

# Análisis de la estática para la síntesis de furfural por destilación reactiva

Valentina Aristizábal M.<sup>1</sup>, Daniela Parra R.<sup>1</sup>, Yuri A. Pisarenko<sup>2</sup>, Carlos Ariel Cardona A.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Biotecnología y Agroindustria, Universidad Nacional de Colombia sede Manizales, varistizabalm@unal.edu.co, daparrara@unal.edu.co, ccardonaal@unal.edu.co

<sup>2</sup> Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, Kumakov Institute of General and Inorganic Chemistry of the Russian Academy of Sciences, Moscow, Rusia, pisarenko\_yu@mail.ru

Recibido: 16-09-2016. Aceptado después de revisión: 20-11-2015

---

**Resumen:** Hoy día, se presta la atención a los derivados de furano y a los procesos catalíticos alrededor de éstos para la conversión de los azúcares contenidos en la biomasa lignocelulósica. En este sentido, el furfural también recibe una especial atención como potencial químico para la producción de bioproductos y biocombustibles. Debido a las dificultades presentadas en la separación del furfural en el proceso convencional, en este trabajo se presenta el análisis de la separación para obtener furfural de alta pureza a partir de xilosa deshidratada por destilación reactiva como proceso no convencional, aplicando la teoría básica de análisis estático para obtener la mejor información del proceso de destilación reactiva, obteniendo un esquema tecnológico que permite alcanzar una fracción molar de furfural de aproximadamente 0.9.

**Palabras claves:** destilación reactiva, el análisis de la estática, furfural.

**Abstract.** Nowadays, there is a big attention paid on furan derivatives and catalytic processes, mainly to convert the sugars contained in lignocellulosic biomass. In this sense, the furfural also receives special attention as potential chemical building blocks for the production of bio products and biofuels. Due to the difficulties presented in the separation of furfural in the conventional process, this paper presents the separation analysis to obtain furfural of high purity from xylose dehydrated by reactive distillation as unconventional process. The basic theory of static analysis is used to acquire the best information of the reactive distillation process. This allows obtaining a technological scheme that achieves a mole fraction of about 0.9 furfural.

**Keywords:** analysis of the statics, furfural, reactive distillation.

## 1. Introducción

El furfural es una conocida plataforma química, derivada de la biomasa lignocelulósica para producir resinas, productos farmacéuticos, agroquímicos, biocombustibles, entre otros [1]-[2]. El furfural puede ser empleado para reemplazar los productos petroquímicos, por otra parte, también puede ser empleado como disolvente selectivo para el refinado de aceites lubricantes y combustibles diesel, un producto químico intermedio en la fabricación de plásticos, productos farmacéuticos e industrias agroquímicas [3]. El furfural comercial se produce exclusivamente a partir de biomasa lignocelulósica mediante la deshidratación de pentosas (principalmente xilosa) que están presentes en cantidades significativas en las hemicelulosas de algunos residuos de maderas duras y la agricultura, como pueden ser mazorcas de maíz, cáscaras de avena, y bagazo [4].

La producción de furfural a partir de materia prima que contiene pentosanos consta de dos etapas, la despolimerización de pentosanos en pentosas, que ocurre rápidamente con un alto rendimiento y la deshidratación de pentosa en furfural, donde ocurren pérdidas

considerables de furfural [5]. Por lo tanto, la eliminación rápida y continua de furfural es necesaria para obtener altos rendimientos.

Con el fin de superar la preocupación relacionada con la separación del furfural de la solución acuosa diluida obtenida después de la digestión de la biomasa, se han realizado numerosos trabajos de investigación para evaluar la aplicación de la destilación. Debido a la presencia de un azeótropo de punto de ebullición mínimo pueden existir varios inconvenientes relacionados con la separación del furfural. Por esta razón, la destilación debe ser analizada en profundidad para esta mezcla en particular, para generar diagramas de flujo óptimos que garanticen no sólo la calidad requerida de los productos, sino también que proporcionen un ahorro en los costos de capital y energía que permitan mantener la seguridad ambiental.

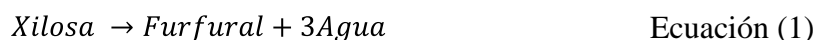
En este trabajo, se analiza la destilación reactiva (DR) como una alternativa interesante para aislar el furfural de la mezcla. La destilación reactiva es un proceso combinado, en el cual la reacción química y la destilación se llevan a cabo en una sola unidad de proceso. El desarrollo de la reacción y la separación en una sola unidad, ofrece distintas ventajas, reduce los costos de capital y operación, además de aumentar la selectividad y la conversión de los reactantes. La DR tiene características notables debido al intercambio de masa selectivo, que ofrece influencia positiva en la transformación química. Además, la presencia de una reacción química a ciertas condiciones "rompe" los azeótropos [6].

El análisis de termodinámica topológica (ATT) se ha aplicado como una herramienta que predice cuantitativamente las posibilidades y limitaciones termodinámicas de la operación. Cuando se toma la reacción en cuenta el análisis es llamado "análisis de la estática" y como punto final, pueden ser investigadas diferentes alternativas de secuencias de separación, para luego ser comparadas con el fin de seleccionar la más adecuada [7]-[8]-[9].

Como resultado, se ha calculado el equipo de DR realizando un análisis de la estática con el que se ha obtenido la información necesaria para el diseño, el cual ha demostrado que la DR es una alternativa para obtener furfural de alto grado, gracias a la comprensión en profundidad que permite el análisis realizado.

## 2. Metodología

Se utilizó el análisis estático para seleccionar los estados estacionarios límites (LSS) que representan la máxima conversión y la selectividad, ya que estos se catalogan, de acuerdo a los criterios de optimización, como los más importantes en los esquemas en estos procesos [6]. El procedimiento del análisis se cita en [6] y [9]. La reacción química de la deshidratación de xilosa (X) para producir furfural (F) y agua (H<sub>2</sub>O) se muestra en la ecuación (1).



La Tabla 1 muestra las temperaturas de ebullición a 1 atm de presión de los compuestos implicados. El sistema tiene un azeótropo y sus temperaturas de composición y de ebullición se muestran en la Tabla 2.

Tabla 1. Temperaturas de ebullición de todos los compuestos implicados.

Compuesto	Temperatura de ebullición (°C)
Xilosa	361.61
Furfural	161.36
Agua	100.05

Tabla 2. Condiciones del azeótropo del sistema.

Azeótropo	Temperatura de ebullición (°C)	Composición		
		X	F	H <sub>2</sub> O
F - H <sub>2</sub> O	97.81	0.0000	0.0916	0.9084

### 2.1 Análisis de la estática

Para la realización del análisis de la estática se tiene en cuenta la termodinámica topológica, la reacción química y los estados estacionarios factibles en la práctica, para lo que se siguen unas etapas de diseño, comenzando por la determinación de las condiciones de la destilación reactiva, pasando por un análisis de la estructura del diagrama de destilación para el sistema reactivo y finalmente encontrando los estados estables límites para obtener la máxima conversión.

#### 2.1.1 Análisis de la estructura del diagrama de destilación para el sistema reactivo

La separatriz geométrica del sistema ternario, presentada en la Figura 1, es una proyección de la geometría limitante del sistema ternario X - H<sub>2</sub>O.

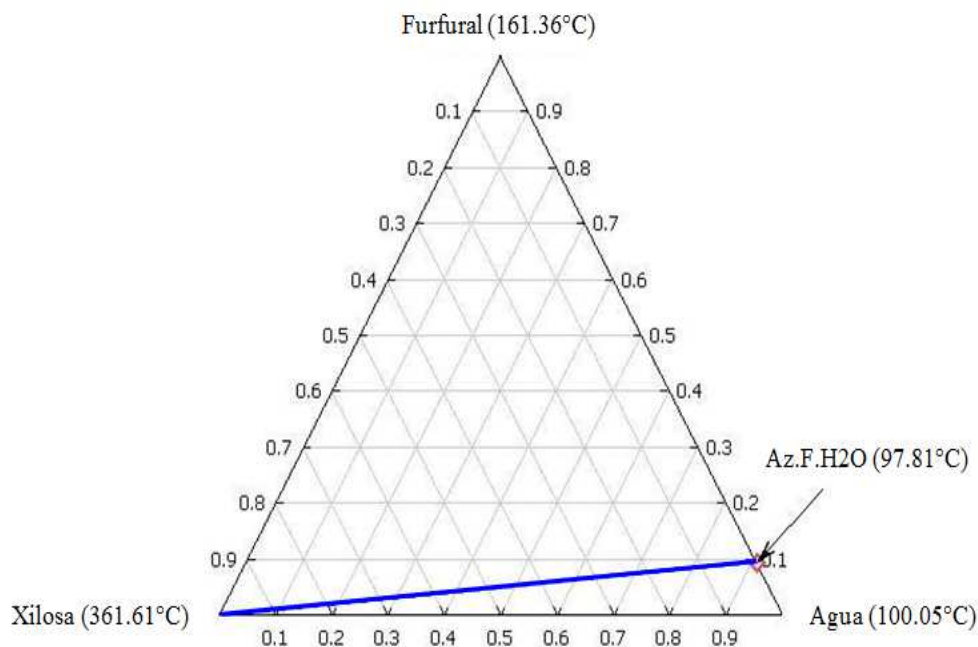


Figura 1. Separatriz del sistema.

La Figura 2 muestra el diagrama de fases del sistema a partir de la información en las tablas 1 y 2. Las líneas azules representan las curvas de residuos que están por encima y por debajo de la separatriz formada por el azeótropo F - H<sub>2</sub>O. La Figura 2 indica que sólo

existe una región de destilación y las curvas de residuos comienzan en el azeótropo F - H<sub>2</sub>O y terminan en el punto X.

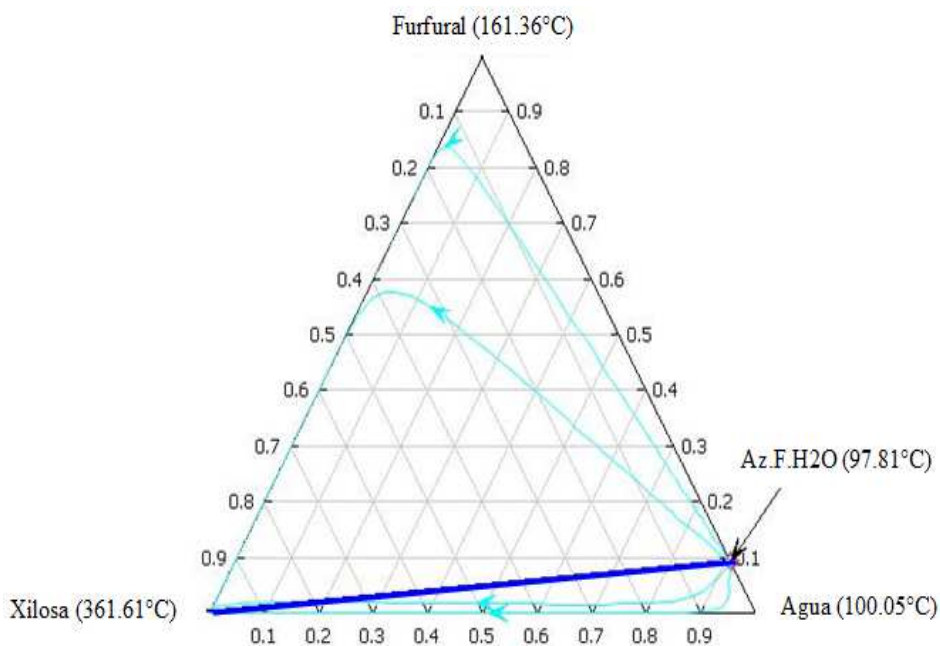


Figura 2. Diagrama de fases del sistema.

### 2.1.2 Caracterización de puntos fijos

A partir de la información de las figuras 1 y 2, se hizo la caracterización de los puntos fijos y se muestra en la Tabla 3.

Tabla 3. Clasificación de los puntos fijos del sistema.

Punto fijo	Tipo
X	Nodo estable
F	Silla
H <sub>2</sub> O	Silla
Azeótropo F- H <sub>2</sub> O	Nodo inestable

### 2.1.3 Subregiones de destilación

Tanto para la separación directa como la indirecta, existe una subregión de destilación, estas se presentan en la Tabla 4.

Tabla 4. Subregiones de la separación directa e indirecta.

<b>Separación directa</b>
X – Az F - H <sub>2</sub> O - H <sub>2</sub> O
<b>Separación indirecta</b>
X - F – Az F - H <sub>2</sub> O

### 2.1.4 Interacción química y líneas de reacción

La forma de la línea de interacción química depende de la estequiométrica de la reacción. Para la producción de furfural se muestra la línea de interacción química en la Figura 3.

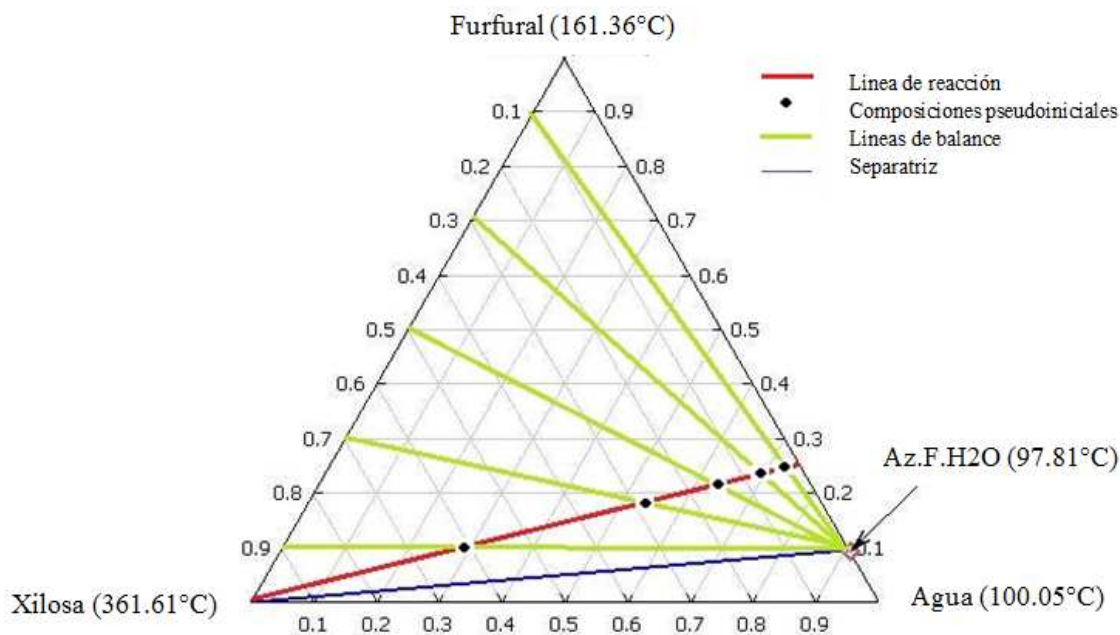


Figura 3. Interacción química y líneas de reacción.

La dirección de las líneas de reacción está dada por el polo de reacción como se muestra en la ecuación (2), donde  $L_1$  es la distancia necesaria para encontrar el polo,  $L_2$  es la distancia desde la alimentación hasta el punto estequiométrico de formación de producto,  $N_P$  es el número de moles producidos y  $N_R$  es el número de moles de reactivo.

$$L_1 = L_2 \frac{N_P}{N_R - N_P} \quad \text{Ecuación (2)}$$

### 3. Resultados y discusión

#### 3.1 Estados estables limites (LSS)

Para la única línea de reacción analizada, se consideraron cinco mezclas pseudoiniciales para la separación más importante, la directa, ya que el furfural es el producto de interés. P/W se calculó para el tipo de separación, la línea de reacción y la composición pseudoinicial. Los estados estables límites para la separación directa se presentan claramente en la Tabla 5 y en la Figura 4 (marcada por S1).

Tabla 5. LSS para la separación directa (composición seudo inicial y dependencia P/W).

Composición inicial			Composición seudo-inicial			P/W
X	F	H <sub>2</sub> O	X	F	H <sub>2</sub> O	
1	0	0	0.024	0.247	0.729	0.235
			0.060	0.209	0.731	0.295
			0.126	0.201	0.673	0.400
			0.278	0.174	0.548	0.653
			0.620	0.099	0.281	2.069

### 3.2 Estado estacionario factible

El único estado estacionario factible es en el que se obtuvo furfural de alta pureza (casi 100%). Las figuras 4, 5 y 6 presentan la trayectoria y el esquema de separación para el estado estacionario. La trayectoria inicial no se desarrolla completamente en la concentración simple, por esta razón el furfural obtenido en el destilado no es totalmente puro.

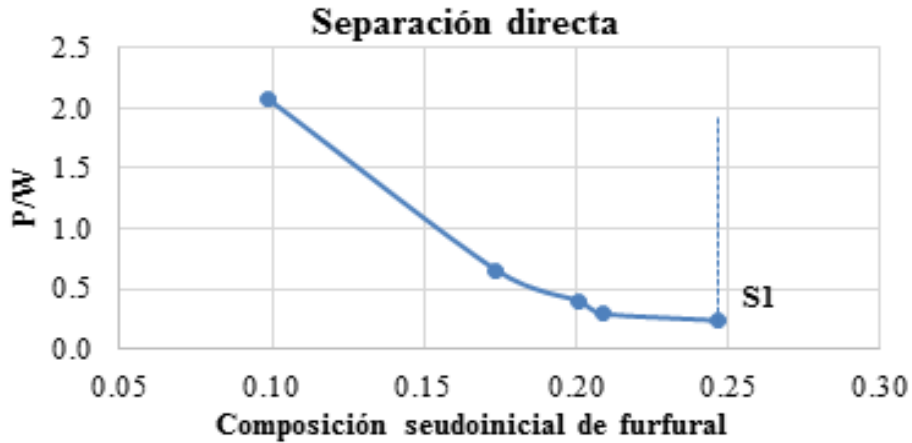


Figura 4. Dependencia de  $P/W$  en función de la composición pseudo inicial de furfural, separación directa.

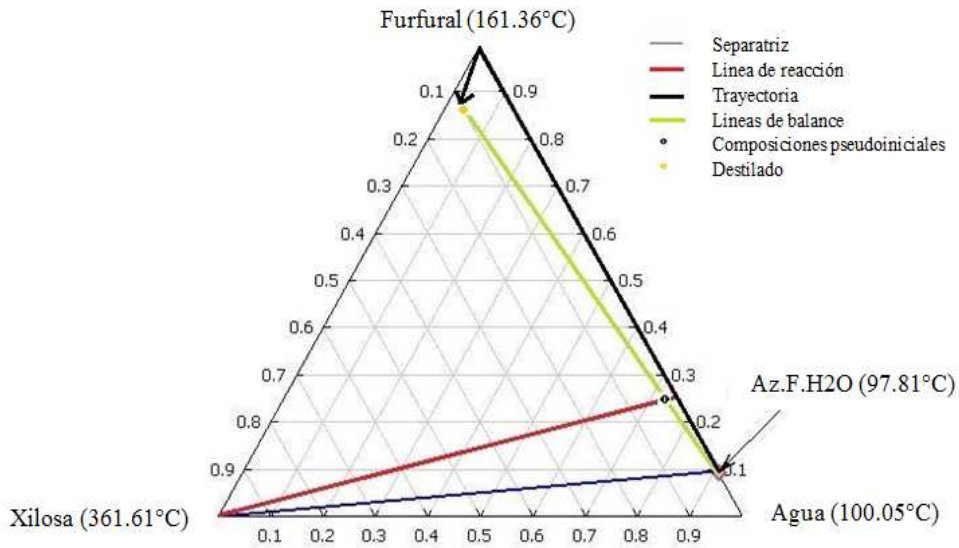


Figura 5. Estados estables límites.

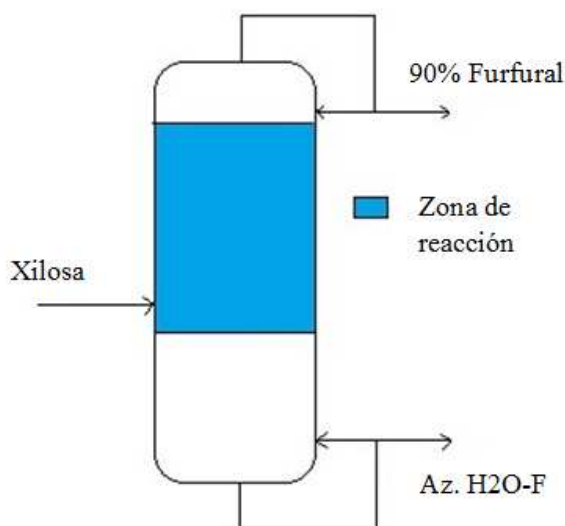


Figura 6. Esquema tecnológico.

#### 4. Conclusiones

Se logró demostrar la importancia de la aplicación de la termodinámica topológica para iniciar el diseño de las torres de destilación reactiva. En este caso, la destilación reactiva permite alcanzar fracciones molares de furfural de 0.9, lo que indica que esta forma de separación permite obtener alta concentración de furfural, por lo que se puede considerar un método de gran potencia para implementar en la industria de producción de furfural. El furfural puede ser obtenido de gran cantidad de materias primas lignocelulósicas presentes en Colombia y tiene un enorme potencial como plataforma química para la producción de combustibles, agroquímicos y resinas.

#### Agradecimientos

Los autores expresan su agradecimiento a la Universidad Nacional de Colombia en Manizales y el grupo de investigación en procesos químicos, catalíticos y biotecnológicos.

#### Referencias

- [1] J. Qi y L.Ü. Xiuyang, «Kinetics of Non-catalyzed Decomposition of D-xylose in High Temperature Liquid Water», *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 15, pp. 666-669, 2007.
- [2] R. Weingarten, J. Cho, W.C Conner y G.W Huber, «Kinetics of furfural production by dehydration of xylose in a biphasic reactor with microwave heating», *Green Chemistry*, vol. 12, pp.1423, 2010.
- [3] O. Yemis y G. Mazza, «Acid-catalyzed conversion of xylose, xylan and straw into furfural by microwave-assisted reaction», *Bioresouce Technology*, vol. 102, pp. 7371-7378, 2011.
- [4] K.J Zeitsch, « The chemistry and technology of furfural and its many by-products », *Sugar series*, Elsevier, vol. 13, 2000.
- [5] H.D. Mansilla, J. Baeza, S. Urzua, G. Maturana, J. Villasenor y N. Duran, «Acid-catalyzed hydrolysis of rice hull: evaluation of furfural production», *Bioresource Tchnology*, vol. 66, pp. 189-193, 1998.
- [6] Y.A. Pisarenko, L. Serafimov, C.A Cardona, D. Efremov y A. Shuwalov, «Reactive distillation design: analysis of the process statics», *Reviews in Chemical Engineering*, vol. 17, pp. 253-327, 2001.

- [7] C.A Cardona, L.J López G y F.E López S, «Separación de Ácido Láctico por Destilación Reactiva», *Revista Universidad EAFIT*, vol. 40, pp. 40-53, 2004.
- [8] C.A Cardona, A. Rincón, I. Muñoz, «Simulación de una columna de destilación reactiva para la síntesis de butilacetato», *Revista Universidad EAFIT*, vol. 42, pp. 79-87, 2006.
- [9] F.E López y L.J López, «Análisis del Fenómeno Autoextractivo en los Procesos de Destilación utilizando como base de estudio la Producción de Acetato de EMtilo a partir de Ácido Acético y Metanol». *Chemical Engineering Thesis*. (2003).