerzas de van der Waals, que forman una estructura cristalina resistente a la hidrólisis y regiones amorfas susceptibles a la degradación enzimática (Sasmal & Mohanty, 2018).

**b) Hemicelulosa.**

Heteropolímero ramificado constituyente del 20-40% de la materia seca (De Bhowmick et al., 2018). Compuesto de pentosas (D-xilosa, D-arabinosa), hexosas (D-glucosa, D-manosa y D-galactosa) y derivados ácidos como glucurónico y galacturónico, con un grado de polimerización de 500 – 3000 unidades de azúcar. Este carbohidrato tiene como función la conexión de la lignina y las fibras de celulosa y dar a la red de celulosa-hemicelulosa-lignina rigidez (Dheeran & Reddy, 2018). Tiene enlaces intramoleculares menos estables que la celulosa, por lo tanto, es más fácil de descomponer tanto de manera termoquímica como bioquímica (W. de Jong & van Ommen, 2014a).

**c) Lignina.**

Polímero natural heterogéneo, amorfo, tridimensional y ramificado de subestructuras aromáticas, que posee unidades fenilpropanoides (alcohol p-cumarílico, alcohol de coniferilo y alcohol sinapílico) y macromoléculas fenólicas, constituyendo el 15-25% de la materia seca lignocelulósica total (De Bhowmick et al., 2018). La estructura básica de este polímero se clasifica en dos componentes que son: la parte aromática y la cadena C3 (Hatakeyama & Hatakeyama, 2009). Sus unidades moleculares básicas se encuentran unidas principalmente por enlaces éter, distinguiendo además enlaces carbono-carbono y grupos laterales funcionales como hidroxilos, metoxilos y carbonilos (W. de Jong & van Ommen, 2014a). Tiene como función brindar soporte estructural, rigidez, impermeabilidad y protección a los polisacáridos estructurales. Debido a ser ópticamente inactiva e insoluble en agua, la degradación química o biológica de la lignina es considerablemente compleja (Cortés Ortíz, 2011). Además, es relativamente estable a la pirólisis y tiene un poder calorífico mayor que los carbohidratos. Dada que la lignina es el único polímero natural abundante de origen aromático posee un gran

potencial para ser utilizada como materia prima para la producción de productos de alto valor agregado como vainillina, fenol y resinas fenólicas derivadas (W. de Jong & van Ommen, 2014a).

### **2.2.2 Desechos agroindustriales**

Los residuos agroindustriales son materiales que pueden presentarse en estado gaseoso como emisiones de carbono (CO<sub>2</sub>) o gases con material particulado, en estado líquido como aguas y lodos residuales o ser de naturaleza sólida y orgánica como el material lignocelulósico, que son generados en el consumo directo o durante el procesamiento de un producto primario (Riera et al., 2018). Están considerados entre los recursos renovables más importantes para la generación de productos de interés económico y social, encontrándose disponibles en una amplia diversidad alrededor del mundo, debido a que se forman a través de la cosecha y procesamiento de diferentes actividades agrícolas de alta demanda por parte de la sociedad (Cabrera Rodríguez, León Fernández, Montano Pérez, & Dopico Ramírez, 2016). Pero, dado las pocas alternativas desde un punto de vista económico, social y ambiental que actualmente se presentan para el aprovechamiento de estos desechos, ha provocado que se conviertan en fuentes de contaminación de los recursos naturales, esto en consecuencia del mal manejo de dichos residuos (Cury, Aguas, Martinez, Olivero, & Chams, 2017).

En Ecuador, la agroindustria constituye un sector de participación importante para la economía del país, situación que se puede evidenciar en el crecimiento de la industria de alimentos y bebidas de un 4.3% durante los años 2007 al 2014, lo que representó un 39% del producto interno bruto (PIB) de la manufactura no petrolera (Riera et al., 2018). Sin embargo, como se citó anteriormente esta contribución genera un estimado de 2200 miles de toneladas métricas de residuos por parte de la industria agroindustrial en el país, el cual no dispone de una gestión adecuada de estos desechos, por lo que son frecuentemente abandonados en

vertederos o simplemente reducidos a cenizas, contribuyendo a la contaminación del ambiente (Cabrera Rodríguez et al., 2016).

Debido a la preocupación ambiental y dado que en la actualidad las agroindustrias no solo son valoradas por su desempeño productivo y económico, sino que además se evalúan por su relación con el medio ambiente, procurando así el desarrollo progresivo de una conciencia social que obligue a una producción sostenible y no solo a costa del planeta, es que surge la necesidad del aprovechamiento de estos desechos para la conversión de productos útiles y de mayor valor agregado, que además de solucionar los problemas ambientales, sea una fuente de ingreso económico adicional (Cury et al., 2017).

### **2.2.3 *Procesos de transformación de la biomasa en productos químicos***

Dado la gran variedad de biomasa que existe y de productos posibles que se pueden obtener, es necesario aplicar una variedad de tecnologías y procesos tanto en la etapa de biorefinación primaria como en la secundaria, con el fin de convertir la materia prima de biomasa en productos valiosos dentro de un enfoque de biorefinería. Estos procesos se dividen en físicos, termoquímicos, químicos y biotecnológicos.

#### **a) Procesos Físicos.**

Tecnologías que no cambian el estado o la composición de la biomasa, simplemente se encargan de realizar una reducción de tamaño o una separación de los componentes de la materia prima (Cherubini, 2010). Son operaciones básicas que modifican las propiedades del material aplicando energía mecánica, procesos de limpieza y separación, procesos de densificación, procesos de molienda y procesos de extracción (incluida la extracción directa de macromoléculas para su uso biotecnológico (BioPlat & SUSCHEM, 2017).

Estas operaciones se aplican dado que la mayoría de procesos de conversión de biomasa necesitan pequeñas partículas de este material para el abastecimiento a los reactores, puesto que las grandes partículas dificultan la alimentación y la conversión de combustibles y productos químicos debido a los tiempos de residencia disponibles. Además, otra consideración a tomar en cuenta para la aplicación de estas operaciones es que la biomasa suele ser relativamente húmeda, teniendo contenidos de humedad generalmente entre 30 y 60% en peso y esto no es aceptado en la mayoría de procesos con excepción de los procesos de digestión, porque afecta la eficiencia del procesamiento. Es así que este procesamiento físico tiene los siguientes propósitos (W. de Jong & van Ommen, 2014b):

- Mejorar de la capacidad de almacenamiento
- Reducir el contenido de especies nocivas, por ejemplo, eliminación de piedras duras y suelo adherente pero también reducción de cenizas (por ejemplo, sales alcalinas)
- Reducción de tamaño
- Disminuir el contenido de humedad
- Aumento de la densidad de energía (volumétrica)
- Homogeneización de materia prima o mezcla inteligente
- Adaptación a un sistema de alimentación específico

La reducción del tamaño de la biomasa es un tratamiento que se refiere a procesos de corte que modifican el tamaño de las partículas de manera significativa, la forma y la densidad aparente de la biomasa. Los procesos de separación implican la separación de la sustancia en sus componentes, mientras que con los métodos de extracción los compuestos valiosos se extraen y concentran de un sustrato a granel y no homogéneo (Cherubini, 2010).

**b) Procesos Termoquímicos.**

Son operaciones de transformación que se dan a través de cambios de temperatura que en ocasiones involucran transformaciones químicas en la materia prima (BioPlat & SUSCHEM, 2017). Existen dos procesos termoquímicos principales para la conversión de la biomasa en energía y en productos químicos que son la gasificación y la pirólisis (Cherubini, 2010).

**a. Gasificación.**

Es la conversión de un compuesto orgánico que puede ser sólido o líquido en una fase gas o vapor y además una fase sólida (Molino, Chianese, & Musmarra, 2016). En este proceso la biomasa se mantiene a alta temperatura ( $> 700^{\circ}\text{C}$ ) (Cherubini, 2010). La fase gaseosa es generalmente denominada gas de síntesis, la fase sólida es denominada "char", que está constituida por la fracción orgánica no convertida y el material inerte presente en la biomasa. Las reacciones de este proceso son endotérmicas, en donde la energía requerida por estas es otorgada por la oxidación de parte de la biomasa, mediante una fase alotérmica o autotérmica. El proceso alotérmico suministra la energía necesaria para llevar a cabo la gasificación de manera externa, mientras que el proceso autotérmico, el gasificado se calienta internamente mediante combustión parcial (Molino et al., 2016). Utiliza un agente gasificante como el aire, el vapor de agua o/y el oxígeno y el hidrógeno, para generar una mezcla gaseosa que contiene  $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{N}_2$ , en distintas proporciones y además producir SYNGAS (Kersten & de Jong, 2014). Este último puede usarse directamente como un biocombustible o ser utilizado como una plataforma de biorefinación para la producción de combustibles como dimetil éter, etanol, isobutanol, entre otros; o la generación de productos químicos como alcoholes, ácidos orgánicos, amoníaco, metanol, etc., (Cherubini, 2010). Entre las principales etapas de este proceso se encuentran:

- Secado

- Pirólisis
- Gasificación
- Combustión

En un proceso típico, la biomasa es calentada con la finalidad de ser secada, luego se somete a la degradación térmica o pirólisis, los productos obtenidos reaccionan entre sí y con el medio gasificante para formar finalmente el producto requerido (Basu, 2010).

El rendimiento y las características de los gases que se produzcan en este proceso depende principalmente de condiciones como: las de reacción (temperatura, presión, agente gasificante, tiempo de reacción), el tipo de reactor empleado y el tratamiento y limpieza del gas (López, Izquierdo, & Alcón, 2014).

#### **a1. Tipos de gasificadores**

Los reactores que son utilizados a escala industrial para el proceso de gasificación de la biomasa una vez pretratada, se diferencian generalmente por: (1) El modo de contacto entre la alimentación y el agente gasificante, (2) el modo y tasa de transferencia de calor y (3) tiempo de residencia del material alimentado en la zona de reacción. En base a la primera diferencia se clasifican en (Molino et al., 2016):

- **Gasificador de lecho fijo**

Este tipo de reactores son alimentados de manera continua o por lotes de biomasa residual. Caracterizados por formar una cámara de residuo sólido por donde avanza hacia la parte inferior a medida que las reacciones ocurren. Son reactores simples, apropiados para trabajar a pequeña escala, en donde pueden ser operados utilizando aire forzado o aire succionado. El tiempo de residencia de estos gasificadores es alto entre 15 a 60 min, además

son perfectos para trabajar con biomasa que suele ser difícil de pulverizar, dado que aceptan biomasa gruesa entre 15 mm a 30 mm (Navarro Abril, 2016).

Se clasifica en otros reactores en base a criterios como la dirección en que entra la biomasa y el flujo del agente reactante, donde los más relevantes están (Navarro Abril, 2016):

✓ **De flujo contracorriente “Updraft”:**

Poseen una elevada carga de alquitranes en el gas que se produce, por lo que para su utilización es necesario que se realice una limpieza exhaustiva del mismo, lo que ocasiona una tecnología más compleja y aumento en costos. El sólido y el gas en este tipo de reactor se mueven en sentido contrario, el gas normalmente asciende mientras que el sólido desciende. Es de fácil construcción y operación con una eficiencia térmica alta (López et al., 2014).

✓ **De flujo paralelo “Downdraft”:**

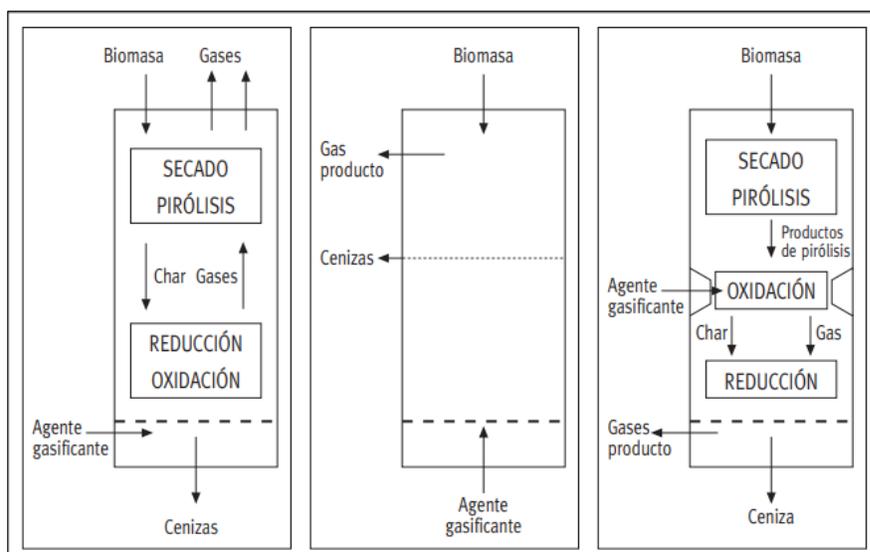
Entre sus características principales se encuentra el unir las zonas de pirólisis y oxidación en una sola, de tal manera que los productos de pirólisis se forman y queman al mismo tiempo. Además, el de generar un gas con poca cantidad de alquitranes es decir que sea relativamente limpio y con una conversión de carbono alta. Posee una temperatura de salida alta, esto dado que pasa por la zona de oxidación antes de salir del reactor. Son de fácil construcción y operación, pero no son aptos para trabajar con sólidos de humedad elevada (López et al., 2014).

- **Gasificador de lecho fluidizado**

En este reactor, el agente gasificante circula en su interior a una velocidad ascensional tal que un lecho de sólido inerte, hasta que las partículas se gasifican y son convertidas en cenizas volátiles que luego serán arrastradas por la corriente el gas de síntesis. Posee un contacto sólido-gas y una uniformidad en temperatura y conversión superior en comparación con los reactores de lecho fijo. Además, la tendencia de las partículas a aglomerarse se reduce, lo que conlleva a que el agente gasificante pueda ser adicionado en diferentes niveles. Entre una de sus desventajas es la complejidad de sus equipos, lo que produce un mayor desgaste a causa de las velocidades elevadas de los sólidos. El tamaño de la materia prima debe ser reducida para ser utilizada en este tipo de reactores, pero estos son ideales para la conversión de grandes cantidades de biomasa (López et al., 2014). Los esquemas de funcionamiento de estos reactores son presentados en la Figura 3 (IDAE, 2007).

**Figura 3**

*De izquierda a derecha, gasificadores updraft, de lecho fluidizado y downdraft.*



*Nota.* Adaptado de *Biomasa: Gasificación* (p.8), por IDAE (Instituto para la Diversificación y Ahorro de la Energía), 2007, Energías Renovables.

### ***b. Pirólisis.***

Segunda vía termoquímica que consiste en la degradación térmica de la biomasa en ausencia de oxígeno. Utiliza temperaturas intermedias entre 300-600°C y opera típicamente a presión atmosférica o por debajo, generando gas de síntesis, bioaceites, carbón activo e hidrocarburos ligeros (olefinas y parafinas), para la producción de combustibles, electricidad y productos químicos (Cherubini, 2010). La proporción de los compuestos producidos, dependerán del método de pirólisis empleado, las condiciones de operación y el tipo de biomasa utilizada (Machado, 2010).

La pirólisis es desarrollada principalmente en tres etapas. La primera se basa en la absorción del calor por parte de la biomasa, donde libera humedad en forma de vapor agua, ocurre entre la temperatura ambiente y 180°C. En un rango de 110-180°C, se da las reacciones de deshidratación involucrando los grupos -OH, que se los encuentra en los polisacáridos. En la segunda etapa de la pirólisis, ocurre las reacciones propiamente de este proceso entre un intervalo de 180-370°C. La degradación de la hemicelulosa y, parcialmente, de la celulosa y lignina, se da entre 180°C y 290°C. En esta última temperatura se da la máxima tasa de degradación de hemicelulosa. La celulosa se degrada a temperaturas entre 290 y 370°C. Finalmente, la tercera etapa es desarrollada por encima de 370°C, completando la degradación de la lignina, la cual será responsable del 50% del carbono fijo del material sólido (Machado, 2010).

En este proceso, para favorecer la producción de carbón vegetal es necesario temperaturas bajas de proceso y tiempos de residencia del vapor más prolongados. Para la conversión del gas, altas temperaturas y tiempos de residencia más prolongados serían adecuados y para favorecer la producción de líquidos se necesita temperaturas moderadas y tiempos de residencia del vapor cortos (Bridgwater, 2012).

### ***c. Combustión.***

Basado en una serie de reacciones químicas a través de las cuales el carbono se oxida a dióxido de carbono y el hidrógeno se oxida a agua. Está relacionada con la velocidad de combustión del combustible, los productos de combustión, el exceso de aire requerido para la combustión completa y las temperaturas del fuego (Demirbas, 2007). Produce energía térmica para aplicaciones de calor y energía desde temperaturas moderadas a altas (800-1600°C) Entre las principales características de este proceso se tiene:

- Reacciones químicas exotérmicas, en donde con cada aumento de la temperatura de 10 K, la velocidad de reacción se duplica.
- En consecuencia, de las altas temperaturas, la mayoría de las reacciones son reacciones en fase de vapor.
- Requiere suficiente calor para mantenerse, dado que este es requerido para aumentar la temperatura de los gases no quemados a niveles suficientes.
- Requiere suficiente oxígeno para aumentar la eficiencia de la llama requerida para quemar el combustible existente.

Entre las características que influyen en el proceso de combustión están: tamaño de partícula y gravedad específica, contenido de cenizas, contenido de humedad, contenido de extracción, contenido de elementos (C, H, O y N) y el contenido de fracciones estructurales (celulosa, hemicelulosa, lignina). El tamaño máximo de partícula de biomasa es de hasta 0,6 cm para que este proceso sea rentable. El poder calorífico se ve afectado por el contenido de ceniza y humedad, en donde un alto contenido de ceniza le hace menos deseable como combustible (Demirbas, 2007).

#### ***d. Licuefacción.***

La licuefacción es la descomposición térmica de la biomasa en presencia de un solvente a presiones altas y temperaturas moderadas, generalmente en un rango de 2-20 MPa y 105-400°C, respectivamente. Este proceso produce principalmente líquidos o solubilizados con pequeñas cantidades de co-productos gaseosos y sólidos. Emplea una amplia gama de disolventes, como no polares (tolueno y tetralina) polares (gamma-valerolactona y tetrahidrofurano), disolventes próticos (agua y etanol) y líquidos iónicos (1-cloruro de etil-3-metilimidazolio) (Brown, 2019). El producto de este proceso conocido como bio-aceite posee un menor contenido de oxígeno, por lo tanto, tendrá una cantidad mayor de energía que el bio-aceite producido por pirólisis. Entre sus procesos iniciales está la trituración de la biomasa, para lo cuales es utilizada una faja granulométrica que es mezclada con algún solvente, llegando a formar una suspensión con 10 a 30% de sólidos. La hidropirólisis que no es más que el proceso de licuefacción con agua, requiere una alta presión y usar catalizadores heterogéneos. Es uno de los procesos más atractivo, dado que el solvente es barato y la fase acuosa de la licuefacción no demanda una fase de secado, lo que la hace óptima para trabajar con materias prima con un alto grado de humedad (Machado, 2010).

#### **c) Procesos Químicos.**

Operaciones básicas para la transformación de la estructura química de la molécula mediante reacciones químicas y conversiones catalizadas químicamente. Entre los procesos más comunes en la conversión de la biomasa está la hidrólisis y la reforma de vapor, entre otros (Cherubini, 2010).

##### ***a. Reformulación con vapor.***

Proceso basado en la transformación del bio-aceite obtenido de la biomasa en gas de síntesis. Los principales parámetros de este proceso se encuentra la temperatura, razón de

vapor: carbono y la cantidad de catalizador que se emplee. Proceso considerado complejo dado que algunos componentes del bio-aceite son termoestables y llegan a descomponerse con el calentamiento. Además, la desactivación del catalizador por la formación del coque es otro de sus mayores problemas, debido a que se necesita una regeneración del catalizador cada 3-4 horas durante el proceso. Entre sus ventajas se encuentra que una vez que el bio-aceite posea una fracción orgánica y acuosa, la primera podría ser utilizada para la preparación de productos químicos que podrían ser usados como mezcla en gasolina de alto octanaje, por su lado la fase acuosa sería reformulada a vapor (Machado, 2010).

#### **d) Procesos Biotecnológicos.**

Son procesos de conversión catalizadas enzimáticamente mediante la descomposición gobernada por microorganismos que a diferencia de los procesos termoquímicos ocurren a una menor temperatura y tienen tasas de reacción más bajas (Cherubini, 2010).

##### ***a. Fermentación.***

Tecnología que involucra el uso de enzimas microbianas para producir compuestos que tienen aplicaciones en las industrias de energía, materiales, farmacéutica, química y de alimentos mediante el catabolismo de compuestos orgánicos. Intervienen microorganismos como levaduras, bacterias y hongos para la conversión de un sustrato complejo en compuestos más simples que son útiles para los seres humanos a escala industrial como el etanol y el dióxido de carbono, en el caso de una fermentación de alcoholes (Kuila & Sharma, 2018). Independientemente del tipo de fermentación este proceso puede dividirse en seis componentes básicos (Stanbury, Whitaker, & Hall, 2016):

- Formulación de los medios que se utilizarán en el cultivo del organismo del proceso durante el desarrollo del agente patógeno y en el fermentador de producción.
- Esterilización del medio, fermentadores y equipos auxiliares.
- Producción de un cultivo puro activo en cantidad suficiente para inocular el recipiente de producción.
- Crecimiento en condiciones óptimas del organismo en el fermentador de producción para la formación del producto.
- Extracción del producto y su depuración.
- Disposición de los efluentes producidos por el proceso.

#### ***b. Digestión anaerobia.***

Proceso biológico en el cual el carbono orgánico es convertido mediante procesos de oxidación y reducción a su estado más oxidado ( $\text{CO}_2$ ) y a su estado más reducido ( $\text{CH}_4$ ), donde estos son los principales productos del proceso, pero también se generan cantidades menores como nitrógeno, hidrógeno, amoníaco y sulfuro de hidrógeno, que suelen representar menos del 1% del volumen total del gas. Es un proceso natural y que ocurre en una variedad de ambientes anaeróbicos, por lo que su interés es basado principalmente a razones como que se logra un alto grado de reducción de materia orgánica y la producción de biogás puede ser utilizada para generar diferentes formas de energía o ser procesada para combustibles de automoción (Angelidaki, Ellegaard, & Ahring, 2003).

### **2.3 Producto químico**

Sustancia que resulta de una reacción o un proceso químico que puede encontrarse sola o en forma de mezcla, la cual está formada por un componente activo y varios excipientes, que

permitirán desarrollar una función y mejorar su eficiencia respectivamente. Este puede ser parte de un proceso como materia prima, producto intermedio o producto final (Porto & Gardey., 2015).

Entre los productos petroquímicos con mayor potencial e interés industrial se encuentran: el etileno, propileno, butadieno, amoníaco, benceno, tolueno y xileno, dado que de estos se pueden producir la mayoría de los productos químicos básicos como el etilenglicol, óxido de etileno, estireno, fenoles y entre otros (Cherubini, 2010).

#### **2.4 Biomasa lignocelulósica a plataformas químicas**

En principio la biomasa lignocelulósica podría derivar todos los productos químicos provenientes de la refinación del petróleo, sin embargo, estos tendrían menores rendimientos y mayores costos, es por eso que se espera que las biorefinerías futuras estén basadas en un número limitado de plataformas, de las cuales se derivan los restantes productos químicos básicos y a granel. Para este tipo de procesamiento se debe evitar las reacciones relacionadas con el uso extensivo de auxiliares como disolventes o especies peligrosas. Además, debe existir la recuperación y reutilización del catalizador si este es requerido en el proceso (Cherubini, 2010).

En principio este recurso renovable es sometido a un tratamiento previo, con el objetivo de separar los tres componentes principales para que sean tratados individualmente. Cabe mencionar que la tecnología de tratamiento previo que se vaya a utilizar varía de acuerdo con el grado de desarrollo tecnológico considerado. Las fracciones de celulosa y hemicelulosa son fuente de carbono renovable que se pueden hidrolizar a monosacáridos (C5 o C6) para convertirse mediante procesos de fermentación o síntesis química en productos químicos intermedios como propileno, butadieno o etileno. La lignina por su parte a pesar de sus barreras

tecnológicas al necesitar la elaboración de una nueva tecnología, tiene el potencial para ser utilizada en la producción de compuestos aromáticos BTX, mediante el aprovechamiento de su estructura molecular (Cherubini & Strømman, 2011).

Citando una de las ventajas ambientales que proporciona la biorefinación de productos químicos se tiene que al comparar las plataformas derivadas del petróleo con las plataformas de biorefinación, se observa que estas últimas tienen mayor cantidad de oxígeno (Tabla 3), lo que contribuye a un cambio interesante en la química, pasando de los procedimientos de oxidación que por lo general son agresivos y perjudiciales para el medio ambiente, a una química de reducción mucho más ecológica. Por ejemplo, si se utiliza gas hidrógeno sobre un catalizador heterogéneo, en contraste a la adición de funcionalidad que normalmente ocurre en la industria petroquímica, se originará un cambio en el que una gran parte de la funcionalidad o pre-funcionalidad requerida ya se encuentra presente en el sustrato (Cherubini, 2010).

**Tabla 3**

*CHO - Composición de petróleo crudo, grasas y aceites, y biomasa lignocelulosa.*

	<b>Petróleo crudo</b>	<b>Grasas animales y aceites vegetales</b>	<b>Lignocelulosa (madera)</b>
<b>Carbono</b>	85-90%	76%	50%
<b>Hidrógeno</b>	10-14%	13%	6%
<b>Oxígeno</b>	0-1,5%	11%	43%

*Nota.* Recuperado de *Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries* (p. 22), por E. de Jong, & G. Jungmeier, 2015, Elsevier.

### **2.4.1 Etileno**

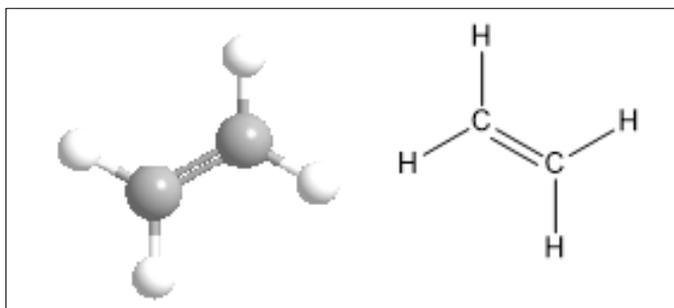
Hidrocarburo gaseoso incoloro e inflamable con un olor ligeramente dulce, de fórmula empírica  $C_2H_4$  (Figura 4). Conocido como el “rey de la petroquímica”, esto gracias a que la mayoría de los productos químicos más comerciales se derivan a partir de él (Matar & Hatch,

2001). Con capacidad global en el año 2017 de 180 millones de toneladas por año (mmt por sus siglas en inglés), con un aumento estimado a 270 mmt para el 2026, en donde sus mayores líderes serán China y EE. UU (Petroquímica, 2019).

El etileno al ser un hidrocarburo olefínico o insaturado con una estructura relativamente sencilla, permite que la doble ligadura olefínica que posee, introduzca heteroátomos como el oxígeno para producir óxido de etileno o, cloro que genera dicloroetano y así entre otras como polietileno, teraftalato de polietileno, cloruro de polivinilo, poliestireno, los cuales son utilizados para embalaje, procesamiento de plásticos, construcción, textiles, etc., (Chieregato, Ochoa, & Cavani, 2016).

#### Figura 4

*Estructura del monómero de etileno.*



*Nota.* Adaptado de *Química Orgánica* (p.32), por P.B. Yurkanis, 2008, Pearson Educación.

#### a) Propiedades físicas y químicas del Etileno

En la Tabla 4, se enlistan algunas propiedades físicas y químicas importantes del etileno (Perry & Green, 2007).

**Tabla 4***Propiedades del etileno.*

<b>PROPIEDADES</b>	
<b>Fórmula</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub>
<b>Masa molar</b>	28,05 g/mol
<b>Color</b>	incolore
<b>Forma</b>	gas
<b>Punto de fusión</b>	-169 °C
<b>Punto de ebullición</b>	-103,9 °C
<b>Temperatura de autoignición en aire a 1 atm</b>	490 °C

*Nota.* Recuperado de *Perry's chemical engineers' handbook* (p. 38), R. Perry, & D. Green, 2007, McGraw-Hill.

#### **b) Producción de etileno por métodos convencionales.**

En resumen, el etileno es producido comercialmente a través de una variedad de procesos ya probados como el craqueo al vapor de una amplia variedad de materias primas de hidrocarburos tanto ligeros como pesados, la pirólisis catalítica, la deshidrogenación por membrana del etano, la oxideshidrogenación del etano, el acoplamiento oxidativo de metano, la conversión del metanol en etileno, la deshidratación del etanol, etileno a partir del carbón, la desproporción del propileno y el etileno como subproducto (Sundaram, Shreehan, & Olszewski, 2001).

La ruta principal para producir etileno industrialmente es el craqueo térmico de hidrocarburos en donde las materias primas típicas de este proceso son fracciones líquidas del gas natural como el etano y propano, las naftas o gasolinas ligeras de refinería (ICIS, 2007). Las plantas donde se produce este proceso se conoce como crackers que no son más que hornos donde se le proporciona energía a la materia prima para producir la desintegración térmica de los hidrocarburos diluidos con vapor de agua. Luego se utiliza trenes de separación con la

finalidad de recuperar el etano no craqueado y las fracciones superiores que suelen ser propano, propileno y otros líquidos (Alvarado, 2018).

El craqueo de etano y propano se lleva a cabo principalmente en EE. UU., Canadá y Oriente Medio, en donde este proceso depende del precio y disponibilidad del gas natural. Mientras que, para el craqueo de nafta, gasóleo y condensados realizado en Europa y Asia, el precio del petróleo es su principal conexión (ICIS, 2007).

Entre las ventajas citadas para el craqueo de etano se tiene que este proceso solo genera etileno y propileno, haciendo que las plantas de producción sean más económicas en base a su construcción y más fáciles de operar. Además, para esta tecnología se necesita menores cantidades de materia prima, utilizando 1,2 toneladas de etano para producir 1 tonelada de etileno, a diferencia del proceso de craqueo de nafta que necesita 3,3 toneladas de esta materia prima para producir la misma cantidad de 1 tonelada de etileno (Nexant, 2014). Asimismo, este proceso de craqueo de nafta coproduce subproductos como propileno, olefinas C4 y aromáticos, pero cuenta con la ventaja de tener mayor flexibilidad en su ubicación, dado que las naftas de refinería se encuentran en estado líquido en condiciones de temperatura y presión ambiente, haciendo que su transporte sea más simple; lo contrario pasa con el craqueo de etano, esto debido a que el transporte de etano a larga distancia tiene un costo elevado, lo que ocasiona que los crackers deban ubicarse cerca de las regiones productoras de gas natural (Alvarado, 2018).

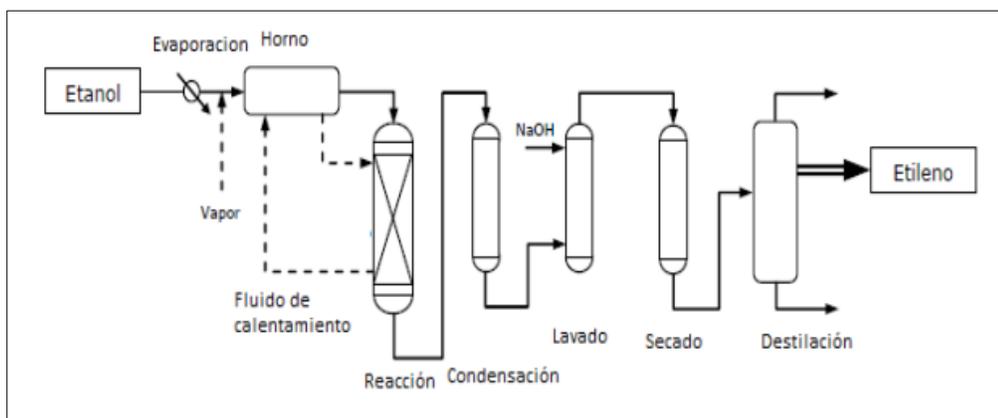
En términos generales, la eficiencia de los procesos industriales de producción de etileno se basa en el horno de pirólisis utilizado, que es la parte central del proceso. Las etapas de purificación y recuperación de subproductos generalmente son similares para el craqueo de etano como de nafta (Pallares, 2016).

### c) Bioetileno.

Actualmente la mayoría del etileno es producido a partir de derivados del petróleo, pero dado la problemática ambiental que este proceso genera, es que ha surgido la necesidad de implementar nuevas rutas de conversión que causen un menor impacto ambiental. La tecnología para obtener etileno a partir de bioetanol representa una de estas prometedoras rutas (Figura 5), en donde es una alternativa químicamente idéntica al etileno convencional y tiene como ventaja frente a su homólogo petroquímico que reduce las emisiones de gases de efecto invernadero desde la producción hasta el consumo final (Pallares, 2016).

**Figura 5**

*Diagrama de proceso de una planta de etileno a base de etanol.*



*Nota.* Adaptado de *Bio-Ethanol Based Ethylene* (p.32), por A. Morschbacker, 2009, Polymer Reviews.

En Brasil, EE. UU, Europa y China ya se han desarrollado y utilizado dos rutas de conversión para producir bio-etileno, que se basa en la utilización de bioetanol como materia prima, el cual es obtenido por fermentación de la sacarosa que puede provenir de caña de azúcar y el almidón o a partir de biomasa del maíz (Pallares, 2016). Sin embargo, para seleccionar un cultivo como materia prima para estos procesos, es necesario priorizar aquellos

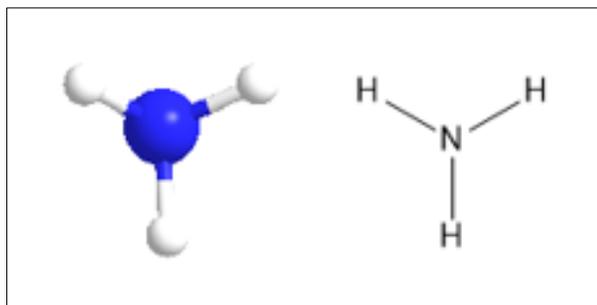
que minimicen demandas como la de la tierra, agua, aportes externos de agroquímicos y entre otros, esto debido a que solo la materia prima representará aproximadamente el 60% o 70% del costo final del bioetanol y dado que uno de los requerimientos para que este proceso sea considerado como una alternativa rentable y viable para sustituir al proceso convencional, es que su procesamiento debe implicar un menor costo en comparación a su análogo petroquímico y que no debe ser competencia en la producción de alimentos (Machado, 2010). Es aquí donde se evidencia la importancia de la biomasa lignocelulósica como materia prima para la obtención de productos químicos y biocombustibles como el bioetanol, pero a pesar de sus ventajas ambientales y a su disponibilidad en gran cantidad y frecuentemente gratuita, utilizar este tipo de biomasa residual aún es un gran desafío debido a su estructura química, lo que ha implicado un mayor costo en su procesamiento al tener que realizar una etapa de pretratamiento para que sus fracciones sean aprovechadas.

#### **2.4.2 Amoniaco**

Gas inflamable, irritante que posee un característico olor repulsivo, compuesto de nitrógeno y átomos de hidrógeno (Figura 6). Es tóxico para los organismos acuáticos y para el ser humano si se llega a inhalar. Es uno de los compuestos estables más simples utilizado para la fabricación de fertilizantes como urea y ácido nítrico, en la industria petroquímica para la neutralización de ácidos y síntesis de catalizadores y en la industria del caucho y de la refrigeración, en este último gracias a su excelente calor de volatilización (INVENTEC, 2011).

**Figura 6**

*Estructura del amoníaco.*



*Nota.* Adaptado de *Química Orgánica* (p.38), por P.B. Yurkanis, 2008, Pearson Educación.

#### a) Propiedades físicas y químicas del Amoníaco.

En la Tabla 5, se enlistan algunas propiedades físicas y químicas importantes del amoníaco (Perry & Green, 2007)

**Tabla 5**

*Propiedades del amoníaco.*

PROPIEDADES	
<b>Fórmula</b>	NH <sub>3</sub>
<b>Masa molar</b>	17,03 g/mol
<b>Color</b>	Incoloro
<b>Forma</b>	Gas
<b>Punto de fusión</b>	-77,7°C
<b>Punto de ebullición</b>	-33,4 °C
<b>Temperatura de autoignición en aire a 1 atm</b>	630 °C

*Nota.* Recuperado de *Perry's chemical engineers' handbook* (p. 8), R. Perry, & D. Green, 2007, McGraw-Hill.

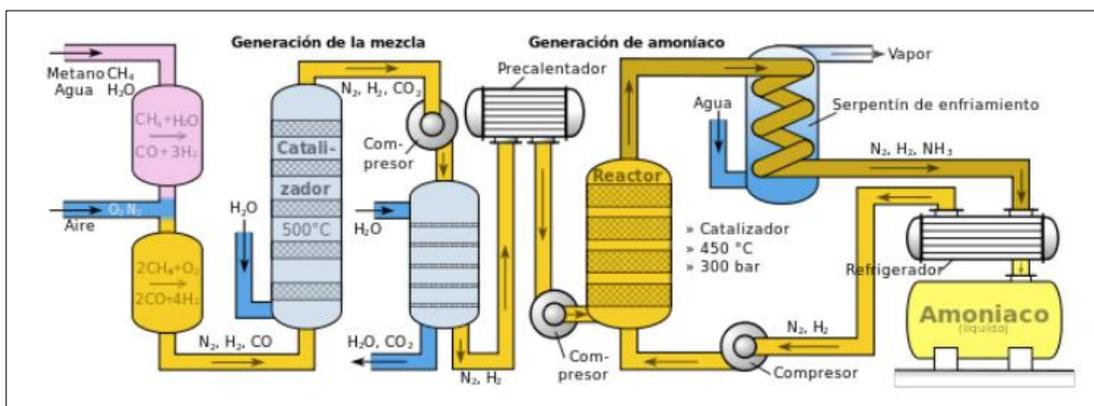
#### b) Producción de amoníaco por métodos convencionales

El proceso Haber-Bosch es la ruta industrial que en la actualidad se utiliza para producir amoníaco. Consiste en la reacción catalítica en fase gaseosa del hidrógeno y nitrógeno a altas temperaturas y presiones. El nitrógeno es usualmente obtenido del aire, mientras que el

hidrógeno es obtenido del reformado catalítico el gas natural (Luna Barrios & Pérez Zúñiga, 2016). Es una reacción muy lenta por lo que su formación a temperatura ambiente es casi nula, esto dado que tiene una elevada energía de activación a consecuencia de la estabilidad del nitrógeno, por lo que necesita altas temperaturas para favorecer la reacción de izquierda a derecha. Por otro lado, las elevadas temperaturas permitirán obtener velocidades de reacción altas, aunque la conversión será menor (Cristóbal et al., 2017). Generador de 160 millones de toneladas métricas de amoníaco, el cual es destino para la agricultura y la industria. Consume aproximadamente 1-2% del suministro mundial de energía cada año, lo que ocasiona que genere 400 millones de toneladas métricas de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera anualmente, lo que equivale a 1,6% de las emisiones totales (Robles, 2015). En la Figura 7, se visualiza un esquema del proceso de obtención de amoníaco.

**Figura 7**

*Diagrama del proceso Haber-Bosch*



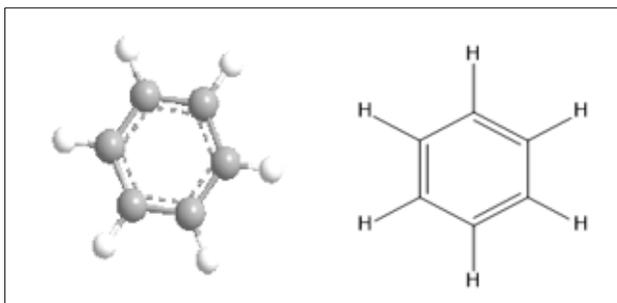
*Nota.* Adaptado de *Diseño de prototipo: generador de amoníaco*. (p.10), por T. M. Cristóbal, C. E. Bernal, C. A. I. Rodríguez, V. C. Valerio, M. Á. O. Téllez, & E. F. Díaz, 2017, Revista del Sistema de Laboratorios de Desarrollo e Innovación (Siladin).

### **2.4.3 BTX**

La mayor cantidad de hidrocarburos como BTX, proceden de refinación del petróleo, ya sea por métodos como reformado catalítico o craqueo con vapor de las naftas. En menor cantidad suelen provenir del coquizado del carbón tipo hulla. Todos estos procesos han traído consigo serios problemas medioambientales y garantizar su disponibilidad a corto plazo es un desafío. Uno de los principales métodos para la producción de BTX es el reformado catalítico. Tiene dos objetivos principales que son: mejorar el número de octanos de la gasolina y la producción de hidrógeno para que sea utilizado internamente en la refinería.

#### **a) Benceno.**

Hidrocarburo aromático incoloro, inflamable y de olor fuerte, más ligero que el agua, considerado como base de los miembros de la familia de los productos aromáticos. Su estructura molecular se encuentra conformada por un anillo cerrado con seis átomos de hidrógeno que ocupan posiciones equivalentes, los cuales se unen a los átomos de carbono, esto se puede evidenciar en la Figura 8 (Botello, 2005). Compuesto con gran estabilidad química, reaccionando solo a condiciones especiales y mediante el uso de catalizadores adecuados. Es un líquido tóxico que resulta muy peligroso si se respiran sus vapores por un lapso de tiempo considerable (Arteaga, 2017). Utilizado como materia prima para la elaboración de otros productos químicos como el etilbenceno, cumeno y ciclohexano, que serán transformados en una variedad de materiales y plásticos como poliestireno, ABS y nylon. También tiene gran interés por parte de las industrias químicas y farmacéuticas al poder ser utilizado como disolvente y para la elaboración de lubricantes, gomas, detergentes, medicamentos, explosivos y plaguicidas (ChemicalSafetyFacts.org, 2020).

**Figura 8***Estructura del benceno*

*Nota.* Adaptado de *Química Orgánica* (p.287), por P.B. Yurkanis, 2008, Pearson Educación.

### b) Propiedades físicas y químicas del Benceno

En la Tabla 6, se enlistan algunas propiedades físicas y químicas importantes del Benceno (Perry & Green, 2007).

**Tabla 6***Propiedades del benceno.*

PROPIEDADES	
<b>Fórmula</b>	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
<b>Masa molar</b>	78,11 g/mol
<b>Color</b>	incoloro
<b>Forma</b>	líquido
<b>Punto de fusión</b>	5,5 °C
<b>Punto de ebullición</b>	80,1 °C
<b>Temperatura de autoignición en aire a 1 atm</b>	498°C

*Nota.* Recuperado de *Perry's chemical engineers' handbook* (p. 30), R. Perry, & D. Green, 2007, McGraw-Hill.

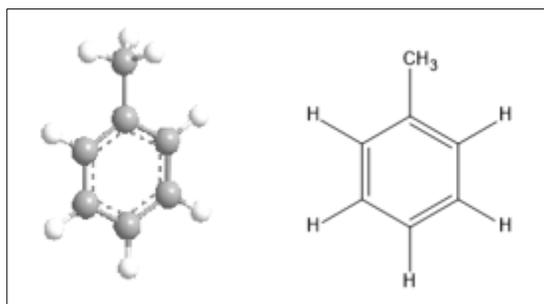
### c) Tolueno.

Hydrocarburo líquido aromático transparente, volátil y altamente inflamable de olor característico. Utilizado como sustancia iniciadora en la síntesis de otros químicos orgánicos como el poliuretano, benceno, uretano, nylon, ácido benzoico, diisocianato de tolueno y 2,4,6-

trinitrotolueno (TNT); se lo encuentra presente en gasolinas, solventes y agentes limpiadores. En la gasolina como un aditivo para mejorar el octanaje del combustible dado que contiene una gran cantidad de energía por unidad de volumen lo que aumenta la generación de potencia para los automóviles (PRTR-España, 2007).

### Figura 9

*Estructura del tolueno.*



*Nota.* Adaptado de *Química Orgánica* (p.651), por P.B. Yurkanis, 2008, Pearson Educación.

#### d) Propiedades físicas y químicas del Benceno.

En la Tabla 7, se enlistan algunas propiedades físicas y químicas importantes del Benceno (Perry & Green, 2007).

**Tabla 7**

*Propiedades del tolueno*

PROPIEDADES	
<b>Fórmula</b>	$C_6H_5CH_3$
<b>Masa molar</b>	92,13 g/mol
<b>Color</b>	incolore
<b>Forma</b>	líquido
<b>Punto de fusión</b>	-95 °C
<b>Punto de ebullición</b>	110,8 °C
<b>Temperatura de autoignición en aire a 1 atm</b>	480°C

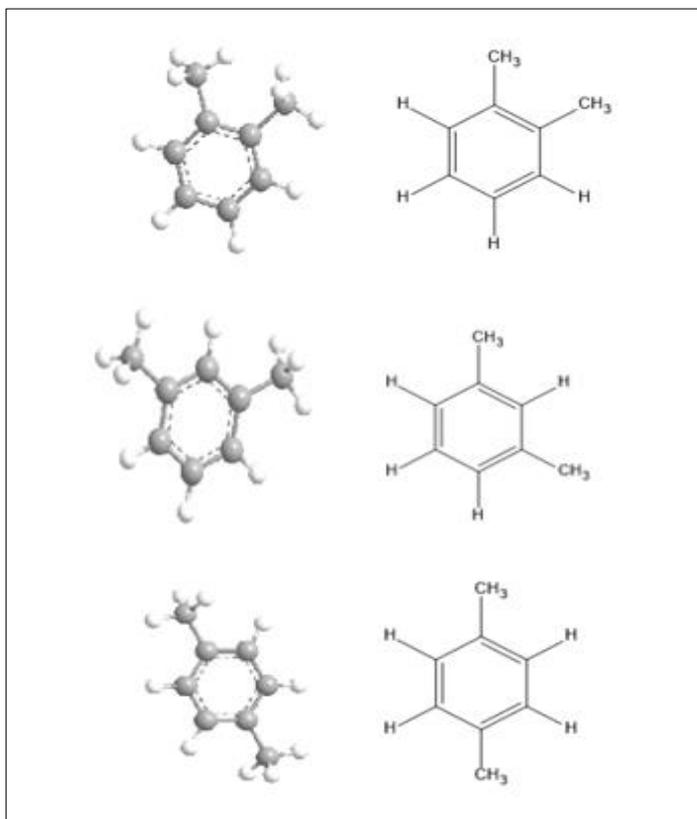
*Nota.* Recuperado de *Perry's chemical engineers' handbook* (p. 46), R. Perry, & D. Green, 2007, McGraw-Hill.

**e) Xileno.**

Líquido incoloro inflamable de olor dulce. Este se encuentra en tres formas denominadas isómeros: orto, meta y para, las cuales dependen de la posición de los grupos metilos en el anillo de benceno. Estos isómeros son usados como disolventes en imprentas y en la industria del caucho y cuero, constituyentes de pinturas, líquidos de limpieza y combustibles para aviones, además son usados en la química orgánica como productos de partida para la obtención de los ácidos ftálicos que son sintetizados por oxidación catalítica y en la manufactura de plásticos (Torres, 2012).

**Figura 10**

*De arriba hacia abajo la estructura de los isómeros orto-meta-para xileno.*



*Nota.* Adaptado de *Química Orgánica* (p.680), por P.B. Yurkanis, 2008, Pearson Educación.

**f) Propiedades físicas y químicas de los isómeros del Xileno.**

En la Tabla 8, se enlistan algunas propiedades físicas y químicas importantes del Xileno (Perry & Green, 2007).

**Tabla 8**

*Propiedades de los isómeros del xileno.*

<b>PROPIEDADES</b>	<b>orto-xileno</b>	<b>meta-xileno</b>	<b>para-xileno</b>
<b>Fórmula</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>
<b>Masa molar</b>	92,13 g/mol	92,13 g/mol	92,13 g/mol
<b>Color</b>	Incoloro	incoloro	incoloro
<b>Forma</b>	Líquido	líquido	líquido
<b>Punto de fusión</b>	-25 °C	-17,4	13,2
<b>Punto de ebullición</b>	144 °C	139,3	138,5

*Nota.* Recuperado de *Perry's chemical engineers' handbook* (p. 47), R. Perry, & D. Green, 2007, McGraw-Hill.

## Capítulo III

### 3. Metodología

#### 3.1 Introducción

En primer lugar, es necesario definir y entender el concepto de la palabra método, la cual etimológicamente está formada por dos raíces griegas que son: META= más allá, después y HODOS= camino, que unidas significan “camino seguro para llegar más allá”; es decir, se entiende como método a el camino, procedimiento y ordenamiento de una actividad para lograr un objetivo. Basados en este concepto se define a la metodología de la investigación como una disciplina que se encargará del estudio crítico de los procedimientos y medios que serán aplicados por los investigadores, que permitirán actuar de una manera ordenada, organizada y sistemática para alcanzar y crear el conocimiento en el campo de la investigación científica (Bastar, 2019).

Por consiguiente, el presente proyecto de unidad de integración curricular de acuerdo con la fuente originaria de información es una investigación de carácter documental, exploratoria y descriptiva, centrada en el estudio de rutas de conversión ya existentes y factibles hacia la transformación de la biomasa lignocelulósica en productos químicos.

#### 3.2 Tipo de investigación

Denominado también como el nivel de una investigación y se refiere al grado de profundidad con que se aborda un tema de estudio o al alcance que tiene dicha investigación científica (Arias, 2012).

##### 3.2.1 *Investigación exploratoria*

Efectuada normalmente cuando el tema de estudio no ha sido abordado por otros investigadores, es decir, es desconocido o poco estudiado, por lo que los resultados a obtener

constituirán una visión aproximada de dicha investigación (Arias, 2012). En el tema propuesto en el presente proyecto, se utilizó este tipo de investigación, dado que, si bien es cierto que existen sinnúmero de estudios realizados acerca de la transformación de la biomasa lignocelulósica hacia productos químicos a nivel mundial, no existen estudios específicos acerca del aprovechamiento de los residuos agroindustriales de la provincia de Cotopaxi. Por lo que, en primera instancia en investigaciones preliminares a este estudio, se investigaron los desechos generados por la actividad agroindustrial en dicha provincia, su cantidad y su composición química, datos necesarios para realizar un pretratamiento adecuado de las fracciones lignocelulósicas y así proponer las rutas de conversión hacia productos químicos que pueden ser factibles obtener mediante estos antecedentes y el concepto de biorefinación.

### **3.2.2 Investigación descriptiva**

Caracterizada en establecer las propiedades importantes de un hecho o cualquier fenómeno que sea sometido a análisis, con la finalidad de medir y evaluar su estructura o comportamiento (Arias, 2012). Centrados en este concepto se especificó y describió las principales fracciones de dicha biomasa, los diferentes procesos, las reacciones químicas, equipos y catalizadores que intervienen en la síntesis de los bioproductos de interés; además se correlacionó dichos procesos con su impacto medioambiental.

### **3.3 Diseño de investigación**

Estrategia general adaptada para responder al problema planteado (Arias, 2012). En este proyecto, el diseño de la investigación según el origen de los datos es documental y según su manipulación es de carácter no experimental.

### **3.3.1 *Diseño documental***

Definida como una serie de métodos y técnicas de búsqueda, procesamiento, análisis, crítica y almacenamiento de la información contenida en los documentos realizados por otros investigadores y a la presentación sistemática, coherente y suficientemente argumentada de nueva información en un documento científico (Tancara, 1993). Este diseño de investigación descrito fue utilizado para cumplir con los objetivos planteados en este proyecto, en donde como primer punto para la delimitación del tema de estudio, se procedió a seleccionar a través de una revisión bibliográfica los productos petroquímicos de mayor interés industrial y comercial, que podrían ser obtenidos mediante la biorefinación de la biomasa lignocelulósica.

Consecutivamente, se investigaron y utilizaron trabajos ya publicados por otros autores como tesis, artículos científicos, revistas, libros que fueron obtenidos de diversas plataformas académicas de manera electrónica, acerca del aprovechamiento de la biomasa lignocelulósica para la producción de diferentes productos químicos, de los cuales se realizó un análisis inicial para seleccionar aquellos documentos que pudiesen ser de utilidad para el caso de estudio descrito.

El análisis para clasificar y seleccionar los documentos de interés y relevancia en el proyecto se hizo mediante lectura de sus resúmenes y conclusiones, en donde fueron seleccionados aquellos estudios que describen procesos que contrarrestan el impacto medioambiental y brindaban viabilidad económica. Seguidamente se procedió a examinar cada proceso en detalle, centrando el análisis en los resultados obtenidos en cada ruta de conversión. Si existían varios documentos con las características ya mencionadas para cada producto químico, se procedió a considerar las fechas de publicación de cada investigación, de las cuales tuvieron más valor aquellas publicaciones recientes. Finalmente, se propuso como resultados del presente proyecto de unidad de integración curricular, la mejor ruta de conversión de

biomasa lignocelulósica para la producción de cada producto químico, que en base a un criterio personal y fundamentados en los resultados y conclusiones de cada investigación, proporcionaba una alta eficiencia, menor impacto medio ambiental y menores costos de producción.

## Capítulo IV

### 4. Resultados y discusión

Los resultados que se han obtenido están basados en la correspondiente ejecución de la metodología de investigación planteada, en donde la biomasa lignocelulósica será obtenida de desechos agroindustriales de la provincia de Cotopaxi. Entre los principales desechos se tienen el del banano, de la palma africana, el coco y el bagazo de caña de azúcar.

Toda la biomasa lignocelulósica fue previamente pre-tratada para separar sus fracciones como celulosa, hemicelulosa y lignina, que serán utilizadas en los diferentes procesamientos que a continuación se describen:

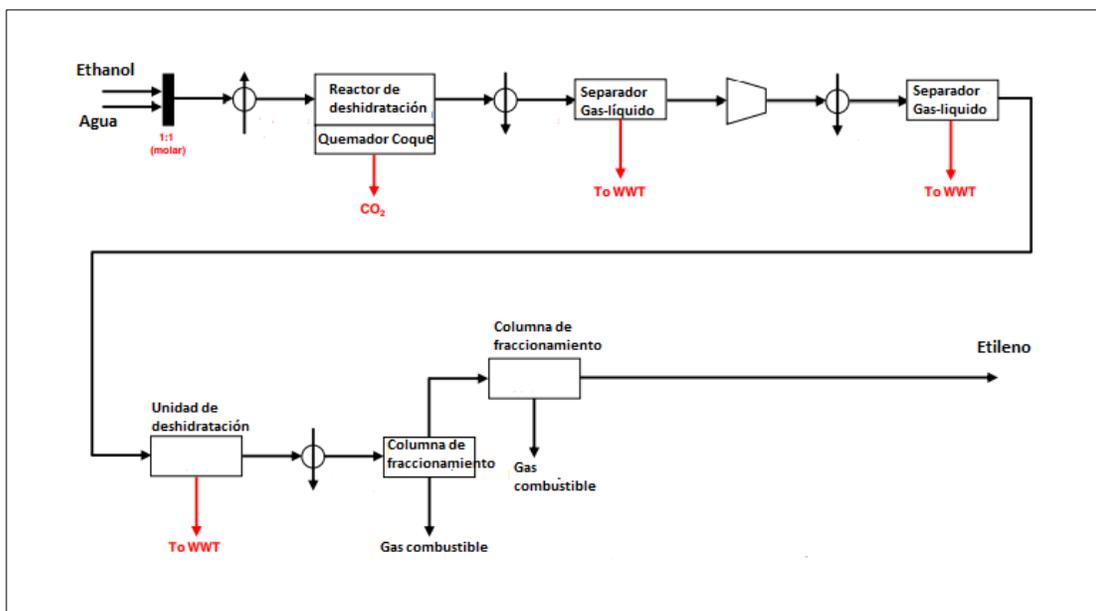
#### 4.1 Ruta de conversión hacia la producción de Etileno a partir de Bioetanol

Esta ruta de conversión sugiere la utilización del etanol obtenido de biomasa lignocelulósica para ser utilizado como sustancia química plataforma para la producción de etileno. Para este caso de estudio y al ser una investigación conjuntamente realizada con otros investigadores, se utilizará como referencia la ruta de conversión de bioetanol propuesta por Geanine Lisbeth Manobanda Navas en su trabajo de proyecto de unidad de integración curricular titulado “Determinación de las rutas de conversión de biomasa lignocelulósica hacia la producción de biocombustibles”, la cual consiste en la fermentación del gas de síntesis.

Una vez obtenido el etanol, se procede con la segunda etapa de este procesamiento que consiste en la obtención de etileno a partir de la deshidratación del bioetanol. En la Figura 11 se puede observar un esquema general de este procesamiento.

Figura 11

Diagrama de flujo del proceso para la sección de deshidratación de etanol.



Nota. Adaptado de *Technoeconomic assessment of potential processes for bio-Ethylene production* (p.6), por P. García Haro, P. A. Ollero de Castro, & F. Trippe, 2013, *Fuel Processing Technology*, 114.

### a) Descripción del proceso

Este procesamiento se basa en la deshidratación del etanol mediante tres pasos principales: reacción, recuperación de etileno y purificación de etileno; y se encuentra basado en el proceso utilizado por el proveedor de plantas Chematur International AB el cual ha sido estudiado y simulado por varios investigadores (Chematur, 2015).

Para la etapa de reacción, el etanol ingresa con una pureza del 93 wt%, en donde el 7% corresponde a agua. Esta corriente se encuentra en estado líquido por lo que requiere una etapa de vaporización. A continuación, la alimentación es precalentada a 82°C en un precalentador. El etanol es evaporado completamente y su vapor pasa a través de un tambor

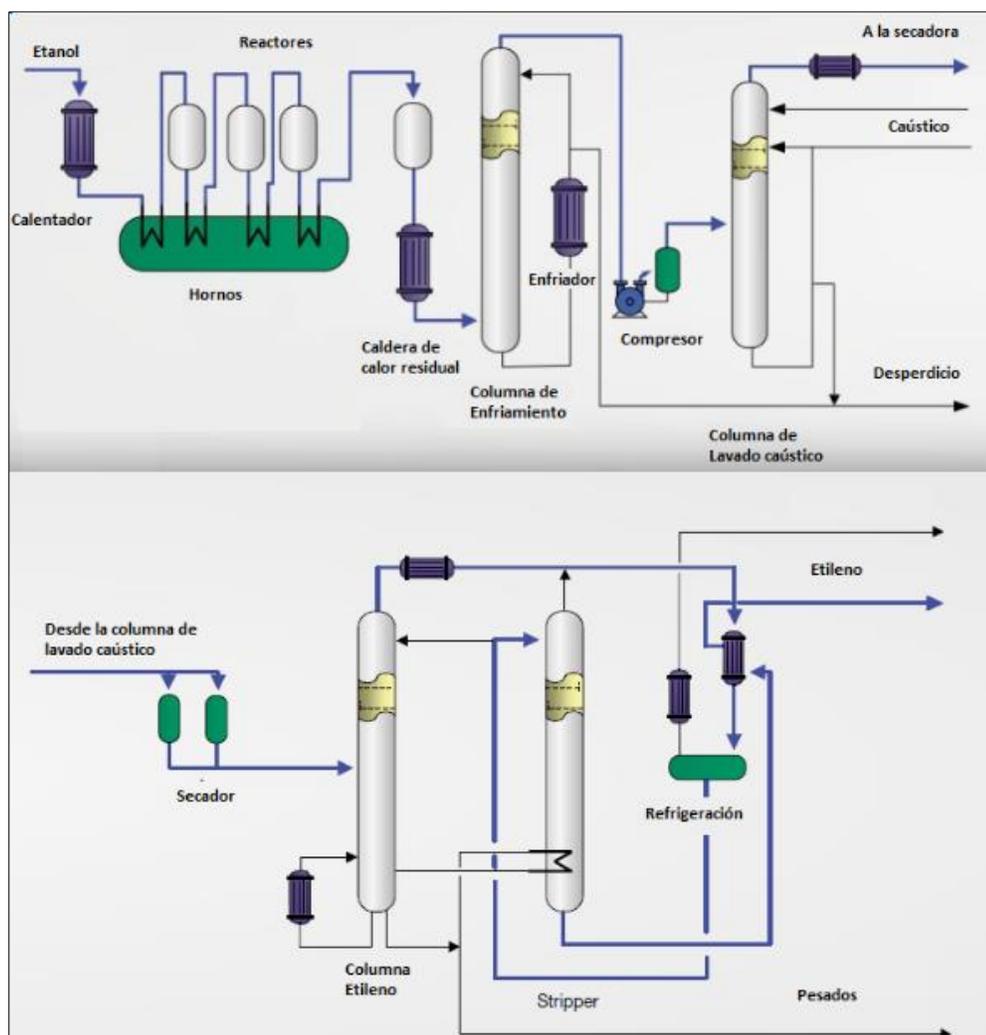
extractor antes de poder ingresar al primer horno que se encontrará a 425°C, garantizando que ningún líquido ingrese en este. Luego se enviará la corriente a reactores adiabáticos de lecho fijo que emplearán un catalizador  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO/SiO}_2$  (Syndol) para convertirlo en etileno en un rango de temperatura de 320 y 500°C y una presión de reacción de 1 a 5 bares. Este proceso de reacción al ser adiabático va acompañado de una reducción de la temperatura, por lo que la mezcla de reacción se retira del primer reactor antes de que la temperatura descienda a 310°C. Luego de esto, la corriente nuevamente es enviada a un horno para ser precalentada a 425°C para poder ingresar al segundo reactor. Un total de 4 reactores son utilizados, en donde para el último reactor se estima que su temperatura de salida sea superior a 370°C. La corriente resultante posee una capacidad de calentamiento alta, por lo que será utilizada para en un generador para producir vapor, el cual será empleado para la evaporación de la alimentación de etanol. La temperatura de esta corriente se reduce a 144°C en el generador de vapor, pero aquella, aún posee una capacidad de calentamiento muy alta por lo que se la utilizará para precalentar la alimentación de etanol, haciendo que la temperatura de esta corriente finalmente sea de 90°C. (Morschbacker, 2009).

Luego la corriente pasa a una etapa de recuperación en donde el principal objetivo es eliminar el agua generada como subproducto principal y además quedará algo de etanol sin reaccionar en la corriente de producto, por lo tanto, es necesario una etapa de recuperación para eliminar casi todo el etanol, para así producir un etileno de grado polímero. En este paso también se elimina el dióxido de carbono que se llega a formar como subproducto, que debe ser menor a 5 ppm para cumplir con los requisitos del etileno de grado polimérico. El proceso generalmente consiste en el enfriamiento de la corriente a 50°C mediante un intercambiador de calor, luego esta corriente ingresa a una torre de enfriamiento en donde se rociará agua a 40°C por la parte superior de la columna, por ende, el vapor de agua se condensará y se separa del

etileno. Esta corriente saliente contendrá aproximadamente 92,1% en peso de etileno, 5,2% en peso de agua y 1,4 en peso de etanol. Esta etapa ayudará a eliminar la mayor cantidad de agua formada y las sustancias polares condensables. Luego se procede utilizar un sistema de compresores en tres etapas que presuriza la corriente a 27 bar. Para la eliminación de concentración de dióxido de carbono se realiza un lavado cáustico al 50% de la corriente de etileno y seguidamente un posterior lavado con agua para eliminar cualquier solución alcalina. Luego de esto, la corriente se comprime y se pasa a un proceso de secado con tamices moleculares para la eliminación final del agua, dado que la presencia de esta podría dañar los equipos por las bajas temperaturas (-28°C) que serán utilizadas en el proceso de purificación. Finalmente, en la etapa de purificación, se obtendrá el etileno de grado polimérico mediante la eliminación de impurezas restantes utilizando una destilación criogénica que emplea dos columnas, una para eliminar impurezas pesadas del etileno como acetaldehído, etanol, etano, buteno y propileno; y una segunda para la separación y eliminación de las impurezas ligeras, como el hidrógeno y metano, obteniendo finalmente un etileno con una pureza del 99,97% en peso (Morschbacker, 2009).

Figura 12

Diagrama del proceso de obtención de etileno a partir de etanol.



Nota. Adaptado de *Ethylene from Ethanol* (p.2-3), por E. Chematur, 2015, Chematur Engineering

AB.

## b) Análisis

El proceso de obtención de etileno a partir de la deshidratación del bioetanol fue elegido como alternativa de producción dado que es una de las rutas de conversión más prometedoras y utilizadas a escala industrial que opera relativamente a temperaturas moderadas, como se observa en la Tabla 9, y que según la tecnología empleada logra conseguir

etileno de grado polimérico capaz de competir con su homólogo petroquímico. En general, la producción de etileno mediante esta ruta de conversión es clave para el desarrollo de la biorefinería, esto en base al potencial del bioetanol como materia prima, en particular cuando resulta viable su producción a gran escala desde biomasa lignocelulósica, ya que la materia prima para obtener etanol llegará a representar un aproximado del 85% del costo de producción (García Haro, Ollero de Castro, & Trippe, 2013). Por otra parte, los procesos como MTO y DMTO aún se encuentran en etapa de desarrollo para mejorar su selectividad hacia la producción de etileno. Además, la instalación de unidades de producción de metanol a partir de biomasa lignocelulósica requiere aún más estudios para mejorar su diseño y eficiencia energética, para que su aplicación a gran escala sea viable. De la misma manera, estudios tecno-económicos revelan que la producción de etileno a partir de gas de síntesis (DMTO), no es aún competitivo contra el proceso de deshidratación del bioetanol, dado que el costo del etileno producido por DMTO, fue superior al precio comercial del mismo (García Haro et al., 2013).

### **Tabla 9**

*Procesos de producción de etileno a partir de biomasa lignocelulósica*

<b>Proceso</b>	<b>Deshidratación de Bioetanol</b>	<b>MTO</b>	<b>DMTO</b>
<b>Alimentación</b>	Bioetanol	Bio-metanol	Bio-DME
<b>Condiciones de operación</b>	180 – 500°C	300 – 500°C Baja presión	675 – 750°C Baja presión
<b>Ventajas</b>	Aplicación comercial	Cerca de la aplicación comercial	
<b>Desventajas</b>	Suministro limitado de bioetanol	Producción limitado de materias primas biológicas	
<b>Conversión a C<sub>2</sub>H<sub>4</sub></b>	99,9%	41,5%	45,0%

*Nota.* Recuperado de *Ingeniería básica de una planta de producción de etileno a partir de etanol de maíz*. (p. 42), por F. J. C. Ganfornina, 2015, Universidad de Sevilla.

Según artículos publicados, esta tecnología además frente al proceso convencional de producción de etileno conocido como craqueo térmico de hidrocarburos, presenta varias ventajas entre las cuales están: producir bio-etileno de alta pureza mediante costos de separación y refinado muy bajos, no utiliza equipos o tecnología compleja, por lo tanto, su manejo es fácil, presenta un periodo de construcción corto y la inversión de una unidad de procesamiento con esta tecnología es menor (Zhang & Yu, 2013). Entre las características principales que le dan factibilidad a este procesamiento se encuentran:

- **Tipo de reactor**

En base a la Tabla 10, en este proceso se usa una serie de reactores adiabático de lecho fijo empacados con catalizador que tienen la ventaja de poder usarse en instalaciones de mayor escala y un funcionamiento relativamente estable (Mohsenzadeh, Zamani, & Taherzadeh, 2017). Posee altas tasas de transferencia de calor y masa y una temperatura del lecho más estable (Zhang & Yu, 2013). Así mismo, la introducción de vapor con el etanol durante este método de reacción favorece a una menor producción de coque, por lo tanto, a una mayor vida útil del catalizador minimizando su desactivación y mejores rendimientos, lo que conlleva a que el ciclo de regeneración del catalizador sea de 6 a 12 meses, generando una ventaja económica. El rango de temperatura de funcionamiento de este reactor es de 450 a 500°C, llegando a poder conseguir conversiones superiores al 99% de etanol y selectividad de etileno del 97 al 99% (Mohsenzadeh et al., 2017). Esta conversión se logra dado que la formación de etileno es predominante en regiones de temperatura de 320°C – 500°C, en caso contrario si el rango se encuentra en 150°C -300°C la formación que predominase sería la del dietiléter, y de la misma manera, si la temperatura es superior a 500°C la formación de acetaldehído se ve favorecida. Si bien el reactor adiabático de lecho fluidizado a simple vista presenta grandes expectativas los problemas de fricción y colisión entre las partículas de catalizador siguen siendo problemas

generales con este tipo de reactor en beneficio del enfoque de lecho fijo más convencional. Además, la presión debe ser baja dado que la conversión de etanol y la selectividad de etileno, disminuyen al aumentar la presión (Arvidsson & Lundin, 2011).

**Tabla 10**

*Características de los tipos de reactor para la deshidratación de etanol.*

Tipo de Reactor	Temperatura de reacción	Conversión	Selectividad	Usos
<b>Reactor isotérmico de lecho fijo</b>	330°C – 380°C LHSV: 0,2 A 0,4 h <sup>-1</sup>	98% - 99%	95 – 99%	Para instalaciones a gran escala no es recomendado. Difícil control de la temperatura.
<b>Reactor adiabático de lecho fijo</b>	450°C - 500°C LHSV: 0,15 a 0,5h <sup>-1</sup>	99%	97-99%	Instalaciones mayor escala.
<b>Reactor adiabático de lecho fluidizado</b>	400°C	99,5%	99,9%	No hay instalaciones a gran escala

*Nota.* Recuperado de *Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation* (p. 6), por A. Mohsenzadeh, A. Zamani, & M. J. Taherzadeh, 2017, *ChemBioEng Reviews*, 4(2).

- **Catalizador**

En este tipo de procesos el catalizador juega un papel muy importante, diversos autores recomiendan el uso de un catalizador con una alta selectividad y con un tiempo de vida útil extenso (Ganforina, 2015). El SynDol es un catalizador multi óxido ya utilizado comercialmente, que trabajando con reactores de lecho fijo posee una tasa de conversión del 97% al 99% y una selectividad del etileno del 97%. Es un catalizador muy eficaz y estable con una larga duración aproximadamente de 8 a 12 meses en un rango de temperatura de 335 - 445°C, por lo que no necesita un sistema de regeneración (Yakovleva, Banzaraktsaeva, Ovchinnikova, Chumachenko,

& Isupova, 2016). Los catalizadores tipo zeolita por su parte, poseen una estabilidad menor y pueden desactivarse fácilmente mediante la deposición de carbono. Su costo es elevado y su proceso de preparación es complejo, por lo que no son aplicables en la producción a gran escala (Zhang & Yu, 2013).

**Tabla 11**

*Tipo de catalizadores para la deshidratación catalítica de etanol.*

Catalizador	Selectividad	Conversión	Temperatura	Presión	Estabilidad	Escala
<b>Ag<sub>3</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>4</sub></b>	99,20%	100%	220°C	1,1325 bar	Estable con un 9% de humedad	Lab.
<b>HZSM-5 NanoCat</b>	99,70%	100%	240°C	1,1325 bar	630 h/ estable	Lab.
<b>Syndol</b>	99%	99,9%	450%	1,4-2,4 bar	Muy estable	Comercial

*Nota.* Recuperado de *Ingeniería básica de una planta de producción de etileno a partir de etanol de maíz* (p. 24), por F. J. C. Ganfornina, 2015, Universidad de Sevilla.

- **Secado**

La utilización de tamices moleculares para la separación del excedente del agua ofrece mayores ventajas tecnológicas que la conocida destilación azeotrópica y extractiva, entre ellas presentar un diseño simple, larga vida hasta de 5 a 10 años, facilidad de regeneración, no requiere la incorporación de compuestos químicos al proceso y posee una alta eficiencia debido a la capacidad de adsorción y gran difusión del agua. Además, desde un punto de vista energético el consumo de energía por metro cúbico de etanol producido es casi 70 veces menor en los tamices moleculares en comparación con la destilación azeotrópica. Así mismo, estudios enfocados en la estimación de costos de equipos empleados para la deshidratación de etanol, concluyeron que una planta de tamices moleculares presentaba un menor valor económico (Valdeón, 2018).

Un análisis adicional para este tipo de procesamiento se basa en el efecto de las impurezas del etanol sobre la calidad del etileno producido, teniendo como resultado que el perfil de impurezas de la alimentación de etanol no tiene un efecto significativo sobre la calidad del bioetileno obtenido (Morschbacker, 2009). En la Tabla 12 se puede visualizar un posible dimensionamiento de los reactores utilizados para el proceso de deshidratación de etanol para producir etileno, que fue realizado en otras investigaciones, en donde en la mayoría de su procesamiento utiliza la misma ruta planteada en esta investigación (Ganfornina, 2015).

**Tabla 12**

*Dimensiones de reactores adiabáticos de lecho fijo para la producción de etileno.*

	Longitud (m)	Diámetro (m)	Wcat (kg)	Material
<b>Reactor 1</b>	7,34	0,5	935	Acero inoxidable 304
<b>Reactor 2</b>	7,7	0,5	970	Acero inoxidable 304
<b>Reactor 3</b>	7,8	0,5	995	Acero inoxidable 304
<b>Reactor 4</b>	8,1	0,5	1025	Acero inoxidable 304

*Nota.* Recuperado de *Ingeniería básica de una planta de producción de etileno a partir de etanol de maíz*. (p. 42), por F. J. C. Ganfornina, 2015, Universidad de Sevilla.

#### **4.2 Proceso de obtención de Amoniaco**

La ruta de conversión factible para la producción de amoniaco a través del procesamiento de la biomasa lignocelulósica se basa en tres etapas. Primero se sugiere realizar la producción de gas de síntesis (SYNGAS) rico en H<sub>2</sub> mediante el proceso termoquímico de gasificación, luego se realiza una etapa de pretratamiento del gas para finalmente ser utilizado para la síntesis de amoniaco mediante el proceso químico Haber-Bosch. Los equipos principales y secundarios para cada etapa de este procesamiento se exponen en la Tabla 13 (Vásconez Hidalgo, 2017).

Tabla 13

*Equipos principales y secundarios en el procesamiento de amoniaco.*

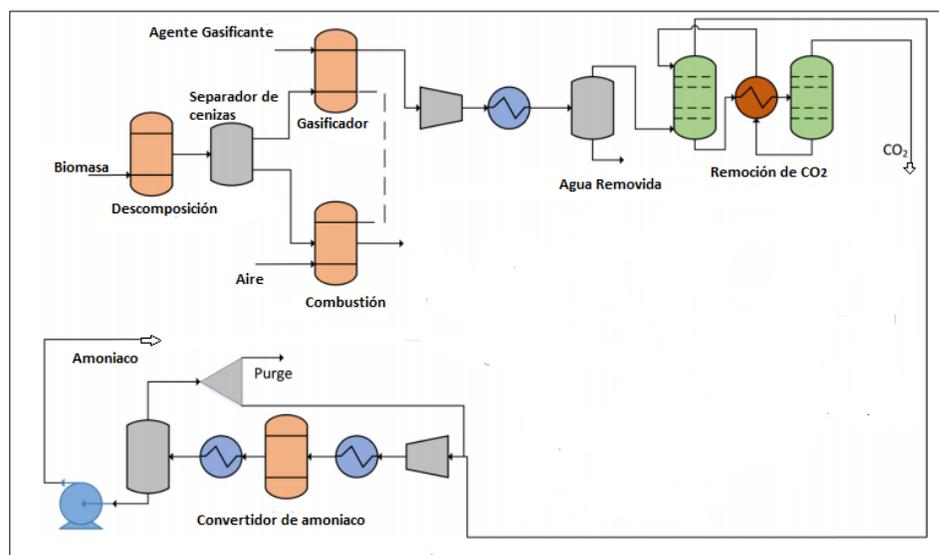
Etapa	Equipos Principales	Equipos secundarios
<b>Producción de Syngas</b>	Gasificador	
<b>Pretratamiento del gas</b>	Reactores WGSR Absorbedor-desorbedor CO <sub>2</sub> Metanación	Ciclón, compresores, intercambiadores de calor, bombas, caldero
<b>Síntesis de amoniaco</b>	Convertidor Haber Bosch	

*Nota.* Recuperado de *Diseño de una planta para la obtención de amoniaco a partir de cascarilla de arroz.* (p. 23), por J. G. Vásquez Hidalgo, 2017, Escuela Politécnica Nacional.

A continuación, en la Figura 13 se presenta un diagrama general para producir amoniaco a partir de biomasa (AlNouss, McKay, & Al-Ansari, 2019).

Figura 13

*Diagrama de proceso de la síntesis de amoniaco a partir de biomasa.*



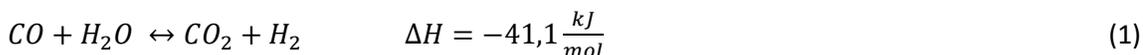
*Nota.* Adaptado de *A techno-economic-environmental study evaluating the potential of oxygen-steam biomass gasification for the generation of value-added products.* (p.668) por A. AlNouss, G. McKay, & T. Al-Ansari, 2019, *Energy Conversion and Management*, 196.

#### 4.2.1 *Proceso de gasificación*

Inicialmente para esta ruta de conversión la biomasa a utilizar tendrá aproximadamente un 19% de humedad luego de realizada la etapa de secado. Una vez la biomasa se haya secado entra a un reactor de lecho fijo de flujo descendente “downdraft”, con un tamaño de alimentación de 4 mm trabajando a 101,1 kPa y 784°C. Se utiliza como agente gasificante vapor de agua. En esta etapa se obtiene SYNGAS compuesto de CO, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O, el cual antes fue sometido a una limpieza para eliminar cenizas y carbón que no reaccionaron, utilizando como equipo un ciclón (Vásconez Hidalgo, 2017).

#### 4.2.2 *Pretratamiento del gas*

Para obtener el hidrógeno y reducir concentraciones de carbono para evitar la oxidación del catalizador de hierro (Fe) del proceso Haber Bosch. La corriente de SYNGAS ingresa a un reactor HTS (High temperature shift) que tiene como objetivo disminuir la concentración de monóxido de carbono en adelante “CO”, hasta un 3% v/v trabajando en un rango de temperatura de 350-485°C. Este es un reactor de lecho empacado PBR adiabático con catalizador de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, cuya fracción molar de vapor en la alimentación se encuentra en rangos de 0,4 a 0,8. Este catalizador tiene un tamaño de partícula de 5 mm, se encuentra en forma de cilindros y puede operar de 315 a 500°C (Vásconez Hidalgo, 2017).



En esta etapa se requiere un método de enfriamiento dado que la reacción es exotérmica como se observa en la ecuación 1, en donde se utiliza un enfriamiento directo (Quench), que consiste en adicionar reactivos (vapor de agua) a menor temperatura que la de la mezcla. Los productos que se obtienen del reactor HTS ingresarán luego a un reactor LTS (Low temperature shift), en donde la finalidad es disminuir la concentración de CO hasta un 0,2% v/v

en un intervalo de temperatura de 210 a 242,1°C. El reactor LTS es un reactor de lecho empacado PBR adiabático, que operará con un catalizador de CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y con fracción molar de vapor en la alimentación de 0,4 a 0,8. El catalizador tiene un tamaño de 5 mm, forma cilíndrica y su rango de temperatura de operación se encuentra en 180-300°C (Vásconez Hidalgo, 2017).

Para absorber el dióxido de carbono en adelante “CO<sub>2</sub>” formado, los productos salientes del reactor LTS ingresan a una columna de absorción (40°C) y desorción (116°C), en donde se utilizará una solución de monoetanolamina (MEA) para eliminar el gas. Este solvente circula en contracorriente en una torre de lecho empacado, que luego se regenerará en la columna de desorción para reingresar al absorbedor. Para estas columnas se utiliza anillos Pall de acero inoxidable como relleno, los cuales tienen un tamaño de 25 mm y un espesor de 0,6 mm (Vásconez Hidalgo, 2017).

La corriente para ser utilizada luego en un convertidor de amoníaco en el proceso Haber Bosch, debe ser acondicionada para transformar el CO y CO<sub>2</sub> sobrantes en CH<sub>4</sub> (metano) utilizando un reactor PBR adiabático, con catalizador de NiO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, con un tamaño de 5 mm, forma cilíndrica y que opera a 180-450°C. Las reacciones que ocurren en el proceso de metanación pueden ser evidencias en la ecuación 2 y 3 (Vásconez Hidalgo, 2017).



#### **4.2.3 Proceso Haber Bosch**

Este proceso consiste en un reactor de lecho empacada (PBR), con un catalizador de hierro de tamaño de 2 mm en forma de pellets, en un intervalo de temperatura de 360 – 550°C y de presión de 10 a 45 MPa. Generalmente este proceso está compuesto por: de reactores

catalíticos, intercambiadores de calor con un sistema de inyección directa, separador y un sistema de recirculación de flujo con su correspondiente purga, esto dado que el metano se acumula al ser un gas inerte (Vásquez Hidalgo, 2017).

La corriente de alimentación es una mezcla de hidrógeno y nitrógeno en una relación molar estequiométrica 3:1 respectivamente, en donde también se evidencia la presencia de metano, la cual será comprimida en un rango de 10 a 45 MPa y combinada con el reciclo antes del reactor de síntesis. Esta corriente se alimenta al reactor de síntesis de amoníaco a aproximadamente 300–350°C, el cual será un reactor adiabático cilíndrico de 2 m de diámetro y lleno de catalizador para longitudes de lecho de 1,5 m, 2 m, y 2,5 m, respectivamente. La corriente se convertirá aproximadamente en un 15-20% en moles de amoníaco con una temperatura de salida de 450 a 500°C. Seguidamente, el amoníaco debe ser separado de los gases de nitrógeno e hidrógeno por condensación entre 20 y 30°C (Rouwenhorst, Krzywda, Benes, Mul, & Lefferts, 2021).

En este proceso aproximadamente el 5% en moles de amoníaco se reciclan a reactor de síntesis (Rouwenhorst et al., 2021). El nitrógeno requerido en este proceso será producido del aire mediante la tecnología ASU (Unidad de separación de aire interna), que utiliza un sistema de tamices moleculares, para remover el polvo suspendido y el agua en forma de humedad presente en el ambiente, para luego pasar por un proceso de destilación criogénica que será capaz de alcanzar una corriente de mezcla de fondos con una composición aproximada de 42,15% en oxígeno y 57,84% en nitrógeno (Luna Barrios & Pérez Zúñiga, 2016).

En la Tabla 14, se observa un posible dimensionamiento de los principales equipos para una planta de producción de amoníaco para procesar 875 kg/h de biomasa y producir 366,18 kg/h de amoníaco anhidro (Vásquez Hidalgo, 2017).

Tabla 14

*Dimensionamiento de equipos principales para el proceso de amoniaco.*

Equipo	Material de Construcción	Altura Total/ Largo	Diámetro	Volumen Nominal
Gasificador	Acero inoxidable AISI 304	1,81 m	1,10 m	1,72 m <sup>3</sup>
Reactor HTS (PBR)	Acero inoxidable AISI 304	1,38 m	0,50 m	271,48 L
Reactor LTS (PBR)	Acero inoxidable AISI 304	1,34 m	0,50 m	262,6 L
Columna de absorción	Acero inoxidable AISI 304	8,19 m	0,80 m	4,12 m <sup>3</sup>
Columna de desorción	Acero inoxidable AISI 304	10,35 m	0,80 m	5,20 m <sup>3</sup>
Reactor de metanación (PBR)	Acero inoxidable AISI 304	1,05 m	0,40 m	132,2 L
Convertidor de amoniaco (PBR)	Acero inoxidable AISI 304	2,60 m	0,90 m	1654 L

*Nota.* Recuperado de *Diseño de una planta para la obtención de amoniaco a partir de cascarilla de arroz.* (p. 23), por J. G. Vásquez Hidalgo, 2017, Escuela Politécnica Nacional.

#### 4.2.4 Análisis

Según varios estudios la ruta de conversión de biomasa lignocelulósica hacia la producción de amoniaco mediante el procesamiento de gasificación presenta costos competitivos y un buen desempeño ambiental en comparación a las rutas de conversión bioquímicas como la digestiva anaerobia, dado que, esta última al trabajar en un funcionamiento cercano al ambiente, le implica una cinética lenta y la necesidad de utilizar grandes reactores (Sánchez, Martín, & Vega, 2019). Además, la obtención de amoniaco a partir de la gasificación de la biomasa ha generado reducciones de gases de efecto invernadero como el CO<sub>2</sub> del 65%, que representa un ahorro de 1,26 kg<sub>CO2eq</sub>/kg<sub>NH3</sub> en comparación con la producción de amoniaco convencional a partir de gas natural (Gilbert, Alexander, Thornley, & Brammer, 2014). Sin embargo, es necesario argumentar que, si bien esta tecnología permite la

producción de amoníaco de una manera rentable para reducir las emisiones de carbono, la viabilidad de la planta dependerá de los precios del gas natural y carbono que son rutas convencionales para producir el amoníaco (Gilbert et al., 2014). Para la síntesis de amoníaco se ha considerado los siguientes elementos del proceso como claves para su factibilidad:

- **Tipo de reactor**

Para la etapa de gasificación de la biomasa según varios autores se puede utilizar dos diferentes tipos de reactores que son: los de lecho fluidizado burbujeante y lecho fijo tipo descendente, los cuales proporcionan buenos resultados para la gasificación de la biomasa.

El reactor fluidizado de lecho burbujeante logra contenidos bajos de alquitrán y posee una distribución uniforme de temperatura en las partículas de la biomasa. Generalmente son utilizados a gran escala. Este reactor requiere que los contenidos de humedad de la biomasa sean bajos y que tenga dimensiones uniformes o menos a 6 mm. Posee un alto grado de complejidad respecto al diseño de los sistemas sopladores y en tornillos sin fines de alimentación de biomasa (Navarro Abril, 2016).

El reactor de lecho fijo descendente por su parte llega a producir una gran proporción de alquitrán con bajo contenido de cenizas. Permite procesar biomasa con un porcentaje alto de cenizas y con un contenido de humedad menor a 30%. Es un reactor de fácil fabricación y sencillo de operar, generando rentabilidad económica. Utilizados para producciones a pequeña escala. Requiere entre 20-30 minutos para iniciar la producción en planta (Navarro Abril, 2016).

Mencionado esto, se escoge el reactor de lecho fijo descendente dado que cumple con los requerimientos necesarios para procesar la biomasa en estudio de manera más rentable. Además, el dimensionamiento de este equipo en literatura es de fácil acceso, contrario al reactor de lecho fluidizado en donde encontrar información acerca de su dimensionamiento a escala industrial fue sin éxito.

La reacción de síntesis de amoníaco tiene una exotermicidad moderada y posee una velocidad de desactivación lenta con respecto a su catalizador entre el 30 – 50% en tres años, lo que la hace buena candidata para trabajar con un reactor de lecho empacado (PBR) (Albaladejo Carril, 2013). Una ventaja de utilizar dentro del procesos este tipo de reactores es que, si se colocan dos o varios reactores en serie o se tiene uno solo continuo, el volumen global del reactor necesario para alcanzar la misma conversión es idéntico (Luna Barrios & Pérez Zúñiga, 2016).

- **Catalizador**

Para la etapa de pretratamiento, en la producción de hidrógeno en el *Water Gas Shift Reactor* (WGSR), se utiliza catalizadores compuestos de hierro y cobre dado que son lo más desarrollados a nivel industrial. El catalizador a base de cobre en el reactor LTS, presenta una buena actividad a baja temperatura, por lo que es recomendado utilizarlos, debido a que el equilibrio en el LTS es más favorable a menor temperatura. Todo lo anteriormente mencionado puede ser visualizado en la Tabla 15, en donde se describen brevemente los cinco principales catalizadores utilizados en esta etapa (Benavides López, 2015).

**Tabla 15**

*Comparativa entre diferentes catalizadores.*

Propiedades	Fe-Cr	Cu-Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co	Au	Pt
<b>Temperatura</b>	320-450°C (HTS)	<200°C (LTS)	>350°C (HTS)	<320°C (LTS)	200-500°C (LTS/HTS)
<b>Desactivación del catalizador</b>	Mínima	2-4 años	Propenso a la sinterización. Tolerancia al azufre	Similar al Co	Insignificante
<b>Nivel de actividad</b>	Alta	Superior al Fe-Cr	Superior al Fe-Cr	Alta en reactores HTS Superior al Pt	Alta

Propiedades	Fe-Cr	Cu-Zn-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Co	Au	Pt
<b>Ventajas</b>	Comercialmente probado	-	H <sub>2</sub> de alta pureza	Alta estabilidad en atmósfera oxidante	Volumen de reactor pequeño
<b>Desventajas</b>	Lixiviación de cromo hexavalente	Baja estabilidad térmica y sensibilidad estructural	Incremento de producción de CH <sub>4</sub> . Disminución de la producción de H <sub>2</sub>	Formación en la superficie de carbonatos	Formación de metanoatos

*Nota.* Recuperado de *Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada*. (p. 50), por P. Benavides López, 2017, Universidad Carlos III de Madrid.

Para el convertidor de amoníaco, el óxido de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> con promotores estructurales como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO, MgO y SiO<sub>2</sub>, es el catalizador utilizado generalmente en la mayoría de procesos industriales debido a su gran estabilidad térmica y química frente a las especies de oxígeno. La catálisis heterogénea minimiza el impacto ambiental, dado que el uso de disolventes orgánicos inflamables y de reactivos tóxicos es menor. Además, permite la fácil separación de los catalizadores de los sistemas de reacción posibilitando su reutilización. En este proceso a menudo combinan varios catalizadores en un solo reactor con diferentes lechos, esto dado que los primeros lechos operan a altas temperaturas (hasta 500 – 550°C), mientras que los lechos posteriores operan a temperaturas más suaves. Por lo tanto, los catalizadores altamente estables a altas temperaturas son preferidos principalmente para los primeros lechos, mientras que la actividad en condiciones suaves es cada vez más importante para los últimos lechos. En la Tabla 16, se puede apreciar una comparación de los procesos de síntesis de amoníaco basados en reformado de metano a vapor (SMR) con los basados en hierro comercial y rutenio, en donde se sustenta el uso del catalizador seleccionado, dado que los catalizadores a base de rutenio son

escasos lo que dificulta su utilización a pesar de sus interesantes características (Rouwenhorst et al., 2021).

**Tabla 16**

*Procesos de síntesis de NH<sub>3</sub> basados en SMR con los basados en Fe comercial y Ru.*

	HIERRO			RUTENIO
	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> con Co	Fe <sub>1-x</sub> O	Ru-Ba
<b>Temperatura (°C)</b>	360-520	350-500	300-500	325-450
<b>Presión (bar)</b>	120-450	100-300	100-250	70-100
<b>Consumo de energía (GJ/t<sub>NH3</sub>)</b>	28	28	27-28	26-27
<b>Relación H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub></b>	2-3	2-3	2-3	1,5-2
<b>Vida útil</b>	Alta	-	Media	Baja
<b>Actividad relativa</b>	1	1,2	1,5	2-10
<b>Estabilidad térmica</b>	Alta	Media/baja	Media	Baja
<b>Costo relativo</b>	Bajo	Bajo	Bajo	Alto

*Nota.* Recuperado de *Ammonia Production Technologies*. (p. 54), por K. H. R. Rouwenhorst, P. M. Krzywda, N. E. Benes, G. Mul, & L. Lefferts, 2021, Academic Press.

- **Agente gasificante**

Para la selección del agente gasificante se considera que la relación molar de hidrógeno y nitrógeno óptima para la síntesis de amoníaco es de 3:1 respectivamente, por lo que el aire no puede ser seleccionado como agente gasificante, dado que esta relación no puede ser controlada si se lo utiliza. El aire suele ser utilizado cuando en el proceso el nitrógeno es un gas inerte no deseado, pero esto no ocurre durante la síntesis de amoníaco, dado que el nitrógeno es un reactivo en este procesamiento (Andersson & Lundgren, 2014).

Es así que, si se utiliza oxígeno como agente gasificante, la ruta de conversión se favorece a compuestos como CO y CO<sub>2</sub>, si se usa vapor de agua el gas producido contiene más

hidrógeno por unidad de carbono y si se utiliza aire, el nitrógeno diluirá en gran medida el producto (Basu, 2010).

- **Purificación del nitrógeno**

La tecnología de tamices moleculares da la adsorción selectiva de oxígeno en forma casi completa, es por esto que según estudios ha incrementado la cantidad de industrias que aplican estas tecnologías en la separación de oxígeno a partir del aire (Rouwenhorst et al., 2021).

**Tabla 17**

*Tecnologías para la purificación del nitrógeno.*

	<b>Destilación Criogénica</b>	<b>Adsorción por cambio de presión</b>	<b>Permeación por membranas</b>
<b>Temperatura (°C)</b>	-195 a -170	20 - 35	40 - 60
<b>Presión (bar)</b>	1 - 10	6 - 10	6 - 25
<b>Pureza (wt.%)</b>	99,999	99,8	99,5
<b>Consumo de energía (GJ/t<sub>NH3</sub>)</b>	250 - 50000	25 - 3000	3 - 3000

*Nota.* Recuperado de *Ammonia Production Technologies*. (p. 51), por K. H. R. Rouwenhorst, P. M. Krzywda, N. E. Benes, G. Mul, & L. Lefferts, 2021, Academic Press.

#### **4.3 Proceso de obtención de Benceno, Tolueno y Xileno**

El avance de la tecnología asociada a la obtención de compuestos aromáticos a partir de lignina ha dado origen al aprovechamiento de la estructura de esta fracción lignocelulósica para dar compuestos tipo BTX junto al fenol y compuestos alifáticos. Para lograr esto, se ha necesitado procesos agresivos y no-selectivos que promuevan la despolimerización de la lignina en forma de romper los enlaces CC y CO.

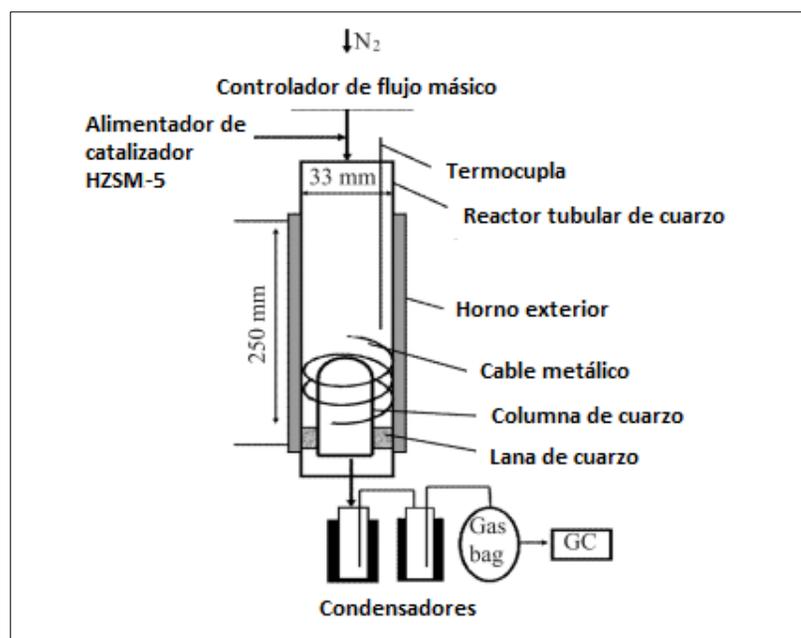
La ruta de conversión a plantear está basada en la tecnología MOGHI, la cual tiene como núcleo de su procesamiento la desoxigenación catalítica y despolimerización de la lignina. Este

proceso utiliza hidrógeno que se genera in situ a partir de las reacciones y recircula nuevamente como reactivo. El proceso consiste en cargar a un reactor continuo de burbujas de tres fases una suspensión compuesta de lignina, en este equipo es donde se da la desoxigenación, la cual utiliza un catalizador de tipo zeolítico en una relación peso de catalizador/lignina de 0,25, en condiciones de operación de 350°C y una presión de H<sub>2</sub> entre 146 y 201 bar, con un tiempo de reacción de 1,5 h. En donde, para estas condiciones se procesará cantidades notables de hidrocarburos aromáticos y alifáticos aproximadamente entre 15% de tolueno, 10% etilbenceno, 3% de p-xileno y otros en menores cantidades (Chierigato et al., 2016)

En otras investigaciones, se han estudiado más a fondo la transformación de la lignina en BTX, para lo cual se han realizado experimentaciones a escala laboratorio. El proceso consiste utilizar un reactor de lecho fijo de tubo de cuarzo de diámetro interior de 33 mm, longitud de 500 mm, un alimentador de reactivos sólidos, dos condensadores y un analizador de gases (Figura 14). En general proceso se fundamenta en mezclar el polvo de lignina seco y el catalizador (malla 40-60) en una relación recomendada de 2:1, bajo condiciones de operación de 550°C. Para la eliminación del oxígeno la velocidad del gas de N<sub>2</sub> se da a 300 cm<sup>3</sup>/min durante 2 h. La mezcla es ingresada al reactor con una velocidad de alimentación de 30 g/h mediante el alimentador. Los condensadores de baño de nitrógeno líquido/etanol servirán para recoger los productos líquidos (aceite y agua) luego de la separación del residuo sólido. Finalmente se obtiene un rendimiento de carbono de 25,3 C-mol% y una selectividad de 90,9 C-mol% para BTX (Fan, Deng, Wang, & Li, 2014).

Figura 14

Configuración experimental para la despolimerización catalítica de lignina.



*Nota.* Recuperado de *Production of BTX through catalytic depolymerization of lignin*. (p. 222), M.-h. Fan, S.-m. Deng, T.-j. Wang, & Q.-x. Li, 2014, *Chinese Journal of Chemical Physics*, 27(2).

Ahora basados en otra investigación, se plantea una ruta para la producción direccionada hacia benceno. La ruta prometedora consiste en la despolimerización catalítica de la lignina y la conversión selectiva de monómeros aromáticos (tolueno y anisol) en benceno, mejorada con corriente. La conversión selectiva se llevó a cabo en un sistema de reacción de flujo continuo utilizando un reactor de lecho fijo de cuarzo de diámetro interior de 33 mm y longitud de 400 mm a presión atmosférica, en donde se instaló un alambre metálico de Ni-Cr anular de longitud de 2,1 m y un diámetro de 1,2 mm, el cual se entrelaza alrededor de la columna de cuarzo. Se rellenó uniformemente el catalizador zeolita Re/Y al 2% con un tamaño de partícula de malla 60-80 alrededor del alambre. Esta ruta muestra una excelente selectividad

de benceno de 92,9 C-mol% y un alto rendimiento de 175 g de benceno/ kg de lignina (Wu, Fan, & Li, 2017).

#### **4.3.1 Análisis**

Varios autores sugieren que la despolimerización catalítica es una tecnología habilitadora clave para la conversión de biomasa en general y para cumplir la promesa de valorización de la lignina entre 10 a 20 veces, si se lo compara con el valor de su puro contenido energético. Es por esto que estudiarlas es de gran importancia dado que todas estas rutas de conversión en desarrollo proporcionan altas expectativas para la producción de productos químicos de alta gama utilizando un material renovable (Wu et al., 2017).

Los catalizadores zeolíticos representan los materiales inorgánicos más importantes para la catálisis, es por eso que se los ha empleado para estos procesamientos, dado que en base a estos catalizadores se han obtenido los mejores rendimientos de compuestos aromáticos en varias investigaciones, esto debido a su acidez moderada y tamaño de poro pequeño, lo que ha resultado beneficioso para el agrietamiento de la lignina y el proceso de desoxigenación (Fan et al., 2014).

## Capítulo V

### 5. Conclusiones y recomendaciones

#### 5.1 Conclusiones

- Los productos petroquímicos básicos de mayor valor agregado que pueden ser obtenidos mediante la biorefinación de biomasa lignocelulósica derivada de los desechos agroindustriales generados en la provincia de Cotopaxi son el etileno, amoníaco e hidrocarburos aromáticos como benceno, tolueno y xileno, los cuales cuentan con gran potencial en el mercado industrial de acuerdo con las fuentes bibliográficas revisadas.
- En base a la investigación realizada se establece que los productos químicos como el etileno y amoníaco, se derivan de biocombustibles previamente obtenidos de la biorefinación de la biomasa lignocelulósica como el bioetanol e hidrógeno respectivamente, en donde su principal ruta de conversión es a través del proceso termoquímico de gasificación.
- De acuerdo con el estudio realizado se estableció que las rutas de conversión seleccionadas para la producción de etileno, amoníaco y aromáticos son viables en base a aspectos químicos, tecnológicos y medioambientales.
- Se determinó mediante revisión bibliográfica que el proceso de obtención de etileno a partir de la deshidratación del bioetanol es la tecnología más prometedora para competir contra la producción de etileno de origen petroquímico, donde la viabilidad económica de esta tecnología, dependerá totalmente del costo de producción al cual sea obtenido el bioetanol.
- Se encontró bibliográficamente que la producción de amoníaco a gran escala se encuentra bien establecida en el mercado industrial, en donde su ruta de conversión se

halla fundamentada en el proceso Haber Bosch, en el cual la corriente de gas de síntesis rica en hidrógeno requerida es obtenida mediante la gasificación de la biomasa lignocelulósica.

- De acuerdo con la información bibliográfica consultada la producción de aromáticos a partir de biomasa lignocelulósica se encuentra aún en escala de laboratorio, sin embargo, es importante destacar que la ruta de conversión a través de la despolimerización catalítica es la tecnología más prometedora para aprovechar la fracción de lignina de la biomasa agroindustrial y transformarla en productos de alto valor agregado como benceno, tolueno y xileno.
- Estudios revelan que el proceso de deshidratación de etileno utiliza una ruta catalítica basada en la utilización comercial del catalizador Syndol ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO/SiO}_2$ ), el cual presenta altos porcentajes de conversión y selectividad hacia este producto químico.
- El estudio bibliográfico realizado establece que el proceso Haber Bosch para la producción de amoníaco está basado en catálisis heterogénea, el cual utiliza para procesos industriales catalizadores de óxido de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), y catalizadores basados en hierro y cobre para la etapa de pretratamiento del gas de síntesis luego del proceso termoquímico.
- Estudios en desarrollo revelan que la despolimerización de la lignina muestra mayores rendimientos al utilizar catalizadores de tipo zeolíticos como (HZSM-5) para la producción de mezclas de benceno, tolueno y xileno; y zeolita Re/Y para la ruta de conversión direccionada hacia benceno.
- La factibilidad del procesamiento de SYNGAS para la producción de amoníaco está sujeta a la obtención de este biocombustible que sea rico en  $\text{H}_2$ , por lo que la tecnología sugerida en base a estudios revisados es la gasificación de la biomasa lignocelulósica.

## 5.2 Recomendaciones

- Realizar una investigación más exhaustiva que sea enfocada en un solo producto químico, para así poder comparar en más detalle características, condiciones y tecnologías.
- Implementar las tecnologías propuestas en esta investigación en procesos a escala piloto, para lo cual se recomienda un dimensionamiento más adecuado de los equipos.
- Realizar investigaciones que sean solo centradas en el estudio del aprovechamiento de la lignina como plataforma de biorefinación para la producción de químicos de alto valor agregado como los hidrocarburos aromáticos.

### Bibliografía

- Albaladejo Carril, A. M. (2013). *Revamping de una planta de producción de amoníaco*. (Trabajo de Grado), Universidad Politécnica de Cartagena, Retrieved from <http://hdl.handle.net/10317/3681>
- AlNouss, A., McKay, G., & Al-Ansari, T. (2019). A techno-economic-environmental study evaluating the potential of oxygen-steam biomass gasification for the generation of value-added products. *Energy Conversion and Management*, 196, 664-676.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.06.019>
- Alvarado, C. C. (2018). *Evaluación preliminar del desempeño de un catalizador de Níquel-Cobre para la conversión de Bio-etanol a Etileno*. (Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química), Universidad de Costa Rica, San José. Retrieved from <http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/bitstream/123456789/6576/1/43665.pdf>
- Andersson, J., & Lundgren, J. (2014). Techno-economic analysis of ammonia production via integrated biomass gasification. *Applied Energy*, 130, 484-490.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2014.02.029>
- Angelidaki, I., Ellegaard, L., & Ahring, B. K. (2003). Applications of the Anaerobic Digestion Process. In B. K. Ahring, B. K. Ahring, I. Angelidaki, J. Dolfing, L. Euegaard, H. N. Gavala, F. Haagenzen, A. S. Mogensen, G. Lyberatos, P. F. Pind, J. E. Schmidt, I. V. Skiadas, & K. Stamatelatos (Eds.), *Biomethanation II* (pp. 1-33). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg.
- Arias, F. G. (2012). *El proyecto de investigación. Introducción a la metodología científica* (Episteme Ed. 6 ed.).
- Arteaga, P. M. d. L. C. (2017). Propiedades del benceno y sus usos en la industria. *Con-Ciencia Boletín Científico de la Escuela Preparatoria No. 3*, 4(7).

- Arvidsson, M., & Lundin, B. (2011). *Process integration study of a biorefinery producing ethylene from lignocellulosic feedstock for a chemical cluster*. (Master's Thesis), Chalmers University of Technology, Retrieved from <https://publications.lib.chalmers.se/records/fulltext/140886.pdf>
- Bastar, S. G. (2019). *Metodología de la investigación*. Red Tercer Milenio.
- Basu, P. (2010). Gasification Theory and Modeling of Gasifiers. In P. Basu (Ed.), *Biomass Gasification and Pyrolysis* (pp. 117-165). Boston: Academic Press.
- Benavides López, P. (2015). *Optimización de producción de hidrógeno en el Water Gas Shift Reactor de una central térmica de gasificación integrada*. (Tesis de Grado), Universidad Carlos III de Madrid, Retrieved from <http://hdl.handle.net/10016/22984>
- BioPlat, & SUSCHEM. (2017). Manual sobre las Biorefinerías en España. Retrieved from <http://blog.bioplat.org/wp-content/uploads/2017/09/Manual-sobre-Biorrefiner%C3%ADas-en-Espan%C3%A1a-Feb-2017.pdf>
- Botello, A. V. (2005). Características composición y propiedades fisicoquímicas del petróleo. *Golfo de México: Contaminación e Impacto Ambiental: Diagnóstico y Tendencias*, 1(1), 261-268.
- Bridgwater, A. V. (2012). Review of fast pyrolysis of biomass and product upgrading. *Biomass and Bioenergy*, 38, 68-94. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2011.01.048>
- Brown, R. C. (2019). *Thermochemical processing of biomass: conversion into fuels, chemicals and power* (2 ed.): John Wiley & Sons.
- Cabrera Rodríguez, E., León Fernández, V., Montano Pérez, A. d. I. C., & Dopico Ramírez, D. (2016). Caracterización de residuos agroindustriales con vistas a su aprovechamiento *Centro Azúcar*, 43(4), 27-35.

- Carvalho, F., Duarte, L. C., & Gírio, F. M. (2008). Hemicellulose biorefineries: a review on biomass pretreatments. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 67, 849-864.
- Castro, C. V. (2020). El crecimiento de la industria química a nivel mundial. *Virtual Pro*.
- Chematur, E. (2015). Ethylene from Ethanol Retrieved from <https://issuu.com/chematurengineering/docs/ethylene>
- ChemicalSafetyFacts.org. (2020). Benceno. Retrieved from <https://www.chemicalsafetyfacts.org/es/benceno/>
- Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1412-1421.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>
- Cherubini, F., & Strømman, A. H. (2011). Chemicals from lignocellulosic biomass: opportunities, perspectives, and potential of biorefinery systems. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, 5(5), 548-561. doi:<https://doi.org/10.1002/bbb.297>
- Chierigato, A., Ochoa, J. V., & Cavani, F. (2016). Olefins from Biomass. In *Chemicals and Fuels from Bio-Based Building Blocks* (Vol. 1, pp. 1-32): Wiley-VCH.
- Corma, A., Iborra, S., & Velty, A. (2007). Chemical routes for the transformation of biomass into chemicals. *Chemical reviews*, 107(6), 2411-2502. doi:10.1021/cr050989d
- Cortés Ortiz, W. G. (2011). Materiales lignocelulosicos como fuente de biocombustibles y productos químicos. *TecnoESUFA: revista de tecnología aeronáutica*, 16.
- Cristóbal, T. M., Bernal, C. E., Rodríguez, C. A. I., Valerio, V. C., Téllez, M. Á. O., & Díaz, E. F. (2017). Diseño de prototipo: generador de amoniaco. *Revista del Sistema de Laboratorios de Desarrollo e Innovación (Siladin)*, 1-82.

- Cury, K., Aguas, Y., Martinez, A., Olivero, R., & Chams, L. C. (2017). Residuos agroindustriales su impacto, manejo y aprovechamiento. *Revista Colombiana de Ciencia Animal-RECIA*, 9(S1), 122-132. doi:<https://doi.org/10.24188/recia.v9.nS.2017.530>
- Dávila, M. A. (2011). *Habilidades requeridas para desempeñar cargos gerenciales en las pymes de la industria manufacturera en el sector de actividades de edición e impresión y de reproducción de grabaciones D.CIUU 2212 y sector de fabricación de sustancias y productos químicos D-CIUU 2411 Y D.CIUU 2412*. Pontifica Universidad Católica del Ecuador Quito. Retrieved from <http://repositorio.puce.edu.ec/bitstream/handle/22000/3664/T-PUCE-3689.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- De Bhowmick, G., Sarmah, A. K., & Sen, R. (2018). Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. *Bioresource Technology*, 247, 1144-1154. doi:<https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.09.163>
- de Jong, E. (2009). Biorefineries: adding value to the sustainable utilisation of biomass. *IEA Bioenergy T42:2009:01*, 1-15.
- de Jong, E., Higson, A., Walsh, P., & Wellisch, M. (2012). Bio-based chemicals value added products from biorefineries. *IEA Bioenergy, Task 42 Biorefinery*, 34.
- de Jong, E., & Jungmeier, G. (2015). Biorefinery Concepts in Comparison to Petrochemical Refineries. In A. Pandey, R. Höfer, M. Taherzadeh, K. M. Nampoothiri, & C. Larroche (Eds.), *Industrial Biorefineries & White Biotechnology* (pp. 3-33). Amsterdam: Elsevier.
- de Jong, W., & van Ommen, J. R. (2014a). Biomass Composition, Properties, and Characterization. In *Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future* (pp. 36-68). Hoboken, NJ: Wiley.

- de Jong, W., & van Ommen, J. R. (2014b). Physical Pretreatment of Biomass. In *Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future* (pp. 231-267). Hoboken, NJ: Wiley.
- Demirbas, A. (2007). Combustion of Biomass. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 29(6), 549-561. doi:<https://doi.org/10.1080/009083190957694>
- Dheeran, P., & Reddy, L. (2018). Biorefining of lignocelluloses: an opportunity for sustainable biofuel production. In *Biorefining of Biomass to Biofuels* (Vol. 4, pp. 1-23): Springer, Cham.
- Elumalai, S., Agarwal, B., Runge, T. M., & Sangwan, R. S. (2018). Advances in Transformation of Lignocellulosic Biomass to Carbohydrate-Derived Fuel Precursors. In *Biorefining of Biomass to Biofuels* (Vol. 4, pp. 87-116): Springer, Cham.
- Fan, M.-h., Deng, S.-m., Wang, T.-j., & Li, Q.-x. (2014). Production of BTX through catalytic depolymerization of lignin. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 27(2), 221-226. doi:<https://doi.org/10.1063/1674-0068/27/02/221-226>
- Gallezot, P. (2012). Conversion of biomass to selected chemical products. *Chemical Society Reviews*, 41(4), 1538-1558. doi:10.1039/C1CS15147A
- Ganfornina, F. J. C. (2015). *Ingeniería básica de una planta de producción de etileno a partir de etanol de maíz*. (Tesis de grado en Ingeniería Química), Universidad de Sevilla, Retrieved from <http://bibing.us.es/proyectos/abreproy/90362/fichero/TFG.Fco+Jos%C3%A9+Calvo+Ganfornina.pdf>
- García Haro, P., Ollero de Castro, P. A., & Trippe, F. (2013). Technoeconomic assessment of potential processes for bio-Ethylene production. *Fuel Processing Technology*, 114, 35-48. doi:<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2013.03.024>

- Garzón, N., Kulfas, M., Palacios, J. C., & Tamayo, D. (2016). *Evolución del sector manufacturero ecuatoriano 2010-2013*. Retrieved from Instituto Nacional de Estadísticas y Censos (INEC): <https://www.ecuadorencifras.gob.ec/documentos/web-inec/Bibliotecas/Libros/SECTOR%20MANUFACTURERO.pdf>
- Gilbert, P., Alexander, S., Thornley, P., & Brammer, J. (2014). Assessing economically viable carbon reductions for the production of ammonia from biomass gasification. *Journal of Cleaner Production*, 64, 581-589. doi:<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2013.09.011>
- Hatakeyama, H., & Hatakeyama, T. (2009). Lignin structure, properties, and applications. *Biopolymers*, 232, 1-63. doi:[https://doi.org/10.1007/12\\_2009\\_12](https://doi.org/10.1007/12_2009_12)
- Holladay, J. E., White, J. F., Bozell, J. J., & Johnson, D. (2007). *Top Value-Added Chemicals from Biomass - Volume II—Results of Screening for Potential Candidates from Biorefinery Lignin* (PNNL-16983). Retrieved from Pacific Northwest National Lab. (PNNL), Richland, WA (United States): <https://www.osti.gov/biblio/921839>
- ICIS. (2007). Ethylene Production and Manufacturing Process. Retrieved from <https://www.icis.com/explore/resources/news/2007/11/05/9075778/ethylene-production-and-manufacturing-process/>
- IDAE. (2007). Biomasa: Gasificación. *Energías Renovables*.
- INEC. (2007). Encuesta nacional por muestreo de la producción industrial. Retrieved from <https://www.ecuadorencifras.gob.ec/produccion-industrial/>
- INVENTEC. (2011). Anhydrous Ammonia. from PERFORMANCE CHEMICALS <https://www.inventec.dehon.com/documents/pdf/b81d8605b12f833e4a259c12a9297893926ee706.pdf>
- Kamm, B., & Kamm, M. (2004). Biorefinery-systems. *Chemical and biochemical engineering quarterly*, 18(1), 1-6.

- Kersten, S. R. A., & de Jong, W. (2014). Thermochemical Conversion. In *Biomass as a Sustainable Energy Source for the Future* (pp. 298-358). Hoboken, NJ: Wiley.
- Kuila, A., & Sharma, V. (2018). *Principles and applications of fermentation technology*: John Wiley & Sons.
- López, I. S., Izquierdo, A. G., & Alcón, N. (2014). *Análisis comparativo de las tecnologías de valorización de residuos basadas en la gasificación*. Paper presented at the Conama: Congreso Nacional del Medio Ambiente.
- Luna Barrios, E. J., & Pérez Zúñiga, D. L. (2016). *Evaluación tecno – económica de la producción de bio-amoníaco a partir del raquis de palma africana*. (Trabajo de Grado), Universidad de San Buena Aventura Seccional Cartagena, Retrieved from <http://hdl.handle.net/10819/3878>
- Machado, C. (2010). Situación de los Biocombustibles de 2da y 3era Generación en América Latina y Caribe. *Brasilia : Organización latinoamericana de energía-IICA*.
- Matar, S., & Hatch, L. F. (2001). Chemicals Based on Ethylene. In *Chemistry of Petrochemical Processes* (2 ed., pp. 188-212). Woburn: Gulf Professional Publishing.
- Merchán, D., Maldonado, E., Palacios, I., & Herrera, D. (2017). Análisis del desarrollo de la agroindustria en el Ecuador. *Revista de Estrategias del Desarrollo Empresarial*, 3, 19-24.
- Mohsenzadeh, A., Zamani, A., & Taherzadeh, M. J. (2017). Bioethylene Production from Ethanol: A Review and Techno-economical Evaluation. *ChemBioEng Reviews*, 4(2), 75-91.  
doi:<https://doi.org/10.1002/cben.201600025>
- Molino, A., Chianese, S., & Musmarra, D. (2016). Biomass gasification technology: The state of the art overview. *Journal of Energy Chemistry*, 25(1), 10-25.  
doi:<https://doi.org/10.1016/j.jechem.2015.11.005>

- Morschbacker, A. (2009). Bio-Ethanol Based Ethylene. *Polymer Reviews*, 49(2), 79-84.  
doi:<https://doi.org/10.1080/15583720902834791>
- Nairobi, K. (2019). *The Global Chemical Industry: Catalyzing Growth and Addressing Our World's Sustainability Challenges*. Retrieved from International Council of Chemical Associations (ICCA): <https://icca-chem.org/news/chemical-industry-contributes-5-7-trillion-to-global-gdp-and-supports-120-million-jobs-new-report-shows/>
- Navarro Abril, W. D. (2016). *Diseño de un gasificador dual para biomasa residual agropecuaria a nivel laboratorio*. (Proyecto de investigación), Fundación Universidad de América, Retrieved from <https://hdl.handle.net/20.500.11839/103>
- Nexant. (2014). Petrochemical outlook challenges and opportunities. Retrieved from <https://ec.europa.eu/energy/sites/ener/files/documents/OPEC%20presentation.pdf>
- Pallares, J. S. F. (2016). *Etileno biobasado a partir de caña de azúcar como alternativa para la producción de etileno en México*. (Tesis para obtener el grado de Maestro en Geociencias y Administración de los Recursos Naturales), Instituto Politécnico Nacional, Retrieved from <http://tesis.ipn.mx/handle/123456789/23087>
- Perry, R., & Green, D. (2007). *Perry's chemical engineers' handbook* (8 ed.). New York: McGraw-Hill.
- Petroquímica, R. P. (2019). China y Estados Unidos liderarán adiciones de capacidad de etileno a nivel mundial para 2026. *Revista Petroquímica. Petróleo, Gas, Química & Energía*  
Retrieved from <https://www.revistapetroquimica.com/china-y-estados-unidos-lideraran-adiciones-de-capacidad-de-etileno-a-nivel-mundial-para-2026/>
- Piñeros, C. Y. (2014). *Aprovechamiento de biomasa lignocelulósica, algunas experiencias de investigación en Colombia*: UTADEO, Universidad de Bogotá Jorge Tadeo Lozano, Facultad de Ciencias Naturales e Ingeniería.

- Porto, J. P., & Gardey., A. (2015). Definición de productos químicos. Retrieved from <https://definicion.de/productos-quimicos/>
- PRTR-España. (2007). Tolueno. *Registro Estatal de Emisiones y Fuentes Contaminantes*. Retrieved from <http://www.prtr-es.es/Tolueno-704112007.html>
- Riera, M. A., Maldonado, S., & Palma, R. R. (2018). Residuos agroindustriales generados en Ecuador para la elaboración de bioplásticos. *Revista Ingeniería Industrial*, 17(3), 227-247.
- Robles, M. D. R. (2015). Proceso de Haber-Bosch. Síntesis de amoníaco. *MoleQla: revista de Ciencias de la Universidad Pablo de Olavide*, 7-3.
- Rouwenhorst, K. H. R., Krzywda, P. M., Benes, N. E., Mul, G., & Lefferts, L. (2021). Ammonia Production Technologies. In A. Valera-Medina & R. Banares-Alcantara (Eds.), *Techno-Economic Challenges of Green Ammonia as an Energy Vector* (pp. 41-83): Academic Press.
- Sánchez, A., Martín, M., & Vega, P. (2019). Biomass based sustainable ammonia production: digestion vs gasification. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 7(11), 9995-10007. doi:<https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.9b01158>
- Sasmal, S., & Mohanty, K. (2018). Pretreatment of lignocellulosic biomass toward biofuel production. In *Biorefining of Biomass to Biofuels* (Vol. 4, pp. 203-221): Springer, Cham.
- Stanbury, P. F., Whitaker, A., & Hall, S. J. (2016). *Principles of fermentation technology* (Third ed.): Elsevier.
- Sundaram, K. M., Shreehan, M. M., & Olszewski, E. F. (2001). Ethylene. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Vol. 10, pp. 593-632).
- Tancara, C. (1993). La investigación documental. *Temas sociales*(17), 91-106.
- Torres, Y. P. C. (2012). Peligros del Xileno. *Cap&Cua*, 7(1), 2-11.

- Valdeón, D. H. (2018). *Tecnologías de deshidratación de bioetanol*. (Trabajo Final Integrador para optar al Grado Académico Superior de Especialista en Ingeniería Bioenergética), Universidad Tecnológica Nacional Retrieved from <http://hdl.handle.net/20.500.12272/4361>
- Vásconez Hidalgo, J. G. (2017). *Diseño de una planta para la obtención de amoníaco a partir de cascarilla de arroz*. Escuela Politécnica Nacional, Retrieved from <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/18969>
- Werpy, T. A., Holladay, J. E., & White, J. F. (2004). *Top value added chemicals from biomass: I. results of screening for potential candidates from sugars and synthesis gas* (PNNL-14808). Retrieved from Office of Scientific and Technical Information: <https://www.osti.gov/biblio/926125>
- Wu, X.-p., Fan, M.-h., & Li, Q.-x. (2017). Production of benzene from lignin through current enhanced catalytic conversion. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 30(4), 479. doi:<https://doi.org/10.1063/1674-0068/30/cjcp1603052>
- Yakovleva, I., Banzaraktsaeva, S., Ovchinnikova, E., Chumachenko, V., & Isupova, L. (2016). Catalytic dehydration of bioethanol to ethylene. *Catalysis in Industry*, 8(2), 152-167. doi:<https://doi.org/10.1134/S2070050416020148>
- Zhang, M., & Yu, Y. (2013). Dehydration of Ethanol to Ethylene. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52(28), 9505-9514. doi:<https://doi.org/10.1021/ie401157c>

# ANEXOS