



98  
Rej

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE QUIMICA**

**Alternativa para la Industrialización  
del Bagazo de Caña  
( Hidrólisis Selectiva )**

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

**Ingeniero Químico**

**P R E S E N T A :**

**VICTOR MANUEL ROSAS FUENTES**

**FALLA DE ORIGEN**

México, D. F.,

1991.



Universidad Nacional  
Autónoma de México



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

	Página
INTRODUCCION	I
CAPITULOS	
1. ANTECEDENTES Y GENERALIDADES	1
1.1. Características del bagazo de caña	5
1.1.1. Celulosa	7
1.1.2. Hemicelulosa	8
1.1.3. Lignina	9
1.2. Opciones de aprovechamiento del bagazo de caña	10
2. HIDROLISIS DE MATERIALES CELULOSICOS	17
2.1. Métodos de hidrólisis	19

2.1.1. Hidrólisis enzimática	19
2.1.2. Hidrólisis ácida	21
2.2. Ventajas y desventajas	23
2.3. Características y opciones de aprovechamiento de los azúcares obtenidos durante la hidrólisis	27
2.3.1. Glucosa	27
2.3.2. Xilosa	29
2.3.3. Furfural	30
2.4. Procesos que emplean el método de hidrólisis ácida	31
2.4.1. Procesos con ácido concentrado	33
2.4.2. Procesos con ácido diluido	34
2.4.3. Proceso en dos etapas	36
2.4.4. Proceso selectivo	37
3. FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA	38
3.1. Velocidad (rapidez) de reacción	40
3.2. Orden de reacción y molecularidad	43
3.3. Métodos para determinar la ecuación de rapidez	44
3.3.1. Método de integración	45
3.3.2. Método diferencial	48

3.3.3. Método de semiperiodos o de vida media	50
3.3.4. Método de Powell	52
3.4. Constante de rapidez	54
3.5. Reacciones que no tiene un orden sencillo	55
3.5.1. Reacciones reversibles	56
3.5.2. Reacciones paralelas	57
3.5.3. Reacciones irreversibles en serie o consecutivas	57
3.6. Variables que afectan a una reacción	59
3.7. Ley de Arrhenius y efecto de la temperatura	59
3.8. Cinética de reacciones heterogéneas	62
3.8.1. Catalizadores	65
4. PARAMETROS CINETICOS DE LA HIDROLISIS DEL BAGAZO	67
4.1. Consideraciones referentes al proceso de sacarificación.	68
4.2. Datos reportados	70
4.2.1. Tablas de resultados	71
4.2.2. Gráficas	73
4.3. Ecuacion de rapidez para reacciones consecutivas de 1er. orden	74
4.4. Parametros cineticos obtenidos	77

4.4.1. Algoritmo de cálculo para la obtención de $K$ , $k_1$ y $k_2$	79
5. SELECCION DEL PROCESO Y ANALISIS DE REACTORES	84
5.1. Descripción del proceso y esquema de bloques	85
5.2. Reactores	88
5.2.1. Descripción de reactores	89
a) Reactores homogéneos y heterogéneos	89
b) Reactores de tanque agitado y tubulares	89
c) Reactores de acuerdo a su tipo de operación	89
5.2.2. Características que se deben tomar en cuenta para diseñar un reactor químico	90
5.3. Análisis del reactor tubular	92
5.3.1. Balance de materia	96
5.4. Resultados	99

<b>6. PROCESO PROPUESTO Y DIMENSIONAMIENTO DE REACTORES</b>	<b>103</b>
6.1. Diagrama de flujo	104
6.2. Dimensionamiento de reactores	104
6.2.1. Consideraciones para el dimensionamiento	104
6.2.2. Memoria de cálculo	105
6.3. Comentarios	112
<b>CONCLUSIONES</b>	<b>114</b>
<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>119</b>

## INTRODUCCION

*Que Dios me conceda hablar con  
sensatez y expresar ideas dignas de  
los dones que recibí, ...*

*(Sabiduría, 7, 15).*

## INTRODUCCION

Debido al rápido crecimiento de la población, a la crisis económica actual y al incremento en el consumo de energía, es necesario utilizar con mayor eficiencia los productos provenientes de desechos urbanos, forestales, agrícolas y agroindustriales.

Los productos fotosintéticos acumulados por siglos en forma de gas natural, petróleo, carbón y materiales relacionados con el carbono, han proporcionado un inmenso recurso para el desarrollo de nuestra civilización altamente industrializada. La tendencia hacia la extinción de estos recursos es el límite que debemos tomar en cuenta para sustituirlos por recursos renovables, por lo que debemos estar preparados para anticiparnos al momento en que ocurra este cambio, desarrollando rutas o alternativas, y confiar en los productos de la fotosíntesis para la obtención de

"feedstocks"<sup>\*</sup> básicos, requeridos por la industria química. Es importante para las generaciones futuras que demos especial atención e importancia para iniciar y llevar a cabo este cambio.

En nuestro País los desechos agrícolas y agroindustriales se producen en una cantidad importante, muchos de ellos se han empleado desde hace mucho tiempo como forrajes, abonos, etc.; pero muy pocos se han industrializado y desgraciadamente en cantidades muy pequeñas.

Este trabajo plantea una alternativa para la industrialización de uno de los desechos agroindustriales más importantes: el bagazo de caña, del que el 80% se destina a servir como combustible en las calderas del mismo Ingenio, donde se produce como desecho.

La alternativa que se propone es un proceso continuo para llevar a cabo la hidrólisis selectiva del bagazo de caña, del que se obtienen Xilosa en la primera etapa y Glucosa en la segunda. Se le ha dado una mayor atención al aspecto cinético, la evaluación y dimensionamiento de los

\* feedstocks.- explicación en el capítulo 1.

reactores requeridos. Sin embargo también se plantea un diagrama de flujo y los equipos necesarios para llevar a cabo dicho proceso.

Los primeros capítulos sirven para revisar los antecedentes, alternativas y conceptos teóricos necesarios para desarrollar y obtener los parámetros cinéticos a partir de los datos que nos proporciona la bibliografía.

En el capítulo 3 se hace una revisión de los conceptos sobre cinética química, los diferentes métodos para determinar las constantes cinéticas, los factores que pueden afectar una reacción, etc., y que en el capítulo 4 se emplearán para determinar estas constantes a partir de los estudios y los datos reportados por Singh et. al. Estos parámetros serán el fundamento del dimensionamiento de los reactores, lo que se llevará a cabo en los dos últimos capítulos de este trabajo.

## CAPITULO I

*Pediré a mi orgullo que siempre  
camine de acuerdo con mi prudencia.*

*Friedrich Nietzsche.*

## Capítulo 1

### ANTECEDENTES y GENERALIDADES

A través de la historia los desechos forestales, agrícolas y agroindustriales han tenido diversas aplicaciones, los han utilizado como abono, forraje, en la obtención de pulpas para papel, en la producción de paneles y tableros aglomerados, y recientemente para la obtención de combustibles y productos químicos.

Debido a que las necesidades para proporcionar "feedstocks" para la industria química a partir de recursos renovables se han incrementado, los recursos más convenientes a ser considerados son los desechos agrícolas, que representan una enorme fuente potencial de energía, se han utilizado muy poco, son de gran utilidad y se pueden transformar en combustibles (líquidos, sólidos y gaseosos), así como para obtener productos químicos.

El concepto de "feedstock" no tiene una traducción literal al español, pero se podría definir como "«la materia prima para un proceso en el que son transferidos del sector energético al sector químico. Es decir son transferidos de operaciones donde comunmente se desempeñan en la preparación de energía utilizable, a operaciones en las cuales son primero empleados como materias primas en procesos que involucran cambios químicos o separación física antes de su uso final. »"(16)

En pocas palabras lo podríamos definir como un intermediario o una materia prima para la obtención de combustibles y/o productos químicos más complejos o de mayor valor agregado.

Las alternativas renovables para sustituir al petróleo como una fuente de combustibles y productos químicos han sido investigadas desde los inicios del presente siglo, pero se han intensificado en los últimos 15 años.(10) El uso de la biomasa, recientemente ha llegado a ser objeto de considerables investigaciones en las áreas de la Ingeniería Química y de la Ingeniería Energética.(3)

La biomasa se define, desde el punto de vista energético, como "... toda materia orgánica que existe en la naturaleza (árboles, arbustos, algas marinas, desechos agrícolas, desechos animales, desechos urbanos, etc.) que sea susceptible de transformarse en energía." (26)

Algunas ventajas de estos recursos son las siguientes:

- Son renovables.
- Su producción y uso representa balancear el ciclo de carbono y no produce una elevación en los niveles de carbono.
- La conversión de residuos y desechos orgánicos reduce el impacto ambiental.

Si una biomasa en particular o un residuo orgánico es abundante y económico de recolectar y transportar, con un gasto mínimo de energía, los siguientes criterios son de principal importancia en la selección de un proceso de transformación.

- Producto energético deseado (SNG,<sup>\*</sup> vapor, combustibles líquidos).
- Características de los "feedstocks" (contenido de humedad, nutrientes y biodegradabilidad).
- Corrientes de efluentes (subproductos, desechos).
- Eficiencia térmica.
- Impacto ambiental.
- Economía. (27)

\*NOTA: SNG - Substitute Natural Gas

En México tenemos una gran variedad de desechos agrícolas, entre los que se encuentran rastrojos de maíz, de arroz, de trigo, pajas de cereales, bagazo de caña, etc.

Para este trabajo se ha seleccionado el bagazo de caña como fuente de biomasa, principalmente por las grandes cantidades en que se produce, ya que, la caña de azúcar es uno de los productos agrícolas de los que se obtiene mayor producción por unidad de área sembrada.

En nuestro País el bagazo de caña, tradicionalmente y aun en la actualidad se ha utilizado como combustible para las calderas de los propios Ingenios, y sólo en tiempos recientes una pequeña parte de la producción total (aproximadamente 20%) ha encontrado uso como materia prima de pulpas para papel, y en mucho menor escala para la producción de paneles y tableros aglomerados; algunos productos químicos; proteína unicelular, e incluso como forrajes de alto valor energético y nutricional.

Es necesaria la utilización integral de la caña de azúcar y de los subproductos de la Industria Azucarera, ya que permite a los países productores la diversificación de su economía.

Las posibilidades de industrialización de los derivados son numerosas por lo que es necesario el conocimiento de una serie de aspectos relacionados con esta problemática para poder seleccionar las mejores alternativas.

### 1.1. Características del bagazo de caña.

La caña de azúcar es una gramínea del género *Saccharum*, se distingue por su alto contenido de azúcares. Es capaz de convertir gran cantidad de energía solar en energía química cuando se cosecha en lugares donde existen condiciones climáticas adecuadas para su crecimiento. Se cultiva en zonas tropicales y subtropicales influyendo en su rendimiento agrícola y de azúcares las condiciones climáticas, los suelos y las variedades que se siembran.

En nuestro País existe una gran cantidad de variedades además de las cruces que se realizan en las temporadas de hibridación. Durante la zafra 83/84 fueron 18 las variedades cultivadas que predominaron.

Los rendimientos de la caña de azúcar comparados con otras plantas similares son superiores en términos de materia seca y en contenido de carbohidratos. Aunque el rendimiento de la caña es muy variable es posible obtener 32 ton/ha de materia seca y aproximadamente 22 ton/ha de carbohidratos.(15)

El valor comercial del bagazo está determinado principalmente por el valor que tiene como combustible y su poder calorífico equivalente en estado húmedo. Considerando la caña en términos de materia seca su valor calorífico es

alrededor de 4000 Kcal/Kg. (15)

El bagazo se origina en base seca en cantidades muy similares al azúcar, de esto se infiere la gran importancia económica que reviste el aprovechamiento del bagazo.

En cuanto a su composición, ésta es muy diversa, principalmente a causa de:

- Variedad de caña cultivada.
- Condiciones climáticas del cultivo.
- Condiciones de cosecha y molienda en los Ingenios.
- Secado al sol, situación de almacenaje en el Ingenio.

La tabla 1.1 nos muestra lo anteriormente señalado.

Los principales componentes del bagazo de caña (a los que daremos mayor atención por su importancia en este estudio), son la celulosa, hemicelulosa, y lignina, los cuales se presentan en proporción de ~ 40%, ~ 30%, ~ 15% respectivamente, estos valores son aproximados y se obtienen al realizar un promedio de los datos proporcionados por las referencias. (28,29,30,10,11)

# TABLA 1.1.

Análisis de bagazo entero de variadas fuentes.

(a) (Lathrop and Aronovsky, 1954)

Características del bagazo	Louisiana, fresco (Houma, 1941)	Florida, fresco, tamizado en seco. (Clewiston, 1948)	Hawái, variedad 8560 (1952)	Hawái, variedad 1933 (plantación Ewa)	Puerto Rico (Aguirre 1951, 1952)	México (b) (San Cristobal, 1953)	Filipinas (Negros Island, 1952)
Humedad, %	4.9	7.3	13.2	7.7	7.5	6.2	10.2
Extractivos en alcohol-benceno, %	6.0	10.8	3.2	3.6	5.4	2.3	3.0
agua caliente, %	8.8	11.2	5.7	4.0	8.0	7.6	2.8
1 % NaOH, %	35.9	39.9	33.9	31.3	27.3	40.1	31.3
cenizas, %	2.4	2.2	5.4	2.6	3.9	4.9	2.3
lignina, %	18.9	18.1	21.3	19.3	18.1	22.4	22.3
pentosanos, %	30.0	27.9	27.7	31.3	29.6	29.9	31.8
Celulosa C y B, %							
libre de cenizas	53.3	52.0	50.2	55.0	50.9	46.0	56.8
pentosanos en alfa	27.9	26.9	27.4	33.4	31.1	25.5	30.6
libre de cenizas en pentosanos	67.3	68.0	69.6	62.6	63.7	61.3	70.2
base alfa-original, libre de cenizas y pentosanos.	7.0	4.7	8.8	8.2	7.0	5.5	12.5
	33.4	33.7	31.8	31.6	30.1	26.6	34.9

FUENTES: (27)  
 Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.  
 Vol. 21, No. 1, p. 18, 1982

a.- Todos los valores, excepto humedad, se reportan en base seca.  
 b.- Méjula.

### 1.1.1. Celulosa.

De todos los componentes del carbono, la celulosa es el más abundante en la naturaleza, es el resultado de la fotosíntesis, y es el principal componente de la pared celular de todas las maderas, pajas, pastos, y fibras. Su resistencia a la tensión es muy grande; es insoluble en agua fría y caliente.

La celulosa es un polisacárido lineal, de cadena suficientemente larga para ser insoluble en agua, alcali diluido y ácidos a temperatura ambiente. Contiene solamente unidades de anhidroglucosa unidas por uniones glucosídicas 1-4 Beta y posee una estructura perfectamente ordenada.

La estructura química de la celulosa se muestra en la Fig. 1.1.

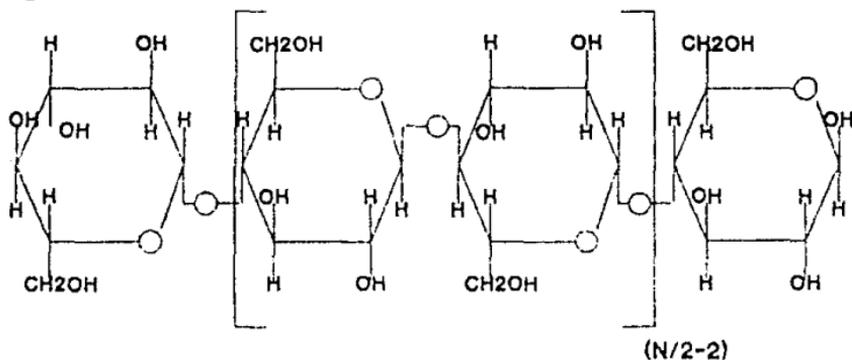


FIG. 1.1. CELULOSA

Su fórmula es  $(C_6H_{10}O_5)_n$ , donde  $n$  es muy grande; entre 1,000 y 5,000. El peso molecular está comprendido entre 163,000 y 810,000 aproximadamente.

### 1.1.2. Hemicelulosa.

De la hemicelulosa podemos decir que cuando una madera se libera de los extractos (solubles en agua fría o en solventes orgánicos neutros) y luego se libera cuidadosamente de la lignina, se obtiene un producto fibroso llamado "Holocelulosa", que es la suma total de la celulosa y otros "polisacáridos".

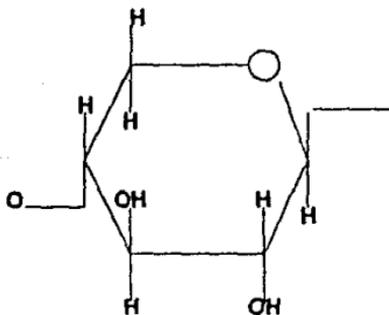


FIG. 12. HEMICELULOSA

Estos polisacáridos se llaman generalmente "Hemicelulosa" (o poliosas); una definición de hemicelulosa es: " los polisacáridos de la madera que no son celulósicos incluyendo sustancias relacionadas con éste, como los ácidos urónico y sus substituyentes."(26)

La estructura química de la hemicelulosa es variada ya que está formada por diferentes unidades de azúcares. La unidad predominante en la hemicelulosa es la Xilosa, la que se muestra en la Fig. 1.2.

### 1.1.3. Lignina.

La lignina es el único polímero que se encuentra en la madera, es el principal constituyente no celulésico de la mayoría de los materiales vegetales. El contenido de lignina constituye una orientación hacia el método más apropiado para evaluar o digerir una materia prima.

La lignina se define como un polímero aromático de la madera, consiste de 4 o más monómeros de fenilpropano substituidos por molécula. La estructura química de la lignina se muestra en la Fig. 1.3.

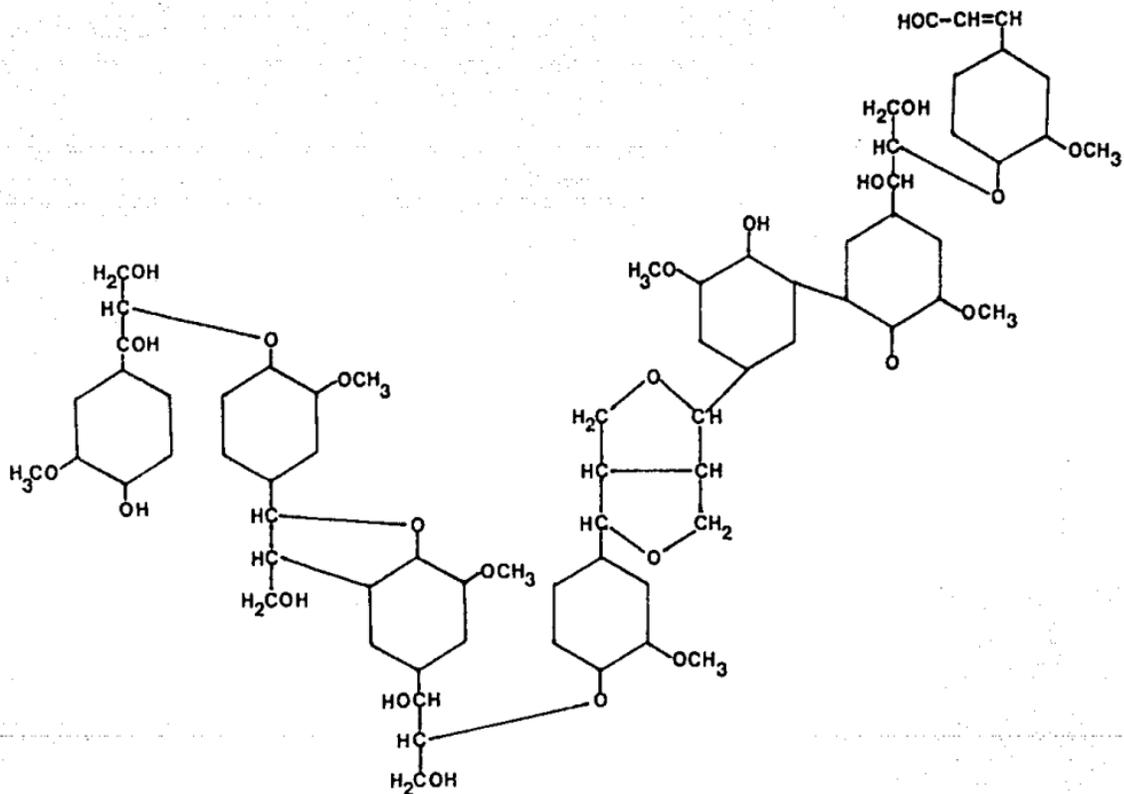


FIGURA 1.3. LIGNINA

## 1.2. Opciones de aprovechamiento del bagazo de caña.

A pesar de que ya en el siglo XIX la industria azucarera cuenta con una tecnología definida, no es hasta el presente siglo que comienza a haber interés en la utilización de los subproductos de la industria azucarera.

Los primeros usos que se reportan de los subproductos son los del bagazo como combustible, las mieles para producir alcohol y para alimentación del ganado. El mayor auge de desarrollo de los derivados comienza a finales de la década de los 50's.

A partir de los sacaridos de la caña de azúcar mediante vía fermentativa o química se obtienen productos intermedios o finales comprendidos dentro de distintas ramas como la agropecuaria, la industria alimenticia, química, y farmacéutica.

A través del complejo lignocelulósico se incide en la industria energética ya que existe la posibilidad de suministrar combustible en forma sólida, líquida o gaseosa o generar electricidad.

Partiendo de los compuestos básicos del complejo lignocelulósico (celulosa, hemicelulosa, y lignina), se puede obtener celulosa y papel, furfural, tableros y otros

compuestos que pueden convertirse en una sólida fuente de adquisición de divisas.

Las potencialidades de obtención de derivados a partir de la caña de azúcar son particularmente ilimitadas y aunque no todos brindan condiciones económicas favorables, el conocimiento de cada una de ellas reviste gran importancia.

Existen muchos derivados que se han desarrollado en el mundo. Entre los derivados que más desarrollo han alcanzado se pueden citar los que aparecen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2. Derivados del bagazo de caña de azúcar.

- Pulpa y papel.
- Alcohol y levadura de recuperación.
- Furfural y derivados.
- Tableros.
- Levaduras.
- Lisina.
- Acido cítrico.
- Glutamato monosódico.
- Sorbitol.
- Productos para la alimentación animal.(15)

Los productos de la Tabla 1.3. que a continuación se mencionan y otros derivados que harían la relación interminable, no han tenido tanto desarrollo, aunque muchos países han industrializado algunos de ellos, continúan realizando además trabajos de investigación y análisis con vistas a su utilización.

Tabla 1.3. Derivados de la caña en vías de industrialización.

- Bagacillo predigerido.
- Glucosa.
- Carbón activado.
- Dextrana.
- Cera de caña.
- Pulpa para disolver y derivados de celulosa.
- Esteres de sacarosa.
- Levadura rhodotorula.
- Acido láctico.
- Acetona, butanol.(15)

La diversidad de productos que pueden obtenerse a partir de los subproductos es amplia, además hay que tener en cuenta los derivados de segunda generación, así como también, todos los productos que pueden obtenerse a partir de los desechos de la obtención de un derivado primario.

En nuestro País en 1986 de un total de 13,692,551 toneladas de bagazo de caña producido, (34) este se utilizó principalmente como:

- a) Combustible: Se utilizaron en la generación de vapor motriz para turbinas (de molinos y generadores eléctricos), la cantidad de 11,443,217 ton. que representan el 83.57% del total.
  
- b) Pulpas para papel: Debido a que son fáciles de atacar con productos alcalinos, se utilizaron para la obtención de papel mediante los diferentes procedimientos de pulpeo 1,880,423 ton., que representan el 13.73%.
  
- c) Aglomerados: Puede sustituir a las maderas en la industria de la construcción, ya que presenta muy buenas características de rigidez, cuando se mezclan con resinas fenólicas. Se emplearon 83,220 ton., que son el 0.6078% del total.
  
- d) Alimento para ganado: Recientemente se han hecho estudios para aumentar su digestibilidad y su valor nutricional, ya que representa una materia prima potencial para la producción de carne y leche, 129,257 ton. fueron utilizadas con esta finalidad, y representa sólo el 0.9440% del total.

e) Otros usos (Proteína celular, productos químicos, combustibles, etc.): Desgraciadamente en nuestro País no se le ha dado la profundidad que se requiere a la investigación en este campo, por lo que sólo se emplean 151,434 ton. que representan el 1.106% del gran total.

Para incrementar la cantidad de bagazo empleado en la obtención de productos químicos es necesario desarrollar rutas de transformación que hagan económicamente atractivo su empleo.

En este sentido podríamos clasificar en tres los medios principales para la transformación del bagazo a combustibles o productos químicos de gran utilidad.

- Químicos: Hidrogenación, gasificación termoquímica, liquefacción termoquímica, hidrólisis, etc.
- Físicos: Pirólisis, gasificación, pulpeo, combustión directa, etc.
- Biológicos: Fermentación, bio-gasificación, combustión aeróbica, digestión anaeróbica e hidrólisis.

En este campo uno de los procesos más investigados es la hidrólisis, ya que es relativamente sencilla de llevar a cabo.

En la hidrólisis de materiales celulósicos se han investigado tanto reactivos como condiciones de operación, que permitan mejorar los rendimientos y la calidad de los productos obtenidos.

Entre los métodos de hidrólisis que podemos mencionar se encuentran la hidrólisis con ácidos minerales -- a bajas temperaturas y altas concentraciones o a bajas concentraciones y altas temperaturas --, la hidrólisis enzimática. Cada autor defiende su posición de acuerdo al método que haya elegido desarrollar, por lo que podemos decir que no hay uno que sea el mejor de todos en cuanto a rendimiento y calidad del producto, ya que cuidando condiciones de reactivos y proceso se puede obtener resultados muy similares.

La elección del proceso estará influida fuertemente por los factores económicos, más adelante mencionaremos las ventajas y las desventajas de estos tres procesos.

Entre los productos que más posibilidades tienen para la obtención de derivados de segunda generación se encuentran el furfural, la pulpa para papel, la pulpa para disolver y el alcohol; el uso de ellos se corresponde con un fuerte desarrollo de la industria química, unido a esfuerzos de investigación.

La Tabla 1.4. nos muestra algunos aspectos que debemos considerar para la elección de un producto.

**TABLA 1.4.**  
**Requerimientos por tipo de planta**

Tipo de Planta.	ton. de bagozo b.h. por ton. de producto	Capacidad de la planta ton/año	Requerimiento de bagozo ton/año
Papel periódico.	3.20	100,000	320,000
Papel de imprenta y escribir.	5.60	60,000	336,000
Pulpa para disolver.	13.30	40,000	532,000
Furfural.	27.00	5,000	135,000
Miel hidrolítica.	2.61	46,000	120,060
Tableros aglomerados	1.95	55,000 m <sup>3</sup>	107,250
Carbón activado.	17.00	5,000	85,000

FUENTE: (15)

"Aspectos Económicos de la industrialización ...  
REVISTA ICIDCA. Vol. XV, No. 2, 1981.

Antes de decidir que tipo de industria de productos derivados del bagazo se va a instalar, hay que considerar, el tamaño de las plantas y la cercanía de las mismas a las fuentes de materia prima, por lo que es conveniente ver los insumos de diferentes fábricas de derivados dentro de sus rangos de economía de escala.

## CAPITULO 2

No vayas afuera vuélvete a ti mismo.  
En el hombre interior habita la  
verdad.

San Agustín.

## Capítulo 2

### HIDROLISIS DE MATERIALES CELULOSICOS

Los residuos celulósicos incluyendo el bagazo se pueden convertir a azúcares por medio de hidrólisis, estos azúcares se pueden fermentar subsecuentemente a combustibles o a productos químicos de interés industrial.

Se le otorgan a los trabajos realizados por KIRCHHOFF en 1811 ser los iniciadores de la industria del hidrolizado de almidón. Sin embargo no fue hasta 1842, que la hidrólisis se practicó comercialmente.

Una definición muy general de la hidrólisis podría ser la siguiente: "Es una reacción química en la que el agua actúa sobre otra sustancia para formar una o más sustancias enteramente nuevas." (35)

Se sabe que la celulosa se presenta en la biomasa en forma ordenada ("cristalina" (17)) y amorfa. Además se ha establecido que el material fácilmente hidrolizable es la celulosa amorfa o desordenada. Después de que la celulosa amorfa es eliminada de la biomasa la celulosa cristalina residual es hidrolizada lentamente en una proporción 100 veces menor.(9)

La cristalinidad de la celulosa es una consecuencia de la configuración de sus uniones glucosídicas las cuales requieren que la cadena de celulosa asuma una forma lineal. De esto resultan empaquetamientos cerrados, un alto ordenamiento y puentes de hidrógeno intermolecular.

La rígida cristalinidad de la celulosa resiste las soluciones acuosas e hidrólisis rápida, en contraste con las uniones alfa del polímero de la glucosa presente en el almidón el cual es muy soluble en agua y fácilmente hidrolizado.

La celulosa cristalina hace que la hidrólisis sea muy difícil, por lo que hay que tomar una decisión entre los bajos costos de la materia prima y los altos costos de la inversión para los equipos de hidrólisis. (14)

Los procesos técnicos para hidrolizar la celulosa deben superar la hidrólisis lenta de la celulosa cristalina, a medida que se efectue la conversión en un periodo de tiempo industrialmente aceptable.

## 2.1 Métodos de hidrólisis.

Las rutas de hidrólisis para los residuos celulósicos son varias, los procesos más investigados, considerando el catalizador que utilizan se podrían clasificar principalmente en: Hidrólisis ácida e Hidrólisis enzimática.

### 2.1.1. Hidrólisis enzimática.

Consiste en transformar la celulosa en azúcares simples como la glucosa, mediante la acción de enzimas microbianas.

Una aproximación biológica a la hidrólisis de la celulosa involucra el uso de enzimas celulíticas, tales como las producidas por el hongo "Trichoderma reesei". (14) Las enzimas son producidas extracelularmente en un proceso de fermentación separado y son transferidas al proceso de hidrólisis como caldo de fermentación después de que las células han sido filtradas.

En la hidrólisis enzimática, la hemicelulosa y la celulosa son hidrolizadas simultáneamente para dar sus respectivos azúcares, xilosa y glucosa, debido a la actividad

en la hemicelulosa de una celulasa común. Sin embargo, la xilosa está siempre mezclada con glucosa. A menos que sea separada del producto principal, no es probable que la fracción de la xilosa se pueda utilizar en un proceso subsiguiente.

Las características físicas y químicas de los materiales celulósicos que determinan su susceptibilidad a la degradación enzimática son:

- Contenido de humedad de la fibra.
- Grado de solubilidad de la celulosa en el agua (hinchamiento).
- Grado de cristalinidad de la celulosa.
- Conformación e impedimento estérico de las unidades de celulosa.
- Grado de polimerización de la celulosa.
- Naturaleza, concentración y distribución de los grupos substituyentes de las sustancias con las que la celulosa está asociada. (9,14)

El desarrollo reciente de mutantes hipercelulíticos ha incrementado la productividad más de diez veces. Sin embargo, aun quedan problemas que resolver:

(i) Es necesario pretratar la lignocelulosa para hacer el sustrato más accesible al ataque de la enzima.

(ii) La glucosa producida y su dimero, la celobiosa, inhiben a las enzimas. Las enzimas se inactivan (se adsorben irreversiblemente sobre impurezas no celulósicas) después de periodos cortos de uso. Esta inactivación parece ser el obstáculo principal para no usar las enzimas aisladas para la producción de azúcares a partir de residuos celulósicos. (14)

(iii) La recuperación de la enzima es difícil de llevar a cabo.

### 2.1.2. Hidrólisis Ácida.

La hidrólisis ácida consiste en sacarificar un material celulósico utilizando diferentes presiones, temperaturas y concentraciones de ácido. El producto final de esta hidrólisis (azúcares fermentables) se emplea para obtener otros productos de fermentación, que son de interés industrial.

La celulosa, como otros polisacáridos, es un polímero de azúcares simples, unidos en su forma cíclica por cadenas de acetales conocidos en la química de los carbohidratos como

uniones glucosídicas. Los glucósidos simples se hidrolizan fácilmente en condiciones ácidas, como podía esperarse ya que son en su mayor parte polisacáridos como almidón y hemicelulosa.

Este método se ha estudiado con ácidos diluidos y ácidos concentrados, variando las condiciones de operación; mas adelante explicaremos estos procesos con detalle.

La hidrólisis ácida es una reacción mucho mas rápida que la enzimática, pero requiere de altas temperaturas o de altas concentraciones de ácido para obtener buenos rendimientos.

Durante una hidrólisis ácida el propósito del proceso es obtener glucosa como producto principal. La hemicelulosa presente en la biomasa celulósica se hidroliza mas rápidamente que la celulosa, lo que ocasiona que cuando se lleva a cabo la reacción bajo las condiciones que favorecen a la hidrólisis de la celulosa, la mayor parte del contenido de xilosa se transforma en furfural, y si se descuidan las condiciones del proceso, la glucosa se puede degradar a 5-hidroximetilfurfural (HMF), ambas son tóxicas para los microorganismos necesarios en una fermentación posterior.

Se ha encontrado que la elevación de la temperatura en la hidrólisis con ácidos diluidos, así como la decristalización parcial por tratamiento previo a la hidrólisis con ácidos diluidos y la decristalización completa por hinchamiento con soluciones de ácidos concentrados, son

técnicas exitosas que permiten reducir el tiempo de conversión. Además, se ha encontrado que las operaciones a altas temperaturas con ácidos diluidos favorecen la reacción de conversión a glucosa y xilosa (hidrólisis) más que la degradación de estos azúcares, (13) lo que resulta en un mayor rendimiento de azúcares fermentables.

La hidrólisis con ácidos concentrados ocasiona problemas costosos tanto por la corrosión de los equipos como para la recuperación del ácido empleado. Lo anterior indica que la hidrólisis con ácidos diluidos es comercialmente más factible. (13)

Grethlein (3) reportó que la hidrólisis con ácidos diluidos es más económica en comparación con la hidrólisis enzimática, la cual requiere alrededor de dos veces el capital fijo de la hidrólisis ácida y produce alrededor de 100 ton/día menos de glucosa que la que se obtiene en la hidrólisis ácida. (3)

## 2.2. Ventajas y desventajas.

Es difícil comparar ambos métodos, ya que son muchas y de variada índole las condiciones que los afectan. Las

ventajas que presenta el método enzimático con respecto al químico son las siguientes:

- Las condiciones de reacción son moderadas, alrededor de 45°C y presión atmosférica.
- Selectividad de la reacción a los productos deseados.
- Generación de la celulosa en las cantidades requeridas. Autosuministro seguro.
- Posibilidad de recuperar tanto la celulosa como la fibra no hidrolizada.
- Los azúcares obtenidos son puros y de calidad constante.

Algunas desventajas de este método son:

- La hidrólisis enzimática es bastante lenta.
- Se requiere un tratamiento previo para aumentar el rendimiento.
- Los azúcares formados, algunas impurezas y la lignina inactivan a la enzima.(9)
- La recuperación de la enzima es difícil.
- El costo de producción es muy alto comparado con el de la hidrólisis ácida.(3)

- La celulosa cristalina se hidroliza lentamente.(9)
- El tamaño del reactor que se requiere es grande.

Las principales ventajas de la hidrólisis ácida son las siguientes:

- Se lleva a cabo en un tiempo corto de tratamiento.
- Se obtienen rendimientos aceptables (se pueden obtener rendimientos casi cuantitativos si se optimizan y controlan las condiciones del proceso).(13)
- La biomasa no requiere tratamiento previo.
- Se puede recuperar el ácido utilizado.
- Es más económica que la hidrólisis enzimática.(13)
- La productividad es mayor que con la hidrólisis enzimática.(3)
- La celulosa cristalina se hidroliza más fácilmente con ácidos concentrados.(9)
- El tamaño del reactor que se requiere es más pequeño que en la hidrólisis enzimática.

Las desventajas del método ácido serían:

- Altos costos de recuperación del ácido. (Cuando se emplean ácidos concentrados.)
- Problemas de corrosión en los equipos.
- Se requiere de un control rígido de las condiciones para obtener buenos rendimientos y selectividad de los productos.
- Se presentan problemas de degradación de los azúcares.
- Las condiciones de trabajo son drásticas (temperatura y presión elevadas con ácidos diluidos.)

Como ya se mencionó es difícil afirmar que un método es mejor que otro. Ambos tienen sus propias ventajas y desventajas, ya que controlando las variables del proceso se pueden obtener los mismos o tal vez mejores rendimientos y calidad que con el otro método, pero esto afectaría la economía del proceso, de hecho a nivel industrial, sólo la hidrólisis ácida ha sido económica. (7)

### 2.3. Características y opciones de aprovechamiento de los azúcares obtenidos durante la hidrólisis.

La biomasa se puede convertir directamente a otros productos químicos diferentes de los azúcares antes mencionados, sin embargo la fermentación se facilita a partir de los azúcares monoméricos.

A continuación se mencionan algunas características de los principales productos de la hidrólisis del bagazo de caña.

#### 2.3.1. Glucosa.

También conocida como D-Glucosa, dextrosa, azúcar de la sangre, azúcar de uvas, azúcar de maíz, etc. Se encuentra en la naturaleza en los frutos y otras partes de algunas plantas, en estado combinado con glucosidos, polisacaridos, oligosacaridos, etc. y es una fuente de energía para los organismos vivos.

La estructura química de la glucosa es la que se muestra en la Fig. 2.1

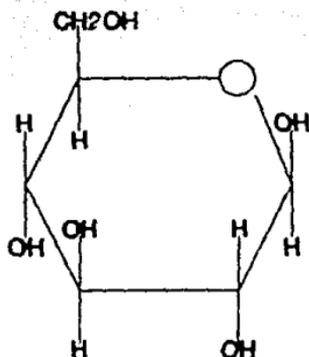


FIG. 2.1. GLUCOSA

De fórmula  $C_6H_{12}O_6$  y peso molecular 180.16; p.f.,  $146^{\circ}C$ ; soluble en agua y ligeramente soluble en alcohol. Se puede obtener anhidra o hidratada dependiendo de la temperatura de cristalización.

Los usos más comunes de la glucosa son: ingrediente de confitería; alimentos para niños; solubilizantes de gomas naturales; baños precipitantes de viscosa y rayón cuproamoniaco; como intermediario; y en medicina para tratamientos de deshidratación y coma diabético en este caso junto con insulina.

### 2.3.2. Xilosa

La D-xilosa; azúcar de madera. Se encuentra ampliamente distribuida en las plantas, especialmente en maderas (de maple y cerezo), en pajas, en cascarillas, etc.. No se encuentra en estado libre, pero se obtiene en forma de xilano, en polímeros contruidos por unidades de D-xilosa, además se encuentra asociado a la celulosa.

La estructura de la molécula de xilosa se muestra en la Fig. 2.2.

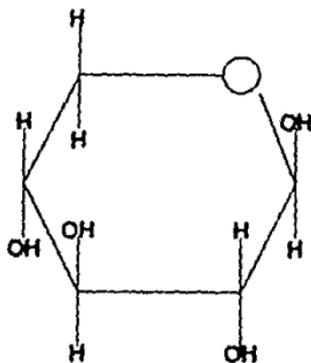


FIG. 2.2. XILOSA

Su fórmula es  $C_5H_{10}O_5$ ; peso molecular 150.13; p.f., 144 °C; es soluble en agua y en alcohol.

Se utiliza comúnmente como alimento para diabéticos; ingrediente de colorantes y curtientes.

### 2.3.3. Furfural.

Conocido también como 2-Furaldehído; aldehído piromúxico; aldehído furfurílico; aceite de salvado; aceite artificial de hormigas. Se encuentra en algunos aceites esenciales.

Su fórmula es  $C_5H_4O_2$ ; peso molecular 96.08; p.f.,  $-36.5\text{ }^\circ\text{C}$ ; p.eb.,  $161.7\text{ }^\circ\text{C}$ ; es soluble en alcohol, éter y benceno.

Su estructura se muestra en la Fig. 2.3

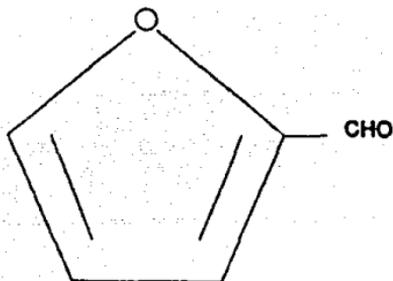


FIG. 2.3. FURFURAL

Algunos de los usos que se le dan al furfural son: disolvente de nitrocelulosa, acetato de celulosa; disolvente

para refinar aceites lubricantes, butadieno y otras materias orgánicas; en la manufactura de plásticos de furfural-fenol tales como el "Durite"; en la manufactura de barnices; para acelerar la vulcanización; como insecticida, fungicida, germicida; y en la síntesis de derivados de furano.

La tabla 2.1 muestra algunos de los productos químicos que se pueden obtener a partir de los azúcares obtenidos mediante la hidrólisis del bagazo de caña.

#### 2.4. Procesos que emplean el método de hidrólisis ácida.

Los procesos para llevar a cabo la hidrólisis de biomásas celulósicas con ácidos están recibiendo una amplia atención. Se han investigado una gran variedad de ácidos fuertes y ácidos débiles, entre los que podemos mencionar: clorhídrico, sulfúrico, fosfórico, fórmico, fluorhídrico, acético, y trifluoroacético.

Se han generalizado dos métodos empleando ácido mineral como catalizador: la hidrólisis con ácido diluido a altas temperaturas y la hidrólisis con ácido concentrado a bajas temperaturas. (10)

**TABLA 2.1.**  
**Productos susceptibles de obtener a partir de**  
**azúcares reductores.**

Producto obtenido	Proceso	Usos más comunes
Etanol.	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow C_2H_5OH$	Solventes, acetato de etilo, y otros -- esteres.
Etileno.	$\begin{array}{l} \longrightarrow CH_2=CH_2 \\ \longrightarrow CH_2=CH-CH=CH_2 \\ \longrightarrow CH_2OH-CH_2OH \end{array}$	Polietileno, óxidos de etileno.
1,3-Butadieno.		*G. estireno-butadieno y polibutadieno
Etilen glicol.		Tereftalato de polietileno, anticongelante.
Acido acético.	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3COOH$	Acetato de vinilo, acetato de celulosa.
Acetona.	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3COCH_3$	Solventes, metilo, y otros metacrilatos.
Butanol.	$\begin{array}{l} \longrightarrow CH_3COCH_3 \\ \longrightarrow CH_3(CH_2)_2CH_2OH \end{array}$	Solventes, acrilato de butilo.
Alcohol isopropílico	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow (CH_3)_2CHOH$	Acetona, solventes.
Acido adipico.	$CH_3(CH_2)_nCH_3 \longrightarrow HOOC(CH_2)_4COOH$	Nylon 66.
Acrílico.	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3CH(OH)COOH \longrightarrow CH_2=CHCOOH$ $CH_2OHCH(OH)CH_2OH \longrightarrow CH_2=CHCOOH$	Polímeros
Metil etil cetona.	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_3CH(OH)CH(OH)CH_3 \longrightarrow CH_3COCH_2CH_3$	Solventes.
Propilen glicol.	$CH_2OHCH(OH)CH_2OH \longrightarrow CH_3CH(OH)CH_2OH$	Resinas insaturadas de poliéster.
Glicerol.	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_2OHCH(OH)CH_2OH$	Drogas, cosméticos.
Acido cítrico.	$C_6H_{12}O_6 \longrightarrow CH_2(COOH)(OH)C(COOH)CH_2(COOH)$	Alimentos, drogas.

FUENTE: (14)  
 "Production of feedstock chemicals"  
 Science, Vol. 219, 733-740, 11 Feb. 1983.

\*G. = Gomas de

Los factores que afectan los rendimientos y la rapidez de la reacción de la hidrólisis de materiales celulósicos son principalmente, la temperatura y la concentración del ácido, (10) por lo que se han desarrollado diferentes procesos empleando diferentes concentraciones de ácido a diferentes temperaturas.

Los rendimientos del proceso con ácido diluido se consideran bajos, ya que son alrededor del 50% del máximo teórico. El proceso con ácido concentrado aumenta considerablemente los rendimientos además de que opera a bajas temperaturas, (5). Sin embargo, se necesitan grandes cantidades de ácido, lo cual hace necesaria su recuperación, y por lo tanto afecta considerablemente la economía del proceso.

A pesar de los "bajos rendimientos" es económicamente más factible de llevar a cabo la hidrólisis que utiliza ácido diluido.

Si se emplean los criterios que sugieren utilizar completamente todos los componentes de la biomasa, se tendrán que emplear métodos que son drásticos y no selectivos, a pesar de que pueden reducir hasta en cinco veces los costos de materia prima del producto. (13)

Se han investigado otros métodos para obtener mejores rendimientos y mejorar la rapidez de reacción de la hidrólisis; entre estos podemos mencionar a los procesos de

hidrólisis en dos etapas o dos pasos y al método de hidrólisis selectiva. El primero consiste en hidrolizar la hemicelulosa a xilosa y separarla de la biomasa para que no afecte a la hidrólisis de la celulosa. El método de la hidrólisis selectiva es muy similar, ya que en general se basa en el mismo principio, aunque en algunos casos se considera a la primera etapa como un tratamiento previo, posteriormente los explicaremos más ampliamente.

La mayoría de estos trabajos se han hecho a escala de laboratorio en reactores intermitentes y pequeños.

#### 2.4.1. Procesos con ácido concentrado.

Estos procesos emplean ácido a muy altas concentraciones, arriba de 13 N, (10) y a temperatura ambiente. La decristalización e hidrólisis en un proceso de una sola etapa se puede llevar a cabo con los ácidos mencionados con anterioridad.

Se ha puesto énfasis en el desarrollo de los trabajos que emplean ácido clorhídrico y ácido sulfúrico debido a que su costo es más bajo que el de otros ácidos. La hidrólisis con ácido clorhídrico se conoce desde hace 100 años y se

utiliza mucho, por la gran volatilidad del ácido clorhídrico, lo que lo hace más fácil de recuperar.

En los procesos japoneses utilizados para hidrolizar selectivamente la celulosa, se emplea ácido sulfúrico concentrado (Oshima 1965), el cual se recupera por diálisis de difusión.(9)

Para que el proceso sea económicamente factible, no obstante que se obtienen rendimientos bastante altos (casi cuantitativos), es esencial la recuperación de los ácidos empleados

#### 2.4.2. Procesos con ácido diluido.

La tecnología de los procesos para realizar la hidrólisis de la biomasa celulósica con ácidos diluidos, se ha desarrollado desde la primera década de este siglo.(9) Los primeros procesos con ácidos diluidos y altas temperaturas, emplearon concentraciones menores al 5% y temperaturas que excedían los 200 °C.

Como en la mayoría de las reacciones químicas, el aumento en la temperatura incrementa la rapidez de reacción, por lo que en este caso la hidrólisis se completa en minutos

o aun en segundos. Sin embargo, la glucosa obtenida bajo estas condiciones puede sufrir degradación y polimerización inversa. (10)

Estos procesos proporcionan bajos rendimientos, el límite práctico superior de glucosa que se puede obtener es de 50-60% del teórico, (9) debido como ya se mencionó a la degradación de la glucosa por las altas temperaturas empleadas, a pesar de que la reacción de hidrólisis predomina sobre la que conduce a la degradación de glucosa conforme aumenta la temperatura.

Ya que se emplean bajas concentraciones de ácido, no hay necesidad de recuperarlo, así que sólo se neutraliza con cal u otra base adecuada.

Las investigaciones más recientes han sido orientadas a aumentar los rendimientos, modificando el esquema de reacción para disminuir tanto la degradación de la glucosa como la formación de subproductos.

También se han desarrollado procesos continuos en los que la biomasa acidificada se calienta rápidamente hasta la temperatura de reacción, manteniéndola así por el tiempo de residencia necesario y disminuyéndola rápidamente para dar óptimos rendimientos.

Otra variante involucra la reducción de la cristalinidad de la celulosa en lugar de la elevación de la temperatura. Desafortunadamente estos tratamientos previos son demasiado caros para desarrollarlos comercialmente.

#### 2.4.3. Proceso en dos etapas.

Este proceso permite que se degraden la hemicelulosa y la celulosa separadamente, bajo las condiciones apropiadas para cada reacción y evita la formación de sub-productos que afectan a las reacciones posteriores de fermentación. Se obtienen altos rendimientos y sólo se requieren condiciones moderadas para llevar a cabo estas reacciones.

Se puede emplear el mismo ácido -con la misma o con diferente concentración- en las dos etapas o hacer uso de dos ácidos diferentes para llevar a cabo la hidrólisis de la hemicelulosa y la celulosa respectivamente.

En los últimos años se han desarrollado procesos que dan muy altos rendimientos (bajo estas circunstancias) en ambas etapas del proceso, (10) lo que permite pensar que puede ser aceptable su comercialización.

#### 2.4.4. Proceso selectivo

Consiste en hidrolizar en forma selectiva la hemicelulosa y esto es factible ya que se hidroliza con mayor facilidad que la celulosa. En el estudio realizado por Lee, Y. Y., et. al. (2) se emplearon ácidos débiles y fuertes (acético, sulfuroso, y sulfúrico), con este propósito.

Después de hidrolizar la hemicelulosa, la biomasa residual rica en celulosa y lignina es más susceptible de ser hidrolizada, lo que facilita la conversión a glucosa y fenoles u otros compuestos aromáticos respectivamente.(13)

La hidrólisis de la hemicelulosa se podría considerar como un proceso de recuperación y de tratamiento previo, desde el punto de vista del uso completo de la biomasa.

Todos los procesos reseñados emplean diferentes concentraciones de ácidos, y distintas temperaturas con el propósito de encontrar las condiciones óptimas.

### CAPITULO 3

Lo más excelente del saber es  
obtener el "por qué".

Aristóteles.

### Capítulo 3

#### FUNDAMENTOS DE CINÉTICA QUÍMICA

En este capítulo mencionaremos algunos conceptos relacionados con la cinética química, así como los métodos matemáticos para la obtención de estos datos y al final del capítulo se mencionará brevemente la cinética para reacciones heterogéneas, todos estos conceptos serán de gran utilidad en el siguiente capítulo donde se hará uso de ellos.

En Ingeniería Química la descripción del comportamiento de los sistemas reaccionantes se hace en términos de cantidades macroscópicamente observables, tales como la temperatura, presión, composición, y número de Reynolds, etc., es decir valores de carácter práctico, los cuales posteriormente constituirán el fundamento en que se basará el diseño de un reactor específico.

"La cinética química puede definirse como el estudio de todos los aspectos de la velocidad con que un sistema químico se acerca a una condición de equilibrio."(21)

"La medición de las velocidades de reacción es un medio para alcanzar un fin y no un fin en sí mismo", (18) por lo que la cinética química es un medio esencial para la investigación y desarrollo de nuevos procesos; y sirve para definir el conjunto de valores de las variables de proceso que cumplen mejor los requisitos de la operación práctica.

La cinética química tiene entre sus objetivos:

- 1.- Establecer el mecanismo químico de la reacción.
- 2.- Recopilar los datos cinéticos experimentales para correlacionarlos, empleando ecuaciones matemáticas o métodos gráficos (Powell).
- 3.- Aportar los elementos necesarios para diseñar los reactores apropiados.
- 4.- Con base en el estudio cinético, determinar las condiciones de operación, los métodos de control y los equipos auxiliares necesarios. (23)

### 3.1. Velocidad (rapidez) de reacción.

Las reacciones químicas transcurren con un amplio intervalo de velocidades. Algunas tienen lugar casi instantáneamente; otras, se verifican tan lentamente que para los fines prácticos es como si no ocurrieran.

Comúnmente se ha venido utilizando el término velocidad, sólo recientemente se ha comenzado a emplear el de rapidez, lo que por un momento nos podría hacer pensar que hablamos de dos cosas diferentes, sin embargo no es así.

La rapidez se define en función del avance o progreso de la reacción con respecto al tiempo y se expresa como:

$$\frac{d\xi}{dt} \quad (3.1)$$

donde:

t es el tiempo.

$\xi$  es el grado de avance o progreso de la reacción.

$\xi$  se define como: 
$$\xi = \frac{n_i - n_{i0}}{\nu_i}$$

donde:

$n_{i0}$  es el número de moles iniciales de la especie i

$n_i$  moles de la especie i a cualquier tiempo.

$\nu_i$  es el coeficiente estequiométrico de la especie  $i$ . Es de signo positivo cuando nos referimos a productos y negativo cuando sean reactivos.

Las ventajas que se tienen al definir la rapidez de reacción de esta manera son:

- 1.- La rapidez queda definida como una variable intensiva.
- 2.- La definición de rapidez es independiente de cualquier especie en particular, ya sea producto o reactivo.

También se puede definir en función de las concentraciones de todos los reactivos y productos, se puede expresar como la rapidez del cambio de la concentración de cualquiera de las especies que intervienen en la reacción.

La rapidez de reacción a volumen constante es proporcional a la derivada de la concentración molar con respecto al tiempo. Sin embargo, se puede enfatizar que en general, la rapidez de reacción no es igual a la derivada de la concentración con respecto al tiempo. Más aun, la omisión del término  $1/\nu_i$  (ec. 3.3) lleva frecuentemente a cometer errores en el análisis y uso de datos cinéticos. (22)

Matemáticamente suele expresarse como:

a) Función del grado de avance o progreso de la reacción.

$$r = \frac{1}{V} \frac{d\xi}{dt} \quad (3.2)$$

donde:

$r$  es la rapidez de reacción.

$V$  es el volumen del sistema.

b) Función de la concentración molar,  $C_i = n_i/V$ , y volumen constante.

$$r_v = \frac{1}{\nu_i} \frac{dC_i}{dt} \quad (3.3)$$

donde:

$r_v$  es la rapidez de la reacción a volumen cte.

$V$  es el volumen.

c) o simplemente, para los productos, como:

$$r = \frac{dC_i}{dt} \quad (3.4)$$

y si nos referimos a reactivos obtendremos

$$r = - \frac{dC_i}{dt}$$

### 3.2. Orden de reacción y molecularidad

El orden de reacción es estrictamente una magnitud experimental, que depende exclusivamente de la forma en que la velocidad se relaciona con la concentración. En algunas reacciones las velocidades son proporcionales a las concentraciones de los reactivos elevadas a una potencia.

Para reacciones elementales se puede expresar como:

$$r = k C_A^{\beta_a} C_B^{\beta_b} C_C^{\beta_c} \quad (3.5)$$

donde:

$\beta_a$  es el orden parcial con respecto a A.

$\beta_b$  es el orden parcial con respecto a B, etc., y

$$n = \sum_i \beta_i \quad (3.6)$$

donde:

n es el orden total.

$\beta_i$  es el orden parcial respecto a la especie i.

Debemos aclarar que el orden parcial de la especie  $i$  ( $\beta_i$ ) no necesariamente corresponde al valor del coeficiente estequiométrico ( $\nu_i$ ) de dicha especie, excepto que se trate de reacciones elementales. Ya que el orden parcial  $\beta_i$  es una cantidad que debe determinarse experimentalmente. La suma de los exponentes representa el orden total de la reacción.

El término orden no debe usarse en el sentido de molecularidad o viceversa; la molecularidad se deduce de la cinética y de otros datos, y se refiere al número de moléculas que intervienen en una reacción elemental

La molecularidad solo se define para reacciones simples y necesariamente es un número entero ya que se refiere a las moléculas que participan en la reacción y no puede haber un número fraccionario de moléculas participando en la reacción.

### 3.3 Métodos para determinar la ecuación de rapidez.

Las variables que se miden en cualquier investigación cinética deben proporcionar información del grado de avance de la reacción, relacionándose de forma directa o indirecta.

con la concentración de cualquiera de las especies involucradas en la reacción, y ser reproducibles en el intervalo seleccionado.

Esto nos conduce a la formulación de expresiones de rapidez adecuadas, en función de las cuales se pueden correlacionar los datos experimentales para extrapolarlos posteriormente fuera del intervalo analizado.

Existen varios métodos para determinar la ecuación de rapidez, estos son algunos de ellos:

- Método de integración.
- Método diferencial.
- Método de semiperíodos o vida media.
- Método de Powell.

### 3.3.1. Método de integración

Se parte de una ecuación cinética que se supone aplicable. Este método tiene algo de prueba y error, ya que esta ecuación debe ajustarse con los resultados experimentales, si no la hubiese, se tendría que buscar otra ecuación

cinética de diferente orden y proceder análogamente hasta obtener un resultado satisfactorio.

Una reacción se puede representar esquemáticamente como



Al iniciar la reacción ( $t=0$ ) la concentración de A es  $a_0$  y la de P es cero. Al cabo de un tiempo  $t$  la concentración de P es  $x$ , y la de A será  $a_0 - x$ . La velocidad de formación de P es  $dx/dt$ , y para una reacción de primer orden, se representa como:

$$\frac{dx}{dt} = k (a_0 - x)^n \quad (3.7)$$

donde:

$n$  es el orden de reacción y  $n = 1$

separando variables

$$\frac{dx}{a_0 - x} = k \cdot dt \quad (3.8)$$

integrando esta ecuación obtenemos

$$- \ln (a_0 - x) = kt + L \quad (3.9)$$

donde L es la constante de integración. Esta constante puede calcularse teniendo en cuenta que  $x = 0$  cuando  $t=0$ , de aquí que

$$- \ln a_0 = L \quad (3.10)$$

Sustituyendo este valor en la ecuación anterior se obtiene

$$\ln \frac{a_0}{a_0 - x} = kt \quad (3.11)$$

ó también

$$a_0 - x = a_0 e^{-kt}$$
$$x = a_0 (1 - e^{-kt}) \quad (3.12)$$

De esta ecuación se observa que la concentración del reactivo  $a_0 - x$  disminuye exponencialmente con el tiempo. Se puede comprobar de varias formas si esta ecuación corresponde a los resultados experimentales, la más sencilla es mediante una gráfica donde se representen los valores del logaritmo de  $(a_0 - x)$  contra  $t$ . la ecuación (3.11) puede escribirse como:

$$\ln (a_0 - x) = \ln a_0 - kt \quad (3.13)$$

De donde se puede observar que se trata de una línea recta con pendiente  $-k$  con ordenada al origen con el valor de  $\ln a_0$ .

En general, el resultado de la integración de la ecuación (3.7) para  $n \neq 1$ , es el siguiente:

$$\left[ \frac{1}{(n-1)} \right] \left[ \frac{1}{a^{n-1}} - \frac{1}{a_0^{n-1}} \right] = kt \quad (3.14)$$

La tabla 3.1. compendia algunas ecuaciones de velocidad, para reacciones simples de acuerdo a las posibilidades existentes para cada orden de reacción.

### 3.3.2. Método diferencial.

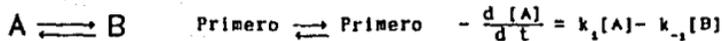
Este método emplea la ecuación cinética en su forma diferencial. Van't Hoff se basa en las velocidades reales de las reacciones determinadas a partir de las pendientes de las curvas concentración vs tiempo. Es posible, bajo ciertas condiciones (técnica de exceso, condiciones

TABLA 3.1. Ecuaciones de velocidad para reacciones simples

Reacción	Orden	Ecuación de velocidad	Formas Integradas
Reacciones irreversibles			
$A \longrightarrow B$	Cero	$-\frac{d[A]}{dt} = k_0$	$[A] = [A_0] - k_0 t$
$A \longrightarrow B$	Primero	$-\frac{d[A]}{dt} = k_1[A]$	$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = -k_1 t$
$A + A \longrightarrow P$	Segundo, tipo I	$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A]^2$	$\frac{1}{[A]} - \frac{1}{[A_0]} = k_2 t$
$aA + bB \longrightarrow P$	Segundo, tipo II	$-\frac{d[A]}{dt} = k_2[A][B]$	
$\frac{1}{[B_0] - (b/a)[A_0]} \ln \left[ \frac{1}{[A]} [B_0] - \frac{b}{a} ([A_0] - [A]) \right] - \ln \frac{[B_0]}{[A_0]} = k_2 t$			

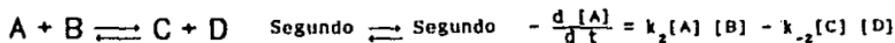
Reacción	Orden	Ecuación de velocidad	Formas Integradas
----------	-------	-----------------------	-------------------

Reacciones reversibles



$$\frac{[A] - [A]_{\infty}}{[A_0] - [A]_{\infty}} = e^{-k_R t}$$

$$k_R = \frac{k_1(K+1)}{K} \quad \text{y} \quad [A]_{\infty} = \frac{[B_0] + [A_0]}{K+1}$$



$$[C] = [A_0] - [A]$$

$$k_2 q^{1/2} t = \ln \frac{2\gamma [C] / (\beta - q^{1/2}) + 1}{2\gamma [C] / (\beta + q^{1/2}) + 1}$$

$$\alpha = [A_0][B_0]$$

$$\beta = ([A_0] + [B_0])$$

$$\gamma = 1 - \frac{1}{K}$$

FUENTE: (20)

Ingeniería de la cinética química  
Smith., J. M.  
Mexico. CECSA., 1986

estequiométricas), expresar la rapidez de una reacción en función de la concentración de uno de los reactivos, mediante la ecuación :

$$r = k C^n \quad (3.15)$$

si aplicamos logaritmos se obtendrá

$$\log r = \log k + n \log C$$

por lo que una gráfica del  $\log r$  vs el  $\log C$  debe dar una línea recta, con pendiente  $n$  (que representa el orden de la reacción), con ordenada al origen  $\log k$ .

Este procedimiento puede aplicarse de dos maneras. Una es representar gráficamente los valores de  $C$  vs  $t$  para diferentes concentraciones iniciales, a partir de la información obtenida en estas curvas, se determina la rapidez inicial para cada concentración graficada, de esta forma se eliminan las posibles complicaciones que pudiesen surgir, debido a las interferencias por productos intermedios que surgieran y afectaran el curso de la reacción. Con la información anterior se puede construir la gráfica de  $\log r$  vs  $\log C$  "Letort" (19). ha denominado al orden determinado por este procedimiento "orden verdadero", el cual se representa por el símbolo  $\eta_c$ .

La segunda manera de aplicar el procedimiento, es emplear una sola concentración inicial y contruir la gráfica de C vs t, trazar rectas tangentes a diversos tiempos y determinar las pendientes de dichas tangentes, las cuales representan a la rapidez respecto al tiempo, por lo que la pendiente que se obtiene de la gráfica de  $\log r$  vs  $\log C$ , representa el orden respecto al tiempo ("Letort" (19) la representa como  $\eta_1$ ).

### 3.3.3. Método de semiperíodos o de vida media.

En este procedimiento es conveniente utilizar una cantidad conocida como "vida media" o "semiperíodo" de una reacción; la vida media de una reacción  $\tau$  es el tiempo necesario para que la concentración de un reactivo alcance la mitad de su valor inicial.

Entre la vida media  $\tau$  y la constante de velocidad  $k$  hay una relación sencilla; para una reacción de primer orden esta relación se obtiene como sigue: en la ecuación (3.11) puede sustituirse  $x$  por  $a_0/2$  y  $t$  por  $\tau$ , con lo que se obtiene:

$$\tau = \frac{1}{k} \ln \frac{a_0}{a_0 - a_0/2} \quad (3.16)$$

$$\tau = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.693}{k} \quad (3.17)$$

donde:

$\tau$  es el tiempo de vida media

$a_0$  es la concentración inicial

Se puede observar que la vida media es inversamente proporcional a la constante de velocidad; esto es válido para una reacción de cualquier orden. En este caso en particular la ecuación (3.17) indica que la vida media es independiente de la concentración inicial  $a_0$ . Esto último sólo es válido para una reacción de primer orden.

Para una reacción de segundo orden o de orden  $n \neq 1$  se procede análogamente, con lo cual se obtiene la expresión general siguiente:

$$\tau = \frac{2^{n-1} - 1}{(n-1) k a_0^{n-1}} \quad (3.18)$$

donde:

$n$  es el orden de la reacción diferente de 1.

La vida media es un concepto útil para discusiones semicuantitativas, pero su uso no se recomienda para una determinación exacta de las constantes de velocidad. El método tampoco es seguro para determinar ordenes de reacción,

ya que la propia vida media está determinada con el orden respecto al tiempo.

### 3.3.4. Método de Powell.

R.E. Powell ha demostrado, (43) que tanto para reacciones simples como para muchas complejas, una gráfica de la concentración relativa o el porcentaje de la reacción vs el  $\log t$  proporciona una curva que sólo depende del tipo de reacción y de algunos parámetros adimensionales. La forma más general de presentar esta relación es en términos de las variables adimensionales  $\alpha$  y  $\theta$  definidas como sigue:

$$\text{Concentración relativa} \quad \alpha = \frac{(a_0 - x)}{a_0} \quad (3.19)$$

$$\text{Parametro de tiempo} \quad \theta = k a_0^{n-1} t \quad (3.20)$$

Substituyendolas en la ecuación (3.13) para primer orden, el resultado es:

$$\ln \alpha = -\theta \quad (3.21)$$

y en la ecuación (3.14) para orden  $n \neq 1$ , el resultado es:

$$\alpha^{1-n} - 1 = (n-1) \theta \quad (3.22)$$

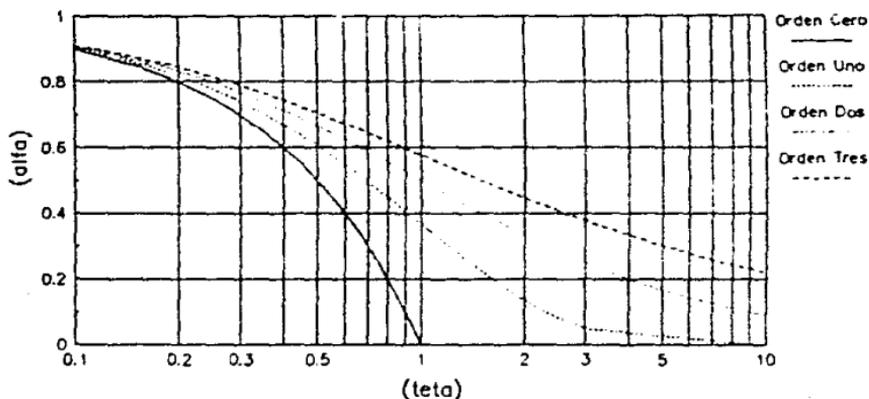
En estas dos últimas ecuaciones están contenidas explícitamente  $a_0$  o  $k$ . Para cualquier orden dado, existe una única relación entre  $\alpha$  y  $\theta$ . Powell trazó una gráfica (como la que se muestra en la Fig. 3.1.), de  $\alpha$  vs  $\log \theta$  para diferentes ordenes.

La forma de aplicar el método es la siguiente: para una reacción dada, los valores experimentales de  $\alpha$  se grafican contra los del  $\log t$  ( $\theta$  no es un valor que se pueda determinar experimentalmente, ya que por principio para poder relacionar  $t$  con  $\theta$  son necesarios los valores de  $k$  y  $n$ , que son desconocidos). Esta curva experimental mostrará una forma semejante a alguna de las curvas teóricas mostradas en la Fig. 3.1., excepto que debido a que :

$$\log \theta = \log t + \log k a_0^{n-1}$$

la curva experimental estará desplazada a lo largo del eje  $\log t$ , en una cantidad igual al valor de  $-\log k a_0^{n-1}$ . De esta manera comparando la curva experimental con las teóricas se podrá determinar el orden de la reacción.

**FIGURA 3.1.**  
 Gráfica de acuerdo a R.E. Powell  
 como función del parámetro de tiempo



Fuente: (43)  
 "Kinetics and Mechanism"  
 Frost, Arthur A. and Pearson, Ralph G.

### 3.4. Constante de rapidez.

La constante  $k$  que ha aparecido insistentemente en el tratamiento anterior se denomina constante de rapidez de la reacción. Se le conoce también como coeficiente de velocidad o como velocidad específica. Esta es independiente de la concentración de los reactivos y de los productos. Sin

embargo desde la época de Arrhenius se sabe que  $k$  puede variar con la temperatura, el solvente de la reacción, la concentración de algún catalizador que pueda estar presente en el sistema de reacción, etc.

Las unidades de la constante de rapidez varían de acuerdo al orden de reacción. Generalizando podemos decir que son unidades de rapidez divididas por las unidades de concentración elevadas a la "n-ésima" potencia, y se representan en la siguiente ecuación.

$$(k) = \frac{(r)}{(C)^m} = \frac{(\text{moles/volumen-tiempo})}{(\text{moles/volumen})^m} \quad (3.23)$$

donde:

$m$  representa el orden de la reacción

### 3.5. Reacciones que no tienen un orden sencillo

Hay muchas reacciones cuyas velocidades no dependen de las concentraciones de dos reactivos elevadas a potencias enteras, por que como ya hemos mencionado, pueden surgir reacciones intermedias que modifiquen el curso de la

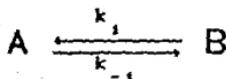
reacción, por lo que no podemos decir que sean de un determinado orden, y las podemos clasificar en:

- Reversibles.
- Paralelas.
- Irreversibles en serie o consecutivas.

### 3.5.1. Reacciones reversibles

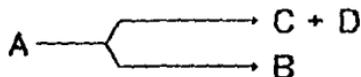
Las reacciones reversibles son aquellas en las cuales cantidades apreciables de todas las especies de reactivos y productos coexisten en el equilibrio. La última composición del sistema en el cual dicha reacción ocurra, no está determinada por la extinción del reactivo limitante, es debido a las condiciones impuestas por la termodinámica de la reacción.

Esquemáticamente la podemos representar como:

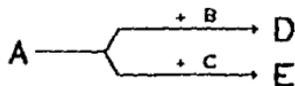


### 3.5.2. Reacciones paralelas.

Ocurren cuando los reactivos pueden experimentar dos o más reacciones independientes simultáneamente. Estas reacciones pueden ser además reversibles o irreversibles. Esto incluye casos donde una o más especies pueden reaccionar a través de rutas alternativas para dar dos o más productos diferentes (reacciones paralelas simples),



también existen casos donde dos o más reactivos compiten por reaccionar con un reactivo que es común en ambas reacciones (reacciones paralelas competitivas).



### 3.5.3. Reacciones irreversibles en serie o consecutivas

El término "reacciones en serie" se refiere a aquellas reacciones en las que uno o más de los productos formados en la etapa inicial nos llevan a una reacción subsecuente para

formar otro producto. Durante el curso de normal de la reacción, la cantidad del intermediario que estará presente, dependerá de las constantes de rapidez.

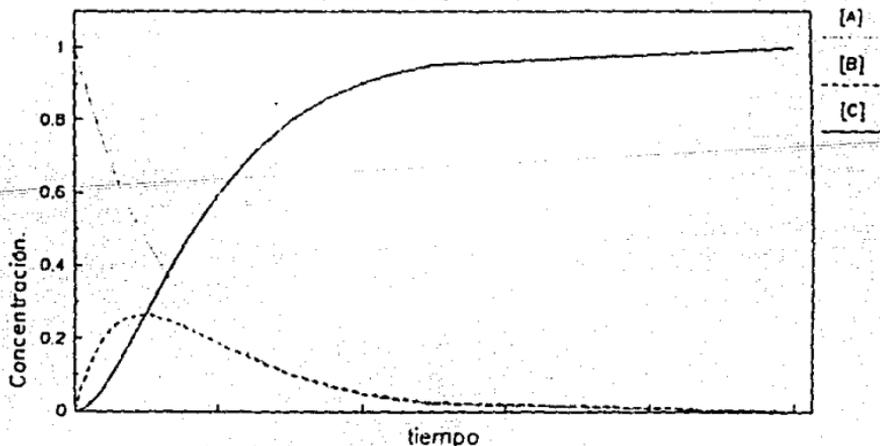
El caso más sencillo es el de una sustancia A que experimenta una reacción de primer orden dando B que a su vez, por otra reacción de primer orden se transforma en C;

Esquemáticamente se representa como



Una gráfica característica de esta reacción tendría la forma que se muestra en la Fig 3.2

FIGURA 3.2.  
Gráfica característica de una  
Reacción Consecutiva.



El tratamiento matemático correspondiente a este tipo de reacción lo desarrollaremos más adelante ya que será el que se emplee en la obtención de nuestros parámetros cinéticos.

### 3.6. Variables que afectan a una reacción

Son muchas las variables de cualquier proceso que pueden afectar la rapidez en la que los reactivos se convierten en productos. Entre las variables que pueden influir en la rapidez de conversión están la temperatura, presión y composición del sistema, el empleo de algún catalizador presente y los parámetros que gobiernan los diferentes procesos físicos de transporte (por ejem.: las condiciones de flujo, grado de mezclado, y los parámetros de transferencia de masa y calor en el sistema).

### 3.7. Ley de Arrhenius y efecto de la temperatura

La ley de Arrhenius es un tema muy amplio que merece mencionarse en todo un capítulo, sin embargo no es uno de los

objetivos de este trabajo, por lo que lo mencionaremos brevemente.

Hasta este instante, sólo se ha considerado la influencia de la concentración sobre la velocidad. La relación entre  $k$  y la temperatura para un proceso elemental obedece a la ecuación de Arrhenius, quien propuso que la constante de velocidad variaba en forma exponencial con la temperatura.

$$k = A e^{-E/RT} \quad (3.24)$$

donde:

$k$  es la constante de rapidez de reacción.

$A$  es el factor de frecuencia de la reacción.

$R$  es la constante de los gases.

$T$  es la temperatura absoluta.

$E$  es la energía de activación.

En un sentido estricto, la ecuación está limitada a un proceso elemental. A pesar de esta restricción, el efecto exponencial de la temperatura suele representar con bastante precisión los datos de velocidad experimentales para una reacción total, incluso cuando la energía de activación no esté definida muy claramente y pueda ser una combinación de valores de  $E$  para diversas etapas elementales.

La expresión de Arrhenius se obtuvo originalmente a partir de consideraciones termodinámicas. Para una reacción cuyas velocidades en ambos sentidos sean suficientemente rápidas al llegar al equilibrio dinámico, la ecuación de Van't Hoff enuncia que

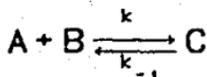
$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (3.25)$$

donde:

$K$  es la constante de equilibrio.

$\Delta H^\circ$  es el cambio en la entalpia estandard de la reacción

Suponiendo una reacción del tipo



la constante de equilibrio  $K$  es igual a la relación

$$K = \frac{k_1}{k_{-1}} \quad (3.26)$$

Combinando las ecuaciones (3.25) y (3.26), se obtiene :

$$k_1 = A_1 e^{-E_1/RT} \quad (3.27)$$

$$k_{-1} = A_{-1} e^{-E_{-1}/RT} \quad (3.28)$$

donde:

$A_1$  y  $A_{-1}$  son los factores de frecuencia.

$E_1$  y  $E_{-1}$  son las energías de activación.

y  $E_1 - E_{-1}$  es igual al  $\Delta H^0$

La energía de activación (E) se interpreta como la cantidad de energía potencial que deben superar las moléculas reaccionantes antes de que se efectúe una reacción química específica, y se determina experimentalmente al graficar el  $\log k$  vs el inverso de la temperatura absoluta (1/T); la pendiente de la línea es igual a  $-E / R$ .

### 3.8. Cinética de reacciones heterogéneas

Muchas de las reacciones de importancia industrial ocurren en sistemas heterogéneos. Puesto que las temperaturas deben ser altas para que las reacciones sean rápidas, el fluido reaccionante suele estar en fase gaseosa y el

catalizador soportado frecuentemente en un sólido. Así, uno de los sistemas más comunes es el gas-sólido

Para el cálculo de la rapidez de las reacciones homogéneas, se mencionaron algunos factores que influyen; ahora, con las condiciones que implica un sistema heterogéneo en el que se incluye un fluido reaccionante y partículas catalíticas sólidas, se deben considerar otros factores que afectan a la rapidez de la reacción. A esta rapidez se le conoce como rapidez global o total.

Dentro de los factores que se deben considerar se encuentran:

- Resistencia a la transferencia de masa.
- Resistencia a la transferencia de calor o energía.  
(tanto internos como externos)
- Adsorción de los reactivos.
- Resistencia a la reacción.
- Desorción de los productos.
- Resistencia a la difusión o coeficiente de difusión.
- Catalizador.

Estas consideraciones nos dan pie para hablar de las etapas elementales en las cuales se lleva a cabo una reacción.

La secuencia de etapas elementales para la conversión de reactivos a productos es como sigue:

- 1.- Transporte de los reactivos del fluido global a la interfase fluido-sólido (superficie externa de la partícula catalizadora).
- 2.- Transporte de los reactivos en el interior de la partícula (si ésta es porosa)
- 3.- Adsorción de los reactivos en puntos internos de la partícula catalítica.
- 4.- Reacción química de los reactivos adsorbidos formando productos adsorbidos (reacción superficial).
- 5.- Desorción de los productos adsorbidos.
- 6.- Transporte de los productos de los puntos internos a la superficie del catalizador.
- 7.- Transporte de los productos de la interfase fluido-sólido a la corriente del fluido global.

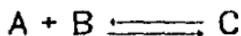
Para expresar la rapidez en términos de propiedades totales o globales, es necesario formular expresiones para cada una de las etapas elementales del proceso. La rapidez de una etapa elemental es proporcional al producto de las concentraciones de los reactivos que intervienen en dicha etapa.

En condiciones de estado estable, las velocidades de las etapas individuales serán iguales entre ellas. Para simplificar, se supone una etapa lenta llamada también paso controlante. Se dice que la rapidez global de reacción es igual a la rapidez del paso controlante del proceso y que las demás etapas son, relativamente, muy rápidas, por lo que estarán en equilibrio (físico o químico).

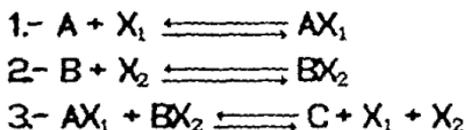
### 3.B.1. Catalizadores

Un catalizador es una sustancia que participa en una reacción modificando la trayectoria de tal forma que la energía de activación requerida para la reacción es menor que la del proceso no catalizado.

La formación de un complejo entre el reactivo y el catalizador es una de las bases más comúnmente aceptadas para explicar la catálisis. Por ejemplo, supóngase que la reacción total



está catalizada por medio de dos centros activos, o puntos catalíticos,  $X_1$  y  $X_2$  que forman complejos con A y B. En forma general, el proceso puede escribirse como.



Nótese que, mientras que  $X_1$  y  $X_2$  se pueden combinar y regenerar varias veces, no se puede decir por ello que su capacidad catalítica o su número permanecen siempre constantes. Por ejemplo, pueden intervenir venenos que eliminan lentamente del sistema a  $X_1$  y/o  $X_2$ , disminuyendo la actividad catalítica.

Una cantidad de catalizador relativamente pequeña puede causar la conversión de una gran cantidad de reactivo. Sin embargo, no significa que la concentración del catalizador no sea importante.

En algunos procesos de fermentación la presencia de microorganismos incrementa la rapidez de la reacción, sin embargo se les considerará como un reactivo y no como un catalizador, ya que estos microorganismos se inactivan irreversiblemente durante la reacción.

## CAPITULO 4

*Cuanto más alto estemos situados,  
más humildes debemos ser.*

Cicerón.

## Capítulo 4

### PARAMETROS CINETICOS DE LA HIDROLISIS DEL BAGAZO

De acuerdo a lo mencionado hasta aquí, en el presente capítulo obtendremos los parámetros cinéticos a partir de datos reportados en la bibliografía, tomando en cuenta las restricciones y las características de dichos procesos. Los parámetros que se obtengan de este análisis servirán para el diseño de los reactores.

Los estudios llevados a nivel de laboratorio, consideran condiciones óptimas de las materias primas requeridas para obtener los mejores resultados de los productos deseados, lo que con frecuencia, y por problemas esencialmente económicos son difíciles de mantener en un proceso industrial, aun así, los valores obtenidos en el laboratorio son válidos para su aplicación industrial, si se hacen las consideraciones adecuadas.

#### 4.1. Consideraciones referentes al proceso de sacarificación.

Debido a que los datos que se reportan en este capítulo, son los obtenidos con las condiciones experimentales óptimas, es necesario hacer algunas consideraciones acerca de ellos y que se justificarán en capítulos subsecuentes.

Refiriéndonos a los rendimientos reportados, se ha hecho una costumbre, en los trabajos de sacarificación, expresar los rendimientos de azúcar obtenido a partir de 100 gramos de material celulósico, en lugar de utilizar los rendimientos estequiométricos.

Esto es conveniente por dos razones; simplifica los cálculos, y el valor se obtiene directamente por el método analítico descrito por Saeman en sus trabajos de Cinética de Sacarificación de la madera.(1)

Los trabajos realizados por Singh, et. al.(13) en cuyos resultados nos basaremos para nuestro propio análisis, reportan los rendimientos de glucosa, furfural, y xilosa en base de g de producto/100g de peso de bagazo de caña seco.

El polisacarido no hidrolizado, se expresa como gramos de azúcar potencialmente obtenible, por cada 100 gr. de material inicial. Esto es, la cantidad de celulosa presente se expresa en términos de azúcar potencialmente reducible, y de esta forma se indica la composición del bagazo.(1)

Al disminuir el tamaño de partícula, la cristalinidad de la celulosa disminuye, los materiales celulósicos se deslignifican más fácilmente y se dispone de más área de contacto, estos factores incrementan la hidrólisis de materiales biomásicos. Sin embargo, cuando se emplean partículas más finas de malla 30, el tamaño de partícula deja de ser un factor determinante en la rapidez de hidrólisis de los materiales biomásicos. (1)

De acuerdo con lo anterior, los datos reportados en la bibliografía según las condiciones de operación seguidas por Singh (partículas de 495  $\mu\text{m}$ ), algunas de las cuales se muestran en la Tablas 4.1, 4.2 y 4.3, hacen innecesarias las consideraciones que se tendrían que tomar en cuenta por efecto de los fenómenos de transporte (difusión), transferencia de masa y de calor.

A nivel industrial es difícil obtener estos tamaños de partícula, ya que la molienda de materiales biomásicos requiere mucha energía, por su propia naturaleza fibrosa, (11) lo que incrementa los costos de producción, por lo tanto se tendrá que trabajar con partículas largas. Aunque la hidrólisis de partículas largas, es un poco más complicada debido a los problemas de difusión, (1) lo que se manifiesta a nivel industrial como una disminución del rendimiento.

Sin embargo, y con base en las consideraciones anteriores se puede decir que los parámetros cinéticos

obtenidos a partir de los datos reportados por Singh, Das y Sharma., siguen siendo válidos ya que las condiciones de operación reportadas, son las óptimas.

#### 4.2. Datos reportados.

Los trabajos previamente realizados por Singh et. al., (11) mostraron que un tamaño de partícula de 417-495  $\mu\text{m}$  y una relación sólido-líquido de 1:15 condujo a los rendimientos máximos de azúcares fermentables, mediante la hidrólisis en dos etapas con ácidos diluidos.

Se utilizaron los ácidos acético y sulfúrico<sup>\*</sup> para hidrolizar la hemicelulosa y celulosa, respectivamente. El ácido acético, se empleó como catalizador para el paso conocido como de prehidrólisis. En el segundo paso, la biomasa residual prehidrolizada obtenida después de remover la hemicelulosa se sometió a otra hidrólisis, esta vez con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  diluido.

Se realizó la prehidrólisis del bagazo con soluciones de ácido acético a diferentes concentraciones (0.5, 0.8 y 1%).

\*NOTA: Las concentraciones de los ácidos utilizados por Singh, et. al., están reportadas en % en peso.

diferentes temperaturas 180, 200, 210 y 220 °C; y diferentes intervalos de tiempo.

El bagazo prehidrolizado con ácido acético, se hidrolizó posteriormente con una solución de  $H_2SO_4$  al 1%, a 180, 200, 210 y 220 °C y diferentes intervalos de tiempo.

En el caso de la hidrólisis del bagazo con  $H_2SO_4$  al 1%, a temperatura elevada (220°C) en un proceso de una sola etapa, la magnitud de la hidrólisis alcanzada fue de 67.22% (azúcares reductores totales), 73.07% (glucosa), y 58.68% (xilosa), mientras que en el proceso de dos etapas, la proporción de hidrólisis fue de 87.94% (azúcares reductores totales), 85.57% (glucosa), y 89.05% (xilosa) respectivamente. (13)

#### 4.2.1. Tablas de resultados.

En las Tablas 4.1, 4.2 y 4.3 se muestran los resultados obtenidos en la experimentación realizada por Singh et al. (13).

La Tabla 4.1 muestra los rendimientos óptimos de xilosa, glucosa y pérdidas en peso de bagazo bajo distintas condiciones de temperatura y concentración de ácido acético.

### TABLA 4.1.

Hidrólisis del bagazo con ácido acético al 0.5, 0.8, y 1.0 % a 180, 200, 210 y 220 °C

Temperatura °C	Concentración Ácido Acético %	Tiempo para que el reactor alcance condiciones isotérmicas min	Tiempo óptimo de hidrólisis min	Rendimientos óptimos (g/g de peso de bagazo seco)			
				Pérdidas en peso	Xilosa	Glucosa	Furfural
180	0.5	4	240	0.145	0.155	--	--
	0.8		210	0.200	0.204	--	--
	1.0		195	0.215	0.230	--	--
200	0.5	6.5	185	0.210	0.220	--	--
	0.8		140	0.245	0.244	--	--
	1.0		125	0.240	0.255	--	--
210	0.5	8.5	140	0.255	0.255	0.0015	--
	0.8		115	0.255	0.255	0.0015	--
	1.0		95	0.260	0.260	0.0040	0.0010
220	0.5	9.5	125	0.290	0.248	0.0010	--
	0.8		95	0.280	0.264	0.0035	0.0015
	1.0		80	0.285	0.258	0.0790	0.0085

FUENTE: (13)

"Integrated Process for Production of Xylose, Furfural, and Glucose..."  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 23, 257-262, 1984

## TABLA 4.2.

### Rendimiento de Furfural

Concentración Acido Acético %	Temperatura °C	Tiempo de reacción min	Rendimiento óptimo de Furfural (g/g de peso de bagazo seco)
0.8	200	210	0.0795
	210	190	0.0860
	220	165	0.0980
1.0	200	185	0.0985
	210	160	0.1050
	220	140	0.1050

## TABLA 4.3.

### Composición del Bagazo

Componentes	Composición en %		
	Original	Libre de extractivos	Después de hidrólisis con ácido acético 0.8% y 220 °C
Celulosa	42.5	45.2	61.35
Hemicelulosa	28.5	30.3	3.86
Lignina	19.0	20.2	28.86
Cenizas	4.0	4.3	5.93
Extractivos	6.0	--	--

FUENTE: (13)

"Integrated Process for Production of Xylose, Furfural, and Glucose..."  
Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 23, 257-262, 1984

Los rendimientos de glucosa y furfural alcanzaron un máximo a 220 °C utilizando ácido acético al 1%, como catalizador. "Las condiciones óptimas de selectividad para un rendimiento máximo de xilosa se encontraron a la temperatura de reacción de 220 °C utilizando ácido acético al 0.8%. Bajo estas condiciones, se observó que la pérdida en peso fue 28%, los rendimientos de xilosa alcanzaron 26.40%, y el contenido de glucosa fue de 0.35%. Después de 95 min. de reacción, bajo estas condiciones se llegó cerca de la recuperación cuantitativa de los azúcares obtenibles a partir de hemicelulosa."(13)

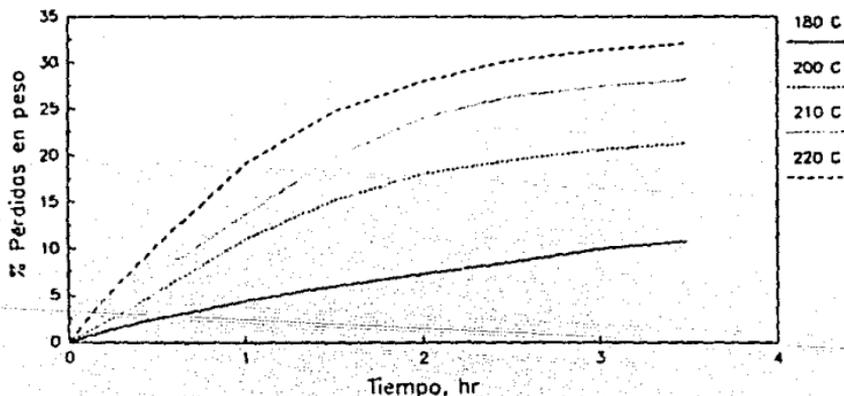
Como se puede observar en la Tabla 4.1, la xilosa formada no mostró descomposición a 180 °C empleando cualquiera de las concentraciones de ácido acético. Se encontró que la degradación de xilosa es mayor al incrementar la temperatura y la concentración de ácido. La Tabla 4.2 muestra la formación de furfural a partir de bagazo, empleando ácido acético como catalizador de la hidrólisis. Los rendimientos de furfural aumentaron con el incremento en la temperatura de reacción y la concentración de ácido acético. La Tabla 4.3 muestra la composición del bagazo antes y después de la hidrólisis con ácido acético al 0.8%. Se puede ver que el porcentaje de celulosa aumenta a 61.35% después de remover la hemicelulosa del bagazo.

#### 4.2.2. Gráficas.

Los resultados obtenidos y reportados en las Tablas antes mencionadas, se muestran gráficamente en las Figuras 4.1 a 4.9. Las Figuras 4.1, 4.3 y 4.6 muestran las pérdidas en peso de bagazo, observado como un resultado de la hidrólisis de ácido acético con respecto al tiempo.

Un incremento por arriba del 25% en las pérdidas en peso significa que la hidrólisis de celulosa es buena. Sin embargo, esto demuestra que aumentando la concentración de ácido acético en la reacción de hidrólisis podría afectar las condiciones de selectividad de la reacción.

FIGURA 4.1.  
Pérdidas totales en peso de bagazo  
conc. ac. acético, 0.5%; relación sól:liq, 1:15

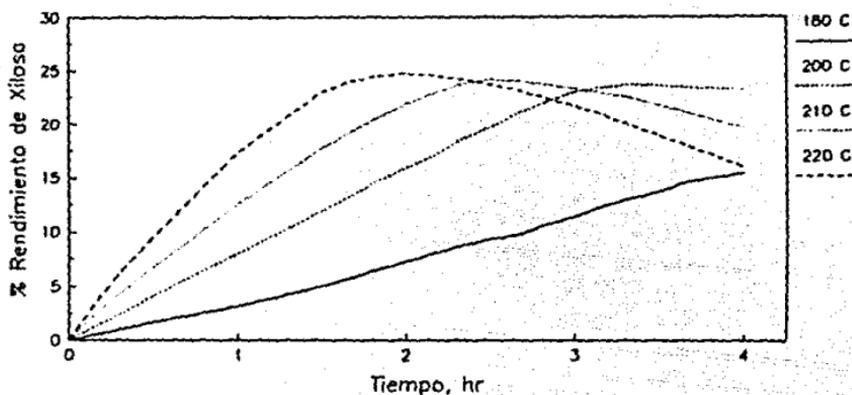


FUENTE: (13)

"Integrated Process for Production of Xylose..."  
Ind. Eng. Ch. Prod. Res. Dev., 23, 257-262, 1984

FIGURA 4.2.

Producción de xilosa a partir de bagazo  
conc. ac. acético, 0.5% ; relación sól:liq, 1:15

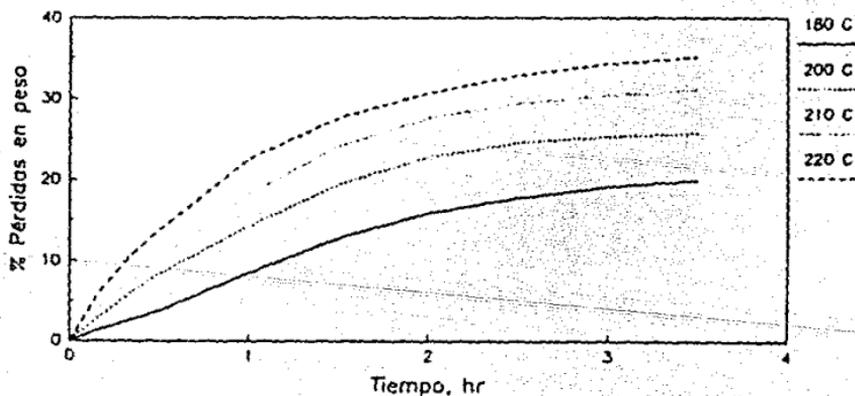


FUENTE: (13)

"Integrated Process for Production of Xylose..."  
Ind. Eng. Ch. Prod. Res. Dev., 23, 257-262, 1984

FIGURA 4.3.

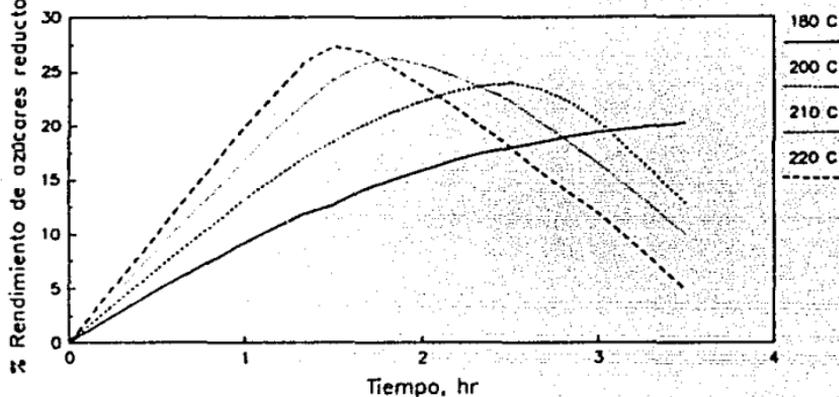
Pérdidas totales en peso de bagazo  
conc. ac. acético, 0.8% ; relación sól:liq, 1:15



FUENTE: (13)

"Integrated Process for Production of Xylose..."  
Ind. Eng. Ch. Prod. Res. Dev., 23, 257-262, 1984

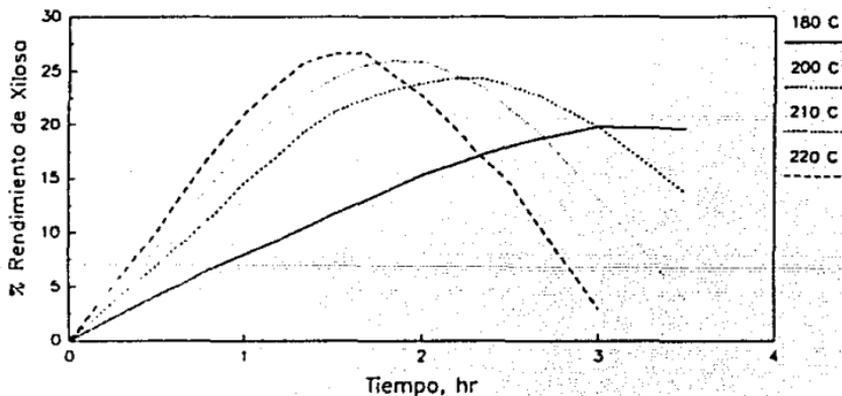
**FIGURA 4.4.**  
**Producción de azúcares reductores**  
 conc. ac. acético, 0.8% ; relación sól:lq, 1:15



FUENTE: (13)

"Integrated Process for Production of Xylose..."  
 Ind. Eng. Ch. Prod. Res. Dev., 23, 257-262, 1984

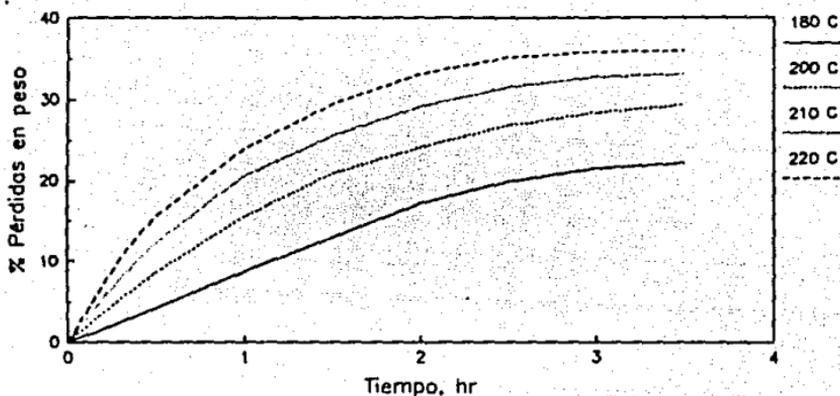
**FIGURA 4.5.**  
**Producción de xilosa a partir de bagazo**  
 conc. ac. acético, 0.8% ; relación sól:lq, 1:15



FUENTE: (13)

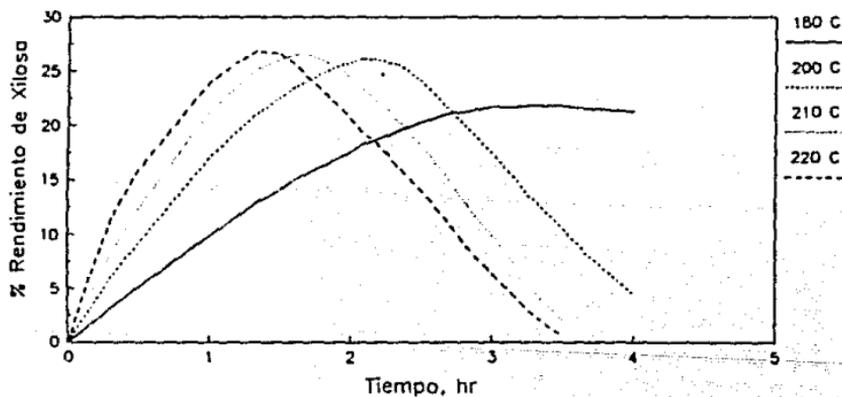
"Integrated Process for Production of Xylose..."  
 Ind. Eng. Ch. Prod. Res. Dev., 23, 257-262, 1984

**FIGURA 4.6.**  
**Pérdidas totales en peso de bagazo**  
**conc. ac. acético, 1.0% ; relación sól:liq, 1:15**



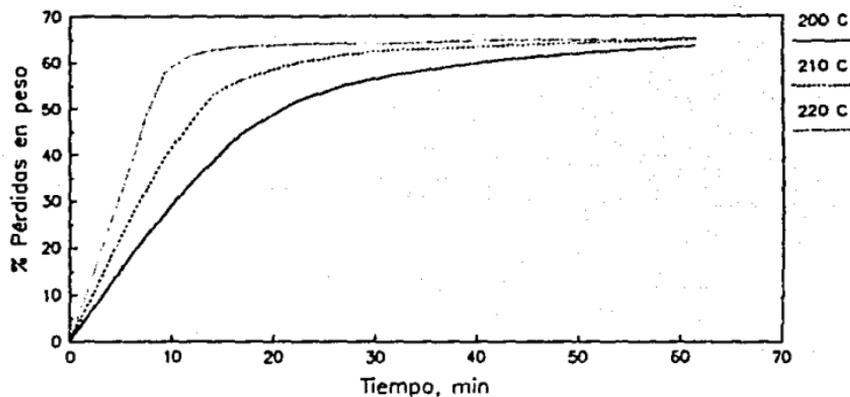
FUENTE: (13)  
 "Integrated Process for Production of Xylose..."  
 Ind. Eng. Ch. Prod. Res. Dev., 23, 257-262, 1984

**FIGURA 4.7.**  
**Producción de xilosa a partir de bagazo**  
**conc. ac. acético, 1.0% ; relación sól:liq, 1:15**



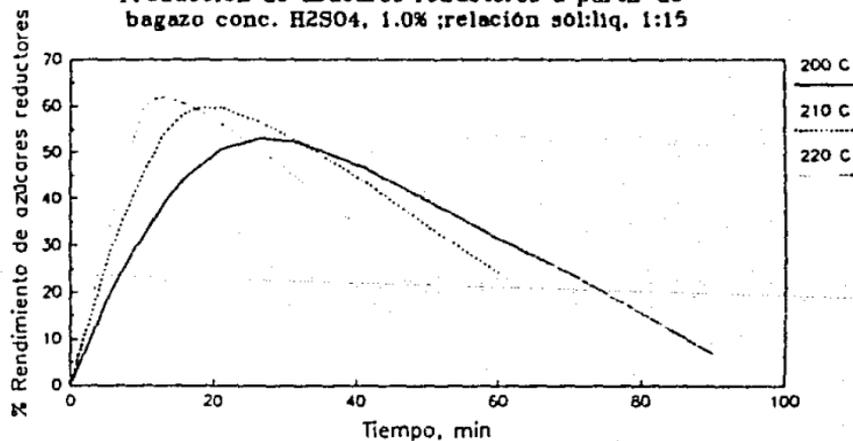
FUENTE: (13)  
 "Integrated Process for Production of Xylose..."  
 Ind. Eng. Ch. Prod. Res. Dev., 23, 257-262, 1984

**FIGURA 4.8.**  
**Pérdidas totales en peso de bagazo**  
**conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.0 % ; relación sól:lq, 1:15**



FUENTE: (13)  
 "Integrated Process for Production of Xylose..."  
 Ind. Eng. Ch. Prod. Res. Dev., 23, 257-262, 1984

**FIGURA 4.9.**  
**Producción de azúcares reductores a partir de**  
**bagazo conc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.0% ; relación sól:lq, 1:15**



FUENTE: (13)  
 "Integrated Process for Production of Xylose..."  
 Ind. Eng. Ch. Prod. Res. Dev., 23, 257-262, 1984

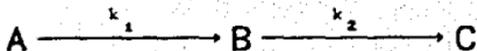
Ya que el propósito es hidrolizar selectivamente la hemicelulosa, se determinó la concentración de xilosa a diferentes tiempos y a diferentes concentraciones de ácido acético. Los resultados se muestran en las Figuras 4.2, 4.4, 4.5 y 4.7.

La Figura 4.8 muestra las pérdidas en peso, que se observaron como resultado de la hidrólisis con  $H_2SO_4$  al 1% a 180, 200, 210 y 220 °C.

Las máximas pérdidas en peso se observaron a 220 °C después de 15 min. Las pérdidas en peso fueron constantes después de este tiempo a 220 °C. En el lapso de 1 hora se observa casi la misma pérdida en peso (62.5%) a todas las temperaturas de trabajo. Los rendimientos de azúcares reductores (glucosa) aumentaron a un máximo (61.3%) a 220 °C después de 10.5 min.

#### 4.3 Ecuación de rapidez para reacciones consecutivas de 1<sup>er</sup> orden

Las reacciones consecutivas que obedecen a una cinética de primer orden puede representarse como:



Para la primera reacción tenemos

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_1[A] \quad (4.1)$$

Integrando obtenemos

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t} \quad (4.2)$$

Para la especie B

$$\begin{aligned} \frac{d[B]}{dt} &= k_1[A] - k_2[B] \\ &= k_1[A_0] e^{-k_1 t} - k_2[B] \end{aligned} \quad (4.3)$$

La solución de esta ecuación es:

$$[B] = [B_0] e^{-k_2 t} + \frac{k_1 [A_0]}{k_2 - k_1} \left( e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t} \right) \quad (4.4)$$

Para llegar a la relación funcional  $C = f(t)$  se procede de manera similar; el resultado es:

$$[C] = \left[ 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} (k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t}) \right] [A_0] \quad (4.5)$$

La forma de la curva de la ecuación para B depende de los valores relativos de las concentraciones iniciales de las especies A y B.

El tiempo correspondiente a la máxima concentración de la especie B se encuentra obteniendo el máximo de la ecuación (4.4). El resultado es:

$$t_{\max} = \frac{1}{k_2 - k_1} \ln \left[ \frac{k_2}{k_1} \left( 1 + \frac{[B_0]}{[A_0]} - \frac{k_2 [B]}{k_1 [A]} \right) \right] \quad (4.6)$$

Se utilizará una técnica de estimación rápida y un método preciso para manejar sistemas como los descritos aquí. La aproximación esta basada en la ecuación (4.6) y hace uso del hecho que el tiempo al cual se alcanza la máxima concentración del intermediario B, es función sólo de las dos constantes de velocidad ( $k_1$  y  $k_2$ ) y las concentraciones iniciales ( $[A_0]$  y  $[B_0]$ ). Para el caso donde B no está presente al inicio de la reacción, las ecuaciones (4.6 y 4.4) se simplifican como:

$$k_1 t_{\max} = \frac{1}{K-1} \ln K \quad (4.7)$$

$$(Z_{B_{\max}}) = \frac{B_{\max}}{[A_0]} = \frac{1}{K-1} ( e^{-k_1 t_{\max}} - e^{-k_2 t_{\max}} ) \quad (4.8)$$

donde

$Z_{B_{\max}}$  es la concentración relativa máxima  $B_{\max}/A_0$ .

$$K = \frac{k_2}{k_1} \quad (4.9)$$

Con la combinación de estas relaciones y de posteriores manipulaciones algebraicas obtenemos

$$(Z_{B_{\max}}) = \frac{B_{\max}}{[A_0]} = K^{\frac{K}{1-K}} \quad (4.10)$$

#### 4.4. Parámetros cinéticos obtenidos

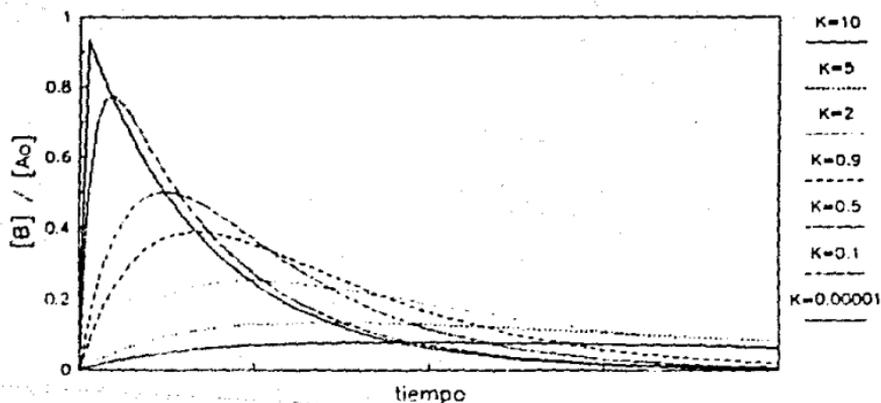
En la Fig. 4.10 esta representada la ecuación 4.8, en la que se aprecia el efecto de la relación  $k_2/k_1$  (ecuación 4.9). A menor valor de  $K$  la curva de la función se vuelve más pronunciada y aumenta el máximo.

Si el valor de  $t_{\max}$  se determina con suficiente precisión, las ecuaciones (4.10) y (4.7) se pueden emplear

**TABLA 4.4.**  
**Valores de K y  $K^*(K/1-K)$**   
**Influencia de K sobre ZBmax**

K	$K^*(K/1-K)$
0.0	1
0.1	0.77
0.2	0.66
0.3	0.59
0.4	0.54
0.5	0.5
0.6	0.46
0.7	0.43
0.8	0.4
0.9	0.38
1.0	INDET.
2.0	0.25
3.0	0.19
4.0	0.16
5.0	0.13
6.0	0.11
7.0	0.1
8.0	0.09
9.0	0.08
10.0	0.07

**FIGURA 4.10.**  
**INFLUENCIA DE K SOBRE ZBmax**



para calcular  $K$  y  $k_1$  respectivamente. Para que se obtengan mejores resultados de esta aproximación, es necesario que se determine con exactitud la concentración máxima de la especie intermedia  $B$  y el tiempo en el que alcanza ese valor máximo.

Los datos reportados en la tabla (4.3) permiten conocer la composición del bagazo. La densidad relativa del bagazo es de 0.07 g/ml (40), la relación sólido: líquido es de 1:15, con estos datos se calcula la concentración inicial de Hemicelulosa y Celulosa ( $[A_0]$ ); y a partir de los rendimientos reportados en la tabla (4.1) es posible calcular el valor  $[B]_{\max}$  y por lo tanto el valor de  $Z_{B\max}$ , para cada una de las condiciones que reportaron Singh, et. al.

Mediante iteraciones sucesivas se obtienen los valores para  $K$ , los que se utilizarán posteriormente para obtener  $k_1$  y  $k_2$ , estos resultados se muestran en la Tabla 4.5, para las dos etapas de hidrólisis.

Una vez calculados los valores de  $K$  para diferentes temperaturas y concentraciones, es posible evaluar la energía de activación ( $E_a$ ) y el factor de frecuencia ( $A$ ) para una concentración dada, mediante la ecuación de Arrhenius en su forma lineal:

# TABLA 4.5.

VALORES DE K, k1 y k2 PARA LAS DIFERENTES CONCENTRACIONES Y TEMPERATURAS EMPLEADAS

Acido	Concentración %	Temperatura °C	(B)máx ----- [Ao]	tiempo min	K	K/(1-K) K	k1 min-1	k2 min-1
A C I D O  A C E T I C O	0.5	180	0.511228	240	0.4717	0.511228	5.9261E-03	2.7956E-03
		200	0.725614	185	0.1405	0.725614	1.2344E-02	1.7337E-03
		210	0.841052	140	0.0570	0.841052	2.1702E-02	1.2364E-03
		220	0.817964	125	0.0704	0.817964	2.2837E-02	1.6075E-03
	0.8	180	0.672842	210	0.1952	0.672842	9.6667E-03	1.8869E-03
		200	0.804771	140	0.0787	0.804771	1.9707E-02	1.5514E-03
		210	0.841052	115	0.0570	0.841052	2.6420E-02	1.5052E-03
		220	0.870736	95	0.0418	0.870736	3.4885E-02	1.4570E-03
	1.0	180	0.758596	195	0.1121	0.758595	1.2639E-02	1.4169E-03
		200	0.841052	125	0.0570	0.841052	2.4306E-02	1.3848E-03
		210	0.857543	95	0.0483	0.857543	3.3526E-02	1.6177E-03
		220	0.850947	80	0.0517	0.850947	3.9057E-02	2.0176E-03
H2SO4	1.0	220	0.995294	10.5	0.0006	0.995294	7.0066E-01	4.4926E-04

## TABLA 4.6

ENERGIAS DE ACTIVACION ( $E_a$ ) y FACTORES DE FRECUENCIA (A) ENCONTRADOS A PARTIR  
DE LOS VALORES DE  $k_1$  OBTENIDOS EN LA TABLA 4.5

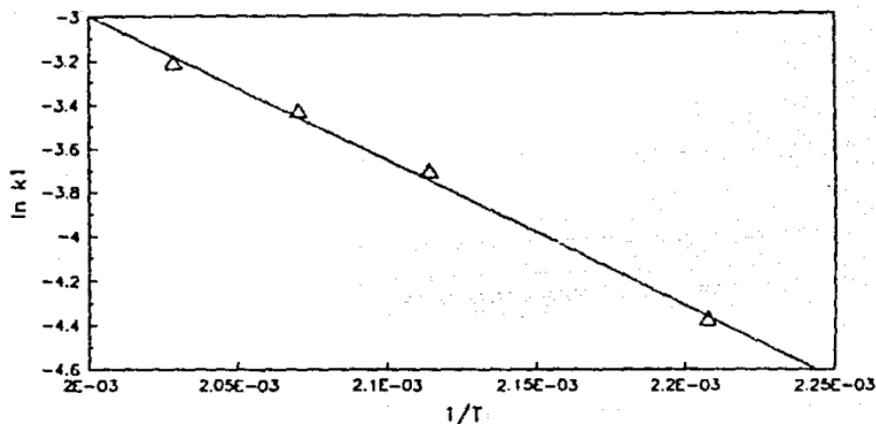
Temperatura °K	Conc. % Ac. Acético	$k_1$	$\ln \text{Conc.}$	$\ln k_1$	$\ln k_c$	n	$1/T$ * $10^{-3}$	$\ln A$	$E_a$ ----- R	A	$E_a$ cal/mol
453	0.5	5.9261E-03	-0.6931	-5.1284							
	0.8	9.6667E-03	-0.2231	-4.6391	-4.38149	1.085	2.2075				
	1	1.2639E-02	0.0000	-4.3710							
473	0.5	1.2344E-02	-0.6931	-4.3946							
	0.8	1.9707E-02	-0.2231	-3.9268	-3.71340	0.980	2.1142				
	1	2.4306E-02	0.0000	-3.7170				10.1503	-6573.411	25600.342	13061.368
483	0.5	2.1702E-02	-0.6931	-3.8304							
	0.8	2.6420E-02	-0.2231	-3.6336	-3.43801	0.595	2.0704				
	1	3.3526E-02	0.0000	-3.3954							
493	0.5	2.2837E-02	-0.6931	-3.7794							
	0.8	3.4885E-02	-0.2231	-3.3557	-3.21679	0.794	2.0284				
	1	3.9057E-02	0.0000	-3.2427							

## TABLA 4.7

ENERGIAS DE ACTIVACION (Ea) y FACTORES DE FRECUENCIA (A) ENCONTRADOS A PARTIR  
DE LOS VALORES DE k2 OBTENIDOS EN LA TABLA 4.5

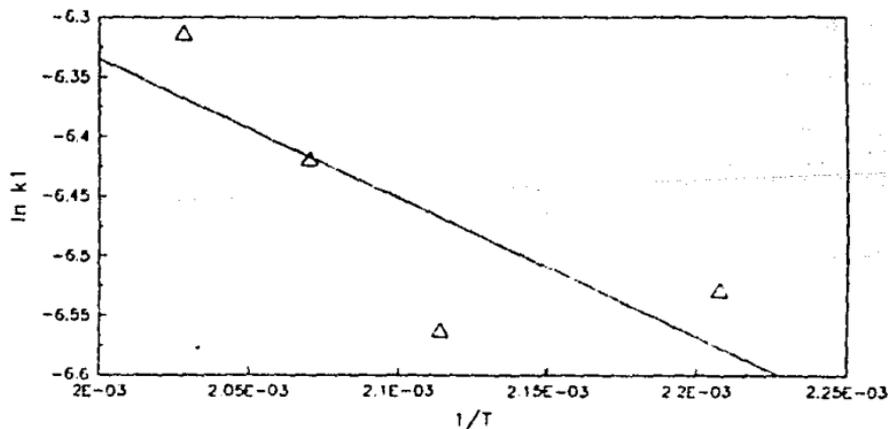
Temperatura °K	Conc. % Ac. Acetico	k2	ln Conc.	ln k2	ln kc	n	1/T *10 <sup>3</sup>	ln A	Ea ----- R	A	Ea cal/mol
453	0.5	2.7956E-03	-0.6931	-5.8797							
	0.8	1.6869E-03	-0.2231	-6.2728	-6.5299	-0.958	2.2075				
	1	1.4169E-03	0.0000	-6.5593							
473	0.5	1.7337E-03	-0.6931	-6.3575							
	0.8	1.5514E-03	-0.2231	-6.4686	-6.5643	-0.311	2.1142				
	1	1.3848E-03	0.0000	-6.5822							
483	0.5	1.2364E-03	-0.6931	-6.6956							
	0.8	1.5052E-03	-0.2231	-6.4988	-6.4204	0.393	2.0704				
	1	1.6177E-03	0.0000	-6.4267							
493	0.5	1.6075E-03	-0.6931	-6.4331							
	0.8	1.4570E-03	-0.2231	-6.5314	-6.3153	0.245	2.0284				
	1	2.0176E-03	0.0000	-6.2058							
								-4.004	-1165.625	1.82E-02	2316.097

FIGURA 4.11.  
 Gráfica de  $\ln k_1$  vs  $1/T$   
 Para la hidrólisis de la Hemicelulosa



T es la temperatura absoluta en grados Kelvin.  
 $k_1$  en minutos<sup>-1</sup>.

FIGURA 4.12.  
 Gráfica de  $\ln k_2$  vs  $1/T$   
 Para la hidrólisis de la Hemicelulosa



T es la temperatura absoluta en grados Kelvin.  
 $k_2$  en minutos<sup>-1</sup>.

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (4.11)$$

Los resultados se muestran en las Tablas 4.6 y 4.7, y las gráficas en las Figs. 4.11 y 4.12 respectivamente.

#### 4.4.1. Algoritmo de cálculo para la obtención de $K$ , $k_1$ y $k_2$ .

A continuación se muestra, con un ejemplo como se obtienen  $K$ ,  $k_1$  y  $k_2$ .

El valor de  $[A_0]$  se calcula de la siguiente manera:

1 g de bagazo

15 g de solución acuosa de ác. acético al 0.8 %

En la solución acuosa se considera para fines prácticos la densidad del agua  $\rho_{H_2O} = 1$  g/ml y la del bagazo

$\rho_{bag} = 0.07$  g/ml.

Para cada gramo inicial de bagazo se tiene:

Para la Hemicelulosa.

$$\rho = \frac{m}{V} \quad \therefore \quad V = \frac{m}{\rho}$$

$$V_{\text{MEZCLA}} = V_M = V_{\text{H}_2\text{O}} + V_{\text{bag}}$$

$$V_{\text{H}_2\text{O}} = 15 \text{ ml}$$

$$V_{\text{bag}} = 1 \text{ g} / 0.07 \text{ g/ml} = 14.285 \text{ ml}$$

$$V_M = 29.285 \text{ ml}$$

En cada gramo de bagazo inicial, según la tabla 4.3. se tienen 0.3032 g de hemicelulosa por lo que el valor de [A<sub>0</sub>] para la hemicelulosa es:

$$[A_0] = 0.3032 \text{ g} / 29.285 \text{ ml} = 0.01035 \text{ g/ml}$$

Para la Celulosa.

El cálculo de [A<sub>0</sub>] para la celulosa es similar.

1 g de bagazo

15 g de solución acuosa de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> al 1.0 %

$$V_{H_2O} = 15 \text{ ml}$$

$$V_{\text{bag}} = 14.285 \text{ ml} \cdot 0.736 = 10.514 \text{ ml}$$

$$V_M = 25.514 \text{ ml}$$

$$[A_0] = 0.4521 \text{ g} / 25.514 \text{ ml} = 0.01772 \text{ g/ml}$$

El cálculo de  $Z_{B_{\max}}$  se obtiene de la siguiente manera:

Para Hemicelulosa.

Debido a que se considera  $\rho$  constante, el volumen permanece constante, por lo que:

$$[B]_{\max} = 0.155 \text{ g} / 29.285 \text{ ml} = 5.293 \cdot 10^{-3} \text{ g/ml}$$

$$\therefore Z_{B_{\max}} = [B]_{\max} / [A_0] = 0.5114$$

Los demás valores de  $[B]_{\max} / [A_0]$  se reportan en la Tabla 4.5

Para Celulosa.

$$[B]_{\max} = 0.45 \text{ g} / 25.514 \text{ ml} = 1.764 \cdot 10^{-2} \text{ g/ml}$$

$$\therefore Z_{B_{\max}} = [B]_{\max} / [A_0] = 0.995$$

El valor de K se puede obtener por prueba y error, dando incrementos pequeños en la vecindad del punto de

solución, una manera sencilla de resolverlo es usando una hoja electrónica de cálculo.

A 180 °C y en ácido acético al 0.5%, el valor de  $Z_{Bmax}$  es 0.5112 a un tiempo de 240 min.

Suponiendo  $K = 0.4717$

sustituyendolo en la ecuación (4.10)

$$K^{K/(1-K)} = 0.4717 \quad (0.4717/(1-0.4717))$$

$$K^{K/(1-K)} = 0.4717 \quad (0.899)$$

$$K^{K/(1-K)} = 0.5112 = Z_{Bmax} \quad (\text{calculado})$$

comparando este valor calculado contra el obtenido experimentalmente ( $Z_{Bmax} = 0.5112$ ) se acepta el valor de  $K$  como el correcto para esta corrida.

$$\therefore K \approx 0.4717$$

Despejando  $k_1$  de la ecuación (4.7) se obtiene:

$$k_1 = \left( \frac{1}{K-1} \ln K \right) / t_{max}$$

si  $t_{max} = 240$  min.

al sustituir valores se obtiene que:

$$k_1 = \left( \frac{1}{0.4717 - 1} \ln (0.4717) \right) / 240 \text{ min}$$

$$k_1 = 1.422 / 240 \text{ min}$$

$$k_1 = 5.9261 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

al despejar  $k_2$  de la ecuación (4.9) se tiene:

$$k_2 = K k_1$$

y al sustituir valores:

$$k_2 = 0.4717 ( 5.9261 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} )$$

$$k_2 = 2.7956 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

de esta manera se obtienen los datos reportados en la Tabla 4.5. Los resultados de las Tablas 4.6 y 4.7 se obtienen al realizar las operaciones indicadas y efectuar una regresión lineal de los datos que se tienen. Con los datos reportados en el presente capítulo se ha obtenido la información necesaria para aplicarla en el dimensionamiento de los reactores, lo que se efectuara en los siguientes capítulos.

## CAPITULO 5

*Muchas veces me he arrepentido de  
haber hablado; de haber callado,  
nunca.*

*Menandro.*

## Capítulo 5

### SELECCION DEL PROCESO Y ANALISIS DE REACTORES

En este capítulo se hará una breve descripción del proceso seleccionado, y de algunas características de los reactores.

Los procesos mencionados con anterioridad no son tecnológica o económicamente eficientes por sí solos, por lo que se deben aprovechar la selectividad y los altos rendimientos de un proceso en dos etapas, y combinarlo con el bajo consumo de ácido, que se emplea en la hidrólisis con ácido diluido, lo que además nos da la ventaja de que no hay necesidad de recuperar dicho ácido.

Se ha seleccionado y se tomarán como referencia los trabajos realizados por Singh, Das y Sharma (11, 12, 13), donde proponen un proceso de hidrólisis en dos etapas empleando ácido acético y sulfúrico diluidos, los cuales

producen xilosa y glucosa -- en la primera y segunda etapa respectivamente -- con rendimientos superiores al 80% en un corto lapso de tiempo.

El proceso que Singh et al. proponen, es un proceso intermitente de dos etapas, siendo la primera de prehidrólisis. El reactor se carga con bagazo y ácido acético de concentración 0.8% en una relación sólido:líquido 1:15 después de lo cual el bagazo se filtra, se lava y se seca para procesarlo en la segunda etapa, en la que el reactor se vuelve a cargar, esta vez con el bagazo prehidrolizado y  $H_2SO_4$  al 1% con una relación sólido:líquido de 1:15.

En el presente trabajo se pretenden hacer las modificaciones necesarias para diseñar un proceso que se realice en forma continua y sea factible de industrializar. Por ahora sólo describiremos el proceso y diagrama de bloques empleados por Singh, et. al.

### 5.1 Descripción del proceso y esquema de bloques.

El bagazo se mezcla con el ácido acético de concentración 0.8% en una relación sólido:líquido 1:15. esta mezcla se envía al reactor, en el que permanecerá bajo las siguientes condiciones:

tiempo de residencia	95 minutos
temperatura	220 °C

en este reactor se hidróliza la hemicelulosa, y corresponde a la primera etapa. Se obtiene xilosa principalmente y una mínima cantidad de glucosa.

La mezcla de reacción pasa a una etapa de filtración donde se separan los sólidos del fluido. El filtrado obtenido puede emplearse para la producción de furfural, esto se logra si se continúa la reacción durante 70 minutos, bajo las mismas condiciones de operación de la etapa anterior.

El residuo sólido se mezcla con ácido sulfúrico al 1.0% con una relación sólido:líquido 1:15, se envían al segundo reactor el que debe operar a las siguientes condiciones:

tiempo de residencia	10.5 minutos
temperatura	220 °C

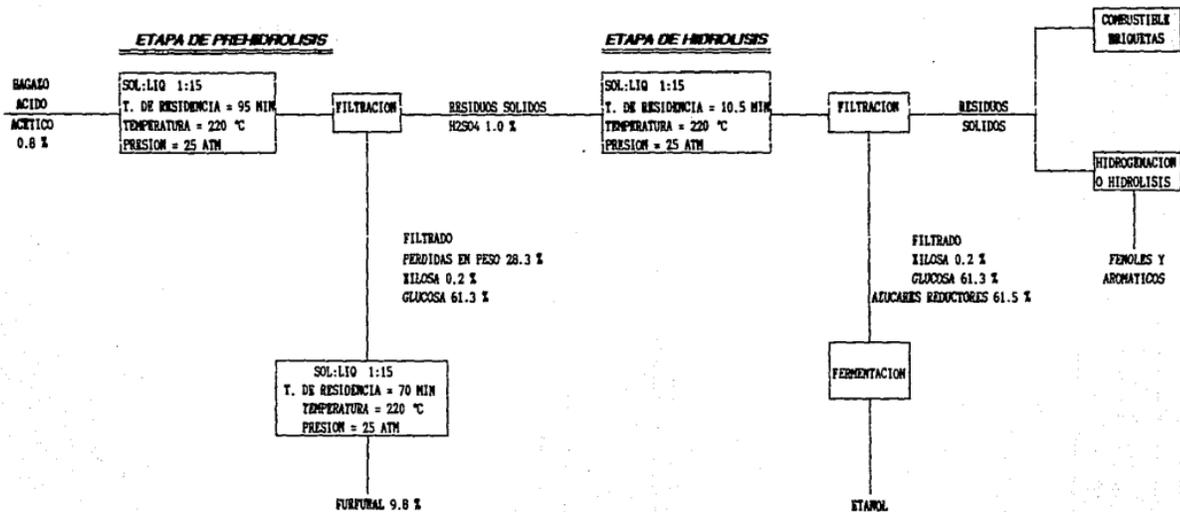
en las que se llevará a cabo la hidrólisis de la celulosa (segunda etapa del proceso).

Posteriormente se requiere una nueva etapa de filtración para separar los azúcares obtenidos (principalmente glucosa), de los sólidos ricos en lignina. El filtrado obtenido es susceptible de una fermentación posterior, para la obtención de etanol u otros productos de mayor valor agregado, y los

sólidos obtenidos también pueden procesarse para obtener fenol, compuestos aromáticos o bien para hacer briquetas y emplearse como combustible.

El siguiente esquema de bloques (FIG. 5.1) nos muestra lo anteriormente mencionado.

**FIGURA 5.1.**  
**DIAGRAMA DE BLOQUES**



FUENTE: (13)  
 "Integrated Process for Production of Xylose"  
 Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 23, 257-262, 1984

## 5.2. Reactores.

Los reactores son equipos de proceso donde se llevan a cabo las reacciones químicas de transformación. Se pueden clasificar desde diferentes puntos de vista: de acuerdo a sus fases, en relación a su geometría y de acuerdo con su tipo de operación.

De acuerdo a sus fases se clasifican en:

- Homogéneos.
- Heterogéneos.

En relación a su geometría se clasifican como:

- Tanque agitado.
- Tubulares.

y de acuerdo a su tipo de operación en:

- Continuos o régimen permanente.
- Intermitentes, "Batch" o por lotes.
- Semicontínuos: Con entrada y/o salida  
Régimen no permanente  
 $\therefore$  Acumulación  $\neq 0$

### 5.2.1. Descripción de reactores.

#### a) Reactores Homogéneos y Heterogéneos.

Esta clasificación tiene importancia porque afecta al número y las etapas de transferencia de masa y energía que deben incluirse en el problema de diseño.

Los reactores homogéneos son aquellos en los que tanto los reactivos como los productos se encuentran en la misma fase, por lo que se eliminan los problemas que presentan las resistencias a la transferencia de masa.

Los reactores heterogéneos en su mayoría son catalíticos donde tanto los reactivos como los productos están en fase fluida y el catalizador es un sólido por lo que las etapas de transferencia de masa y energía adquieren gran importancia.

#### b) Reactores de tanque agitado y tubulares.

La clasificación de acuerdo a su geometría toma en cuenta la velocidad de flujo, la fase en la que se lleva a cabo la reacción, condiciones de operación, etc.

Los reactores de tanque con agitación son recipientes en los que existe uniformidad de propiedades, es decir tienen un buen mezclado y las propiedades de la mezcla reaccionante son las mismas en cualquier lugar del reactor.

Los reactores de flujo tapón o ideales de flujo tubular, presentan la característica de que no existe mezclado en la dirección del flujo. En este caso, la masa reaccionante consiste de elementos de flujo que son independientes entre sí, teniendo cada uno diferente composición, temperatura, etc., a lo largo del reactor.

### c) Reactores de acuerdo a su tipo de operación.

Los reactores por lotes o intermitentes se caracterizan por la variación en el grado de reacción y en las propiedades de la mezcla reaccionante con el transcurso del tiempo.

En los reactores de flujo continuo el grado de verificación de la reacción puede cambiar con respecto a la posición en el reactor, pero no en función del tiempo.

### 5.2.2. Características que se deben tomar en cuenta para diseñar un reactor químico.

Las primeras decisiones que se deben tomar en el diseño se refieren a la selección del tipo de reactor y el método de operación. Existen algunas relaciones generales entre la

naturaleza física de la mezcla reaccionante y el tipo de reactor que se utiliza en la práctica. Los requerimientos de transferencia de calor pueden afectar tanto a la forma como al tipo de reactor. Algunas veces es aconsejable usar un reactor homogéneo de tipo tanque, pero la presión de operación es tan alta que no es factible en la práctica construir recipientes de diámetro muy grande. Se debe tomar en cuenta tanto la naturaleza de los reactantes como la de los productos, condiciones de operación, características de los equipos, etc.

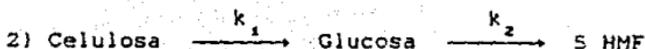
El siguiente paso para el diseño de un reactor consiste en evaluar el funcionamiento del reactor, esto es, su tamaño; las composiciones dentro del reactor, de las corrientes de alimentación y de salida, así como sus velocidades de flujo (o bien la carga inicial para un reactor por lotes) y las condiciones de operación requeridas (temperatura y presión). Todos estos suelen ser datos disponibles de la experimentación en laboratorio y algunas veces de planta piloto. Esta información, junto con la productividad requerida para el producto deseado, constituyen las condiciones de diseño.

Para seleccionar el reactor se debe tomar en cuenta las utilidades financieras, grado de seguridad y factores ambientales.

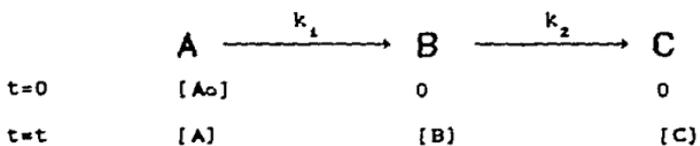
### 5.3. Análisis del Reactor Tubular.

Se eligió evaluar reactores de flujo tapón ya que se sabe que cuando la conversión es igual o mayor de 70%, el volumen que se requiere para un reactor de tanque con agitación es más del doble que para uno de flujo tubular. Además la selectividad también puede ser diferente para los reactores de tanque con agitación y de flujo tubular. Se ha demostrado (39) que, dependiendo de la cinética y de la naturaleza de las reacciones múltiples, la selectividad obtenida en un reactor de tanque con agitación, puede ser inferior, igual o superior a la de un reactor de flujo tubular. Para una reacción consecutiva de primer orden la selectividad es mayor a cualquier conversión en un reactor de flujo tubular que en uno de tanque con agitación (20).

Las reacciones analizadas que se llevan a cabo en cada uno de los reactores son:



Esquemáticamente se pueden representar ambas reacciones como:



donde:

$[\text{A}_0]$  es la concentración inicial de A

$$[\text{A}] = [\text{A}_0] - [\text{A}_0] X_A$$

$$\frac{[\text{A}]}{[\text{A}_0]} = 1 - X_A \quad (5.1)$$

$$[\text{B}] = [\text{A}_0] X_A - [\text{A}_0] X_B$$

$$\frac{[\text{B}]}{[\text{A}_0]} = X_A - X_B \quad (5.2)$$

$$[\text{C}] = [\text{A}_0] X_B$$

$$\frac{[\text{C}]}{[\text{A}_0]} = X_B \quad (5.3)$$

donde:

$X_A$  es la conversión de A

$X_B$  es la conversión de B

y definimos a  $X_A$  como:

$$X_A = \frac{[A_0] - [A]}{[A_0]} \quad (5.4)$$

$X_A$  es adimensional y esta acotado entre 0 y 1

Las ecuaciones de velocidad quedan definidas en función de:

a) La concentración.

$$r_A = - \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A] \quad (5.5)$$

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A] - k_2 [B] \quad (5.6)$$

$$r_C = \frac{d[C]}{dt} = k_2 [B] \quad (5.7)$$

b) La conversión.

$$r_A = - \frac{d[A]}{dt} = k_1 [A_0] (1 - X_A) \quad (5.8)$$

$$r_B = \frac{d[B]}{dt} = k_1 [A_0] (1 - X_A) - k_2 [A_0] (X_A - X_B) \quad (5.9)$$

$$r_C = \frac{d[C]}{dt} = k_2 [A_0] (X_A - X_B) \quad (5.10)$$

Integrando las ecuaciones (5.5), (5.6) y (5.7), obtenemos:

$$[A] = [A_0] e^{-k_1 t}$$

$$\frac{[A]}{[A_0]} = e^{-k_1 t} \quad (5.11)$$

$$[B] = \frac{k_1}{k_2 - k_1} [A_0] (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t})$$

$$\frac{[B]}{[A_0]} = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.12)$$

$$[C] = \left[ 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left( k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right] [A_0]$$

$$\frac{[C]}{[A_0]} = \left[ 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left( k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \right] \quad (5.13)$$

Combinando las ecuaciones (5.1) y (5.11); (5.2) y (5.12); (5.3) y (5.13) obtenemos las siguientes relaciones:

$$1 - X_A = e^{-k_1 t} \quad (5.14)$$

$$X_A - X_B = \frac{k_1}{k_2 - k_1} (e^{-k_1 t} - e^{-k_2 t}) \quad (5.15)$$

$$X_B = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left( k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right) \quad (5.16)$$

Despejando  $X_A$  de la ecuación (5.14)

$$X_A = 1 - e^{-k_1 t} \quad (5.17)$$

y de la ecuación (5.16) conocemos que  $X_B$  es:

$$X_B = 1 - \frac{1}{k_2 - k_1} \left[ k_2 e^{-k_1 t} - k_1 e^{-k_2 t} \right]$$

A partir de estas ecuaciones y conociendo los valores de  $k_1$  y  $k_2$  para cada una de las dos reacciones hemos obtenido los valores que se reportan en las Tablas 5.1. y 5.2. para Hemicelulosa y Celulosa respectivamente, las gráficas de concentración relativa y velocidad contra tiempo correspondientes a cada una de estas tablas se muestran en las Figs. 5.2., 5.3., 5.4. y 5.5.

### 5.3.1. Balance de Materia.

El principio de conservación para cualquier reactor exige que la masa de la especie  $i$  en un elemento de volumen del reactor  $\Delta V$ , obedezca el siguiente enunciado:

### TABLA 5.1.

VALORES DE CONCENTRACION RELATIVA Y VELOCIDAD DE REACCION DE HEMICELULOSA  
EN FUNCION DEL TIEMPO

t	[A]/[Ao]	[B]/[Ao]	[C]/[Ao]	Xa	Xb	ra	rb	rc
0	1.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	3.6116E-04	3.6116E-04	0.0000E+00
9.5	7.1791E-01	2.8094E-01	2.0502E-03	2.8209E-01	2.0502E-03	2.5928E-04	2.5506E-04	4.2242E-06
19	5.1540E-01	4.7723E-01	7.3715E-03	4.8460E-01	7.3715E-03	1.8614E-04	1.7894E-04	7.1987E-06
28.5	3.7001E-01	6.1500E-01	1.4988E-02	6.2999E-01	1.4988E-02	1.3363E-04	1.2436E-04	9.2769E-06
38	2.6563E-01	7.1017E-01	2.4201E-02	7.3437E-01	2.4201E-02	9.5937E-05	8.5225E-05	1.0712E-05
47.5	1.9070E-01	7.7479E-01	3.4508E-02	8.0930E-01	3.4508E-02	6.8874E-05	5.7187E-05	1.1687E-05
57	1.3691E-01	8.1754E-01	4.5549E-02	8.6309E-01	4.5549E-02	4.9446E-05	3.7114E-05	1.2332E-05
66.5	9.8287E-02	8.4464E-01	5.7068E-02	9.0171E-01	5.7068E-02	3.5498E-05	2.2757E-05	1.2741E-05
76	7.0561E-02	8.6056E-01	6.8860E-02	9.2944E-01	6.8860E-02	2.5484E-05	1.2503E-05	1.2901E-05
85.5	5.0657E-02	8.6849E-01	8.0854E-02	9.4934E-01	8.0854E-02	1.8295E-05	5.1948E-06	1.3101E-05
95	3.6367E-02	8.7074E-01	9.2897E-02	9.6363E-01	9.2897E-02	1.3134E-05	-1.3784E-20	1.3134E-05
100	3.0546E-02	8.7022E-01	9.9239E-02	9.6945E-01	9.9239E-02	1.1032E-05	-2.0944E-06	1.3127E-05
200	9.3307E-04	7.7881E-01	2.2026E-01	9.9907E-01	2.2026E-01	3.3699E-07	-1.1411E-05	1.1748E-05
300	2.8502E-05	6.7403E-01	3.2594E-01	9.9997E-01	3.2594E-01	1.0294E-08	-1.0157E-05	1.0167E-05
400	8.7062E-07	5.8266E-01	4.1733E-01	1.0000E+00	4.1733E-01	3.1444E-10	-8.7888E-06	8.7891E-06
500	2.6594E-08	5.0367E-01	4.9633E-01	1.0060E+00	4.9633E-01	9.6048E-12	-7.5974E-06	7.5974E-06
600	8.1235E-10	4.3538E-01	5.6462E-01	1.0000E+00	5.6462E-01	2.9339E-13	-6.5673E-06	6.5673E-06
700	2.4814E-11	3.7635E-01	6.2365E-01	1.0000E+00	6.2365E-01	8.9620E-15	-5.6769E-06	5.6769E-06

CONSTANTES CINETICAS:

k1 = 3.4885E-02 (min. <sup>-1</sup>)  
k2 = 1.4570E-03 (min. <sup>-1</sup>)

CONCENTRACION INICIAL:

[Ao] = 0.010352880 (g / ml)

FIGURA 5.2.

Comportamiento de la concentración relativa de la Hemicelulosa vs tiempo.

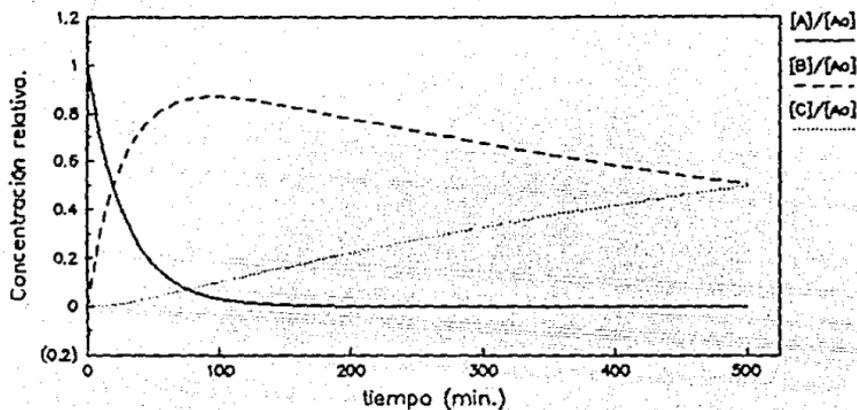
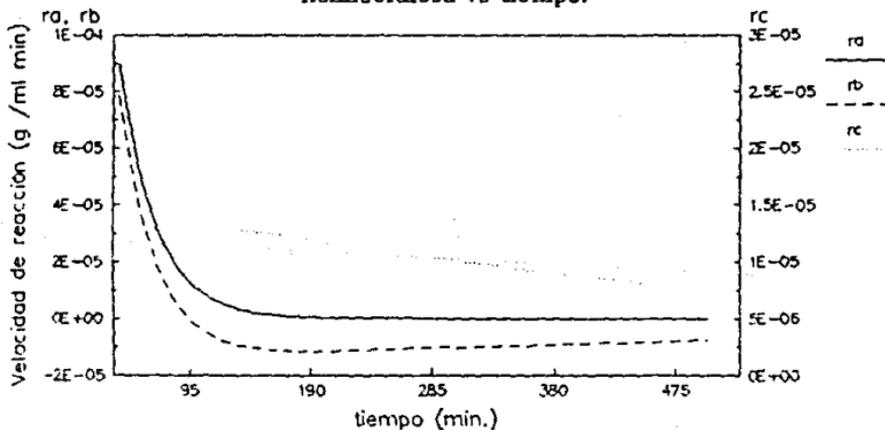


FIGURA 5.3.

Comportamiento de la rapidez de reacción de la Hemicelulosa vs tiempo.



## TABLA 5.2.

VALORES DE CONCENTRACION RELATIVA Y VELOCIDAD DE REACCION DE CELULOSA

EN FUNCION DEL TIEMPO

t	[A]/[Ao]	[B]/[Ao]	[C]/[Ao]	Xa	Xb	ra	rb	rc
0	1.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	0.0000E+00	1.2416E-02	1.2416E-02	0.0000E+00
1.05	4.7918E-01	5.2069E-01	1.3775E-04	5.2082E-01	1.3775E-04	5.9495E-03	5.9453E-03	4.1453E-06
2.1	2.2961E-01	7.6994E-01	4.4932E-04	7.7039E-01	4.4932E-04	2.8508E-03	2.8447E-03	6.1296E-06
3.15	1.1002E-01	8.8913E-01	8.4406E-04	8.8998E-01	8.4406E-04	1.3660E-03	1.3590E-03	7.0785E-06
4.2	5.2720E-02	9.4600E-01	1.2785E-03	9.4728E-01	1.2785E-03	6.5458E-04	6.4795E-04	7.5313E-06
5.25	2.5262E-02	9.7301E-01	1.7319E-03	9.7474E-01	1.7319E-03	3.1366E-04	3.0591E-04	7.7462E-06
6.3	1.2105E-02	9.8570E-01	2.1943E-03	9.8789E-01	2.1943E-03	1.5030E-04	1.4245E-04	7.8473E-06
7.35	5.8004E-03	9.9154E-01	2.6608E-03	9.9420E-01	2.6608E-03	7.2018E-05	6.4125E-05	7.8938E-06
8.4	2.7794E-03	9.9409E-01	3.1293E-03	9.9722E-01	3.1293E-03	3.4509E-05	2.6595E-05	7.9141E-06
9.45	1.3318E-03	9.9507E-01	3.5985E-03	9.9867E-01	3.5985E-03	1.6536E-05	8.6142E-06	7.9219E-06
10.5	6.3818E-04	9.9529E-01	4.0679E-03	9.9936E-01	4.0679E-03	7.9237E-06	-3.3927E-19	7.9237E-06
11.55	3.0580E-04	9.9516E-01	4.5374E-03	9.9969E-01	4.5374E-03	3.7968E-06	-4.1258E-06	7.9226E-06
12.6	1.4653E-04	9.9485E-01	5.0068E-03	9.9985E-01	5.0068E-03	1.8193E-06	-6.1008E-06	7.9201E-06
13.65	7.0215E-05	9.9445E-01	5.4760E-03	9.9993E-01	5.4760E-03	8.7179E-07	-7.0452E-06	7.9170E-06
14.7	3.3645E-05	9.9402E-01	5.9450E-03	9.9997E-01	5.9450E-03	4.1774E-07	-7.4958E-06	7.9136E-06
15.75	1.6122E-05	9.9357E-01	6.4138E-03	9.9998E-01	6.4138E-03	2.0017E-07	-7.7098E-06	7.9100E-06
16.8	7.7252E-06	9.9311E-01	6.8824E-03	9.9999E-01	6.8824E-03	9.5917E-08	-7.8104E-06	7.9063E-06
17.85	3.7017E-06	9.9265E-01	7.3507E-03	1.0000E+00	7.3507E-03	4.5961E-08	-7.8566E-06	7.9026E-06
18.9	1.7738E-06	9.9216E-01	7.8189E-03	1.0000E+00	7.8189E-03	2.2023E-08	-7.8769E-06	7.8989E-06

CONSTANTES CINETICAS:

k1 = 7.0066E-01 (min. <sup>-1</sup>)  
 k2 = 4.4926E-04 (min. <sup>-1</sup>)

CONCENTRACION INICIAL:

[Ao] = 0.017720569 (g / ml)

FIGURA 5.4.  
Comportamiento de la concentración relativa de  
la Celulosa vs tiempo.

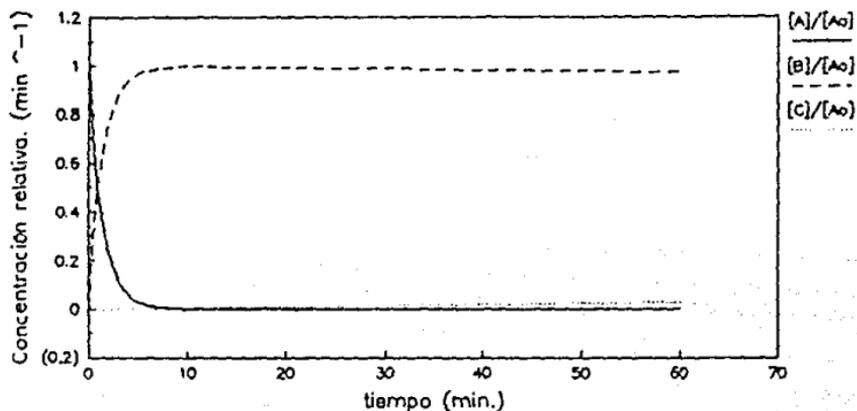
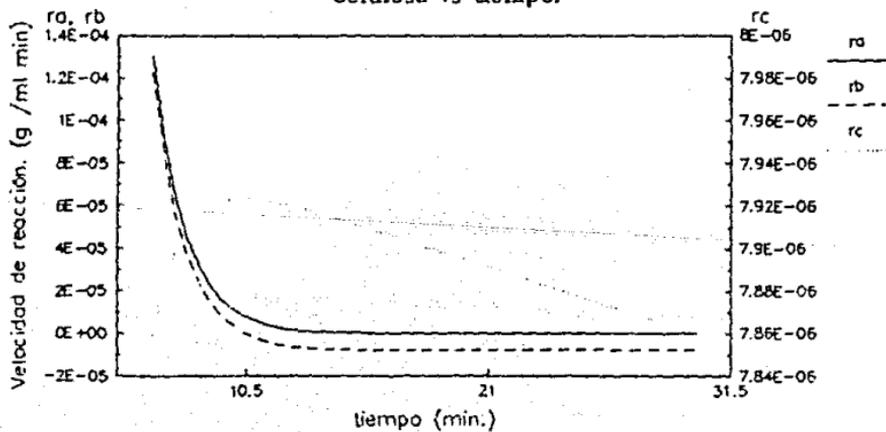


FIGURA 5.5.  
Comportamiento de la rapidez de reacción de la  
Celulosa vs tiempo.



$$\left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{alimentación} \\ \text{de } i \text{ del} \\ \text{elemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right\} - \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{salida de } i \\ \text{del elemento} \\ \text{de volumen} \end{array} \right\} + \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{producción} \\ \text{de } i \text{ en el} \\ \text{elemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right\} = \left\{ \begin{array}{l} \text{Velocidad de} \\ \text{acumulación} \\ \text{de } i \text{ en el} \\ \text{elemento de} \\ \text{volumen} \end{array} \right\}$$

Los reactores de flujo tubular generalmente se operan en estado estable, por lo que las propiedades en cualquier posición son constantes con respecto al tiempo. La ecuación (5.18) aplicada al elemento de volumen  $\Delta V$ , para este tipo de operación en estado estable se transforma en:

$$Qc_i|_v - Qc_i|_{v + \Delta V} + r_i \Delta V = 0 \quad (5.19)$$

tomando el límite cuando  $\Delta V \rightarrow 0$ , se obtiene

$$\frac{d(Qc_i)}{dV} = r_i \quad (5.20)$$

donde:

$Q$  es el flujo volumétrico

$C_i$  concentración molar de la especie  $i$

$r_i$  velocidad de reacción de la especie  $i$

$V$  volumen del reactor

Si la especie  $i$  es el reactivo A,  $C_i$  lo definiremos como  $[A]$ , la concentración molar del reactivo A, por lo que:

$$Q [A] = W_A$$

donde:

$W_A$  es el flujo del reactivo A

Si tomamos condiciones a la entrada tenemos que:

$$Q_E [A]_E = W_A \quad (5.21)$$

donde:

$W_A$  es el flujo de alimentación del reactivo A, el subíndice E indica condiciones a la entrada.

En cualquier punto a lo largo del reactor donde la conversión es  $X_A$  y la velocidad de flujo corresponde a Q, la conversión se expresa como:

$$X_A = \frac{Q_E [A]_E - Q [A]}{Q_E [A]_E}$$

Diferenciando la ecuación (5.22) con respecto al volumen del reactor y  $Q_E [A]_E = W_A$ , que es constante.

$$\frac{d(Q[A])}{dV} = - Q_E [A]_E \frac{dX_A}{dV} \quad (5.23)$$

Ahora si consideramos que la especie  $i$  de la ec. (5.20) es el reactivo A, esta ecuación puede combinarse con la ecuación (5.23), para obtener el balance de masa en términos de la conversión.

$$\frac{d X_A}{d V} = - \frac{r_A}{Q_E [A]_E} = - \frac{r_A}{W_A} \quad (5.24)$$

o integrando formalmente

$$\frac{V}{W_A} = - \int_{X_A=0}^{X_A} \frac{d X_A}{r_A} = \int_{X_A=0}^{X_A} \frac{d X_A}{r_P} \quad (5.25)$$

donde

El subíndice A se refiere a reactivos y el subíndice P se refiere a productos.

#### 5.4. Resultados.

Sustituyendo las ecuaciones (5.8), (5.9) y (5.10) en la ecuación anterior, obtendremos las ecuaciones de diseño en función de la conversión.

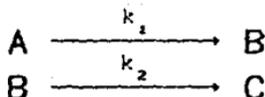
$$\frac{V}{W_A} = - \int_{X_A=0}^{X_A} \frac{d X_A}{k_1 [A_0] (1-X_A)} \quad (5.26)$$

$$\frac{V}{W_A} = \int_{X_A=0}^{X_A} \frac{d X_A}{k_1 [A_0] (1-X_A) - k_2 [A_0] (X_A - X_B)} \quad (5.27)$$

$$\frac{V}{W_A} = \int_{X_A=0}^{X_A} \frac{d X_A}{k_2 [A_0] (X_A - X_B)} \quad (5.28)$$

Sin embargo es preferible emplear la ecuación (5.24) en forma diferencial, ya que mediante el empleo de un método numérico se obtiene fácilmente su solución.

El esquema de reacción representado en la página 93, se puede analizar separadamente, considerando que se trata de una reacción consecutiva del tipo:



analizando la primera reacción en función de los reactivos y la segunda en función de los productos, se obtienen las siguientes ecuaciones.

Para la primera reacción.

$$-\frac{d X_A}{d (V/W_A)} = r_A \quad (5.29)$$

Para la segunda reacción.

$$\frac{d X_B}{d (V/W_A)} = r_C \quad (5.30)$$

A estas dos últimas ecuaciones aplicamos el método de Runge-Kutta de 4o. Orden, partiendo del valor inicial de  $X_A$  y  $X_B = 0$ , además sabemos que:

$$r_B = r_A - r_C \quad (5.31)$$

Los resultados obtenidos se reportan en las Tablas 5.3. para Hemicelulosa y 5.4. para Celulosa. las gráficas de

FIGURA 5.6.

Comportamiento de la rapidez de reacción de la Hemicelulosa vs relación (V/WA)

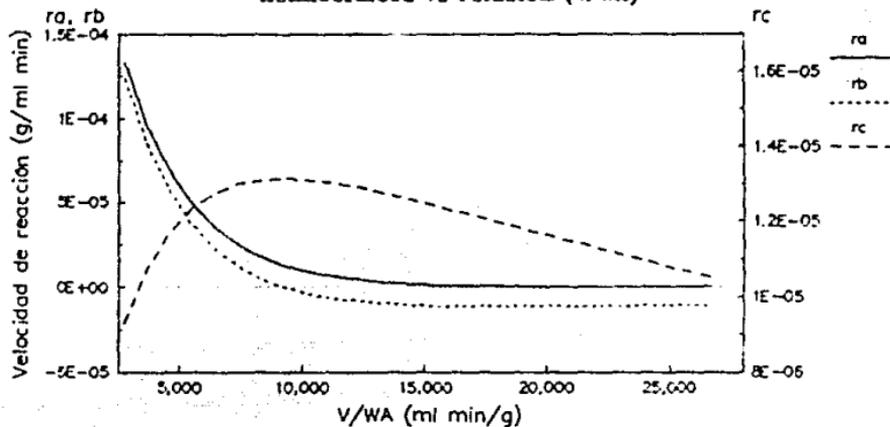
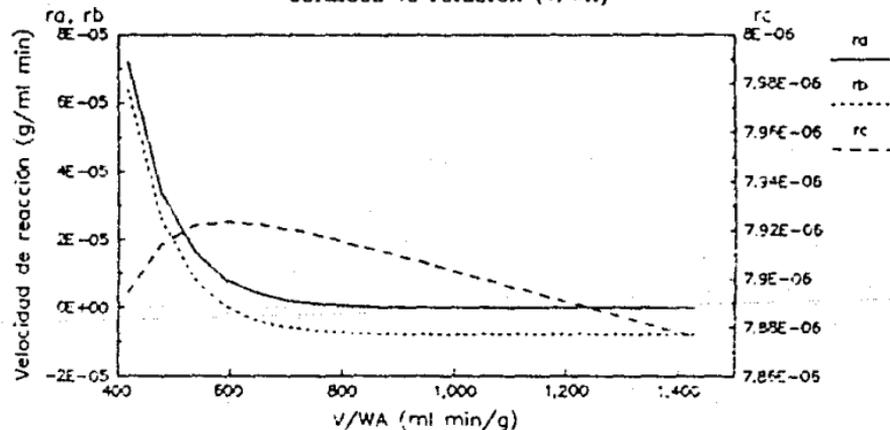


FIGURA 5.7.

Comportamiento de la rapidez de reacción de la Celulosa vs relación (V/WA)



### TABLA 5.3.

METODO RUNGE KUTTA 4.0 ORDEN

DIMENSIONAMIENTO DE UN REACTOR TUBULAR PARA HIDROLIZAR HEMICELULOSA

CONDICIONES A LA ENTRADA DEL INCREMENTO						CONDICIONES A LA SALIDA DEL INCREMENTO					
V/W A	XA	XB	ra	rc	rb	V/W A	XA	XB	ra	rc	rb
0	0	0	3.6116E-04	0.0000E+00	3.6116E-04	917.75	0.282090	0.00205212	2.5928E-04	4.2242E-06	2.5506E-04
917.75	0.282090	0.00205212	2.5928E-04	4.2242E-06	2.5506E-04	1835.5	0.484606	0.00737539	1.8614E-04	7.1987E-06	1.7894E-04
1835.5	0.484606	0.00737539	1.8614E-04	7.1987E-06	1.7894E-04	2753.25	0.629994	0.01499411	1.3363E-04	9.2768E-06	1.2436E-04
2753.25	0.629994	0.01499411	1.3363E-04	9.2768E-06	1.2436E-04	3671	0.734369	0.02420856	9.5936E-05	1.0712E-05	8.5223E-05
3671	0.734369	0.02420856	9.5936E-05	1.0712E-05	8.5223E-05	4588.75	0.809301	0.03451711	6.8873E-05	1.1687E-05	5.7186E-05
4588.75	0.809301	0.03451711	6.8873E-05	1.1687E-05	5.7186E-05	5506.5	0.863095	0.04556035	4.9445E-05	1.2332E-05	3.7113E-05
5506.5	0.863095	0.04556035	4.9445E-05	1.2332E-05	3.7113E-05	6424.25	0.901715	0.05708095	3.5497E-05	1.2741E-05	2.2756E-05
6424.25	0.901715	0.05708095	3.5497E-05	1.2741E-05	2.2756E-05	7342	0.929440	0.06889486	2.5483E-05	1.2981E-05	1.2503E-05
7342	0.929440	0.06889486	2.5483E-05	1.2981E-05	1.2503E-05	8259.75	0.949344	0.08087062	1.8295E-05	1.3100E-05	5.1945E-06
8259.75	0.949344	0.08087062	1.8295E-05	1.3100E-05	5.1945E-06	9177.5	0.963634	0.09291454	1.3134E-05	1.3134E-05	-1.8213E-10
9177.5	0.963634	0.09291454	1.3134E-05	1.3134E-05	-1.8213E-10	10095.25	0.973892	0.10496001	9.4290E-06	1.3107E-05	-3.6782E-06
10095.25	0.973892	0.10496001	9.4290E-06	1.3107E-05	-3.6782E-06	11013	0.981257	0.11695986	6.7692E-06	1.2937E-05	-6.2681E-06
11013	0.981257	0.11695986	6.7692E-06	1.3037E-05	-6.2681E-06	11930.75	0.986544	0.12888087	4.8597E-06	1.2037E-05	-8.0776E-06
11930.75	0.986544	0.12888087	4.8597E-06	1.2927E-05	-8.0776E-06	12848.5	0.990340	0.14069982	3.4888E-06	1.2816E-05	-9.3274E-06
12848.5	0.990340	0.14069982	3.4888E-06	1.2816E-05	-9.3274E-06	13766.25	0.993065	0.15240069	2.5046E-06	1.2681E-05	-1.0176E-05
13766.25	0.993065	0.15240069	2.5046E-06	1.2681E-05	-1.0176E-05	14684	0.995021	0.16397255	1.7981E-06	1.2536E-05	-1.0738E-05
14684	0.995021	0.16397255	1.7981E-06	1.2536E-05	-1.0738E-05	15601.75	0.996425	0.17540821	1.2909E-06	1.2384E-05	-1.1094E-05
15601.75	0.996425	0.17540821	1.2909E-06	1.2384E-05	-1.1094E-05	16519.5	0.997434	0.18670307	9.2673E-07	1.2229E-05	-1.1303E-05
16519.5	0.997434	0.18670307	9.2673E-07	1.2229E-05	-1.1303E-05	17437.25	0.998157	0.19785444	6.6531E-07	1.2072E-05	-1.1407E-05
17437.25	0.998157	0.19785444	6.6531E-07	1.2072E-05	-1.1407E-05	18355	0.998677	0.20886097	4.7763E-07	1.1914E-05	-1.1436E-05
18355	0.998677	0.20886097	4.7763E-07	1.1914E-05	-1.1436E-05	19272.75	0.999050	0.21972225	3.4290E-07	1.1756E-05	-1.1413E-05
19272.75	0.999050	0.21972225	3.4290E-07	1.1756E-05	-1.1413E-05	20190.5	0.999318	0.23043857	2.4617E-07	1.1598E-05	-1.1352E-05
20190.5	0.999318	0.23043857	2.4617E-07	1.1598E-05	-1.1352E-05	21108.25	0.999510	0.24101070	1.7673E-07	1.1441E-05	-1.1265E-05
21108.25	0.999510	0.24101070	1.7673E-07	1.1441E-05	-1.1265E-05	22026	0.999648	0.25143973	1.2687E-07	1.1286E-05	-1.1159E-05
22026	0.999648	0.25143973	1.2687E-07	1.1286E-05	-1.1159E-05	22943.75	0.999747	0.26172699	9.1083E-08	1.1133E-05	-1.1041E-05
22943.75	0.999747	0.26172699	9.1083E-08	1.1133E-05	-1.1041E-05	23861.5	0.999818	0.27187397	6.5390E-08	1.0981E-05	-1.0915E-05
23861.5	0.999818	0.27187397	6.5390E-08	1.0981E-05	-1.0915E-05	24779.25	0.999870	0.28188229	4.6944E-08	1.0830E-05	-1.0783E-05
24779.25	0.999870	0.28188229	4.6944E-08	1.0830E-05	-1.0783E-05	25697	0.999906	0.29175361	3.3701E-08	1.0682E-05	-1.0648E-05
25697	0.999906	0.29175361	3.3701E-08	1.0682E-05	-1.0648E-05	26614.75	0.999933	0.30148964	2.4195E-08	1.0536E-05	-1.0511E-05
26614.75	0.999933	0.30148964	2.4195E-08	1.0536E-05	-1.0511E-05	27532.5	0.999951	0.31109213	1.7369E-08	1.0391E-05	-1.0374E-05

CONSTANTES CINÉTICAS

k1= 3.4885E-02 (min. <sup>-1</sup>)  
k2= 1.4570E-03 (min. <sup>-1</sup>)

CONCENTRACION INICIAL

[A]0= 0.0103528801 (g / ml)

VALOR DEL INCREMENTO

917.75 (ml min/g)

CONDICIONES INICIALES

V/WA = 0  
XA = 0  
XB = 0

### TABLA 5.4.

METODO RUNGE KUTTA 4.0 ORDEN

DIMENSIONAMIENTO DE UN REACTOR TUBULAR PARA HIDROLIZAR CELULOSA

CONDICIONES A LA ENTRADA DEL INCREMENTO						CONDICIONES A LA SALIDA DEL INCREMENTO					
V/W	XA	XB	ra	rc	rb	V/W	XA	XB	ra	rc	rb
A						A					
0	0	0	1.2416E-02	0.0000E+00	1.2416E-02	59.53	0.520835	0.00013994	5.9493E-03	4.1453E-06	5.9452E-03
59.53	0.520835	0.00013994	5.9493E-03	4.1453E-06	5.9452E-03	119.06	0.770400	0.00045371	2.8507E-03	6.1297E-06	2.8446E-03
119.06	0.770400	0.00045371	2.8507E-03	6.1297E-06	2.8446E-03	178.59	0.889984	0.00085065	1.3660E-03	7.0785E-06	1.3589E-03
178.59	0.889984	0.00085065	1.3660E-03	7.0785E-06	1.3589E-03	238.12	0.947284	0.00128734	6.5452E-04	7.5312E-06	6.4699E-04
238.12	0.947284	0.00128734	6.5452E-04	7.5312E-06	6.4699E-04	297.65	0.974740	0.00174294	3.1362E-04	7.7462E-06	3.0588E-04
297.65	0.974740	0.00174294	3.1362E-04	7.7462E-06	3.0588E-04	357.18	0.987896	0.00220750	1.5028E-04	7.8472E-06	1.4243E-04
357.18	0.987896	0.00220750	1.5028E-04	7.8472E-06	1.4243E-04	416.71	0.994200	0.00267622	7.2007E-05	7.8937E-06	6.4114E-05
416.71	0.994200	0.00267622	7.2007E-05	7.8937E-06	6.4114E-05	476.24	0.997221	0.00314684	3.4503E-05	7.9140E-06	2.6589E-05
476.24	0.997221	0.00314684	3.4503E-05	7.9140E-06	2.6589E-05	535.77	0.998668	0.00361823	1.6533E-05	7.9217E-06	8.6111E-06
535.77	0.998668	0.00361823	1.6533E-05	7.9217E-06	8.6111E-06	595.3	0.999361	0.00408989	7.9220E-06	7.9235E-06	-1.5507E-09
595.3	0.999361	0.00408989	7.9220E-06	7.9235E-06	-1.5507E-09	654.83	0.999694	0.00456155	3.7959E-06	7.9224E-06	-4.1265E-06
654.83	0.999694	0.00456155	3.7959E-06	7.9224E-06	-4.1265E-06	714.36	0.999853	0.00503310	1.8189E-06	7.9199E-06	-6.1010E-06
714.36	0.999853	0.00503310	1.8189E-06	7.9199E-06	-6.1010E-06	773.89	0.999929	0.00550449	8.1754E-07	7.9168E-06	-7.0452E-06
773.89	0.999929	0.00550449	8.1754E-07	7.9168E-06	-7.0452E-06	833.42	0.999966	0.00597567	4.1761E-07	7.9133E-06	-7.4957E-06
833.42	0.999966	0.00597567	4.1761E-07	7.9133E-06	-7.4957E-06	892.95	0.999983	0.00644664	2.0010E-07	7.9097E-06	-7.7096E-06
892.95	0.999983	0.00644664	2.0010E-07	7.9097E-06	-7.7096E-06	952.48	0.999992	0.00691740	9.5883E-08	7.9060E-06	-7.8101E-06
952.48	0.999992	0.00691740	9.5883E-08	7.9060E-06	-7.8101E-06	1012.01	0.999996	0.00738793	4.5944E-08	7.9023E-06	-7.8564E-06
1012.01	0.999996	0.00738793	4.5944E-08	7.9023E-06	-7.8564E-06	1071.54	0.999998	0.00785824	2.2015E-08	7.8986E-06	-7.8766E-06
1071.54	0.999998	0.00785824	2.2015E-08	7.8986E-06	-7.8766E-06	1131.07	0.999999	0.00832834	1.0549E-08	7.8948E-06	-7.8843E-06
1131.07	0.999999	0.00832834	1.0549E-08	7.8948E-06	-7.8843E-06	1190.6	0.999999	0.00879820	5.0546E-09	7.8911E-06	-7.8861E-06
1190.6	0.999999	0.00879820	5.0546E-09	7.8911E-06	-7.8861E-06	1250.13	0.999999	0.00926785	2.4220E-09	7.8874E-06	-7.8849E-06
1250.13	0.999999	0.00926785	2.4220E-09	7.8874E-06	-7.8849E-06	1309.66	0.999999	0.00973727	1.1605E-09	7.8836E-06	-7.8825E-06
1309.66	0.999999	0.00973727	1.1605E-09	7.8836E-06	-7.8825E-06	1369.19	0.999999	0.01020648	5.5608E-10	7.8799E-06	-7.8793E-06
1369.19	0.999999	0.01020648	5.5608E-10	7.8799E-06	-7.8793E-06	1428.72	0.999999	0.01067546	2.6645E-10	7.8762E-06	-7.8759E-06
1428.72	0.999999	0.01067546	2.6645E-10	7.8762E-06	-7.8759E-06	1488.25	0.999999	0.01114421	1.2768E-10	7.8724E-06	-7.8723E-06
1488.25	0.999999	0.01114421	1.2768E-10	7.8724E-06	-7.8723E-06	1547.78	0.999999	0.01161275	6.1178E-11	7.8687E-06	-7.8686E-06
1547.78	0.999999	0.01161275	6.1178E-11	7.8687E-06	-7.8686E-06	1607.31	0.999999	0.01208106	2.9314E-11	7.8650E-06	-7.8649E-06
1607.31	0.999999	0.01208106	2.9314E-11	7.8650E-06	-7.8649E-06	1666.84	0.999999	0.01254915	1.4046E-11	7.8612E-06	-7.8612E-06
1666.84	0.999999	0.01254915	1.4046E-11	7.8612E-06	-7.8612E-06	1726.37	0.999999	0.01301702	6.7305E-12	7.8575E-06	-7.8575E-06
1726.37	0.999999	0.01301702	6.7305E-12	7.8575E-06	-7.8575E-06	1785.9	0.999999	0.01348467	3.2250E-12	7.8538E-06	-7.8538E-06

CONSTANTES CINETICAS

k1= 7.0066E-01 (min. <sup>-1</sup>)  
k2= 4.4926E-04 (min. <sup>-1</sup>)

CONCENTRACION INICIAL

[A0]= 0.017720569 (g / ml)

VALOR DEL INCREMENTO

59.53 (ml min/g)

CONDICIONES INICIALES

V/WA = 0  
IA = 0  
IB = 0

rapidez de reacción vs la relación  $(V/W_A)$ , respectivas se muestran en las Figs. 5.6. y 5.7.

A partir de los datos reportados en las Tablas 5.3. y 5.4., sabemos que el valor óptimo de la relación  $(V/W_A)$  para Hemicelulosa y Celulosa son:

Hemicelulosa	9177.5	ml min / g
Celulosa	595.3	ml min / g

De esta relación se puede determinar el volumen necesario del reactor, de acuerdo al flujo de alimentación  $(W_A)$  que se fije. En el siguiente capítulo definiremos la capacidad de la planta, en base a esta capacidad se calculará el volumen del reactor y sus dimensiones.

## CAPITULO 6

El primer arte que debe aprender un  
rey es a soportar la envidia.

Seneca.

## Capítulo 6

### PROCESO PROPUESTO Y DIMENSIONAMIENTO DE REACTORES

En este capítulo se propone un proceso continuo para la hidrólisis selectiva del bagazo de caña, tomando como base el diagrama de bloques presentado en el capítulo anterior. Se propone una capacidad de 15,000 ton. bagazo / año y con esta base se dimensionan los reactores tubulares de las dos etapas.

Esta capacidad representa procesar de un 2 a un 17 % del bagazo producido en cada uno de los Ingenios de las regiones del alto y bajo Veracruz, se ha elegido esta región porque cuenta con la infraestructura adecuada, las plantas procesadoras de ácido sulfúrico se encuentran ubicadas principalmente en esta zona, es la región que mayor cantidad de caña produce y muele, y en consecuencia la de mayor producción de bagazo

## 6.1. Diagrama de flujo.

El proceso propuesto se muestra en la Figura 6.1. y el equipo necesario se describe en la Tabla 6.1.

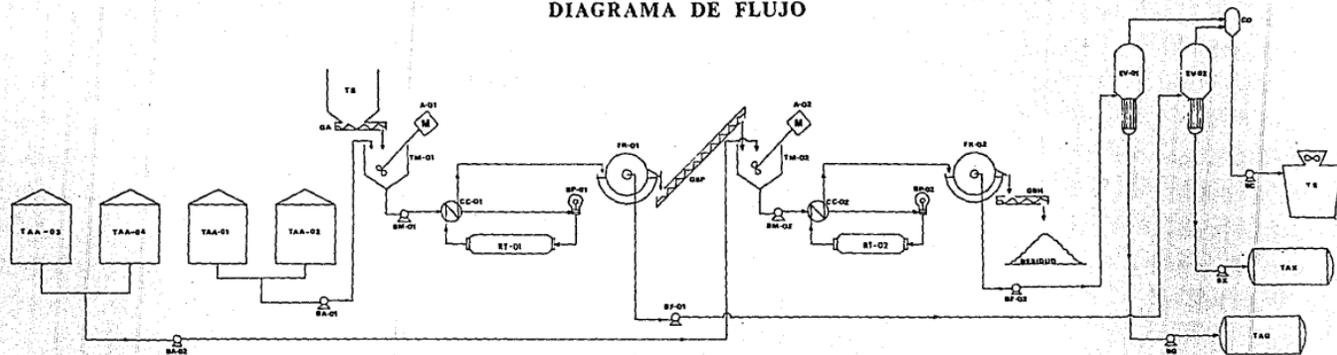
## 6.2. Dimensionamiento de reactores

En función de la capacidad propuesta, se han calculado las dimensiones del reactor para tres diámetros diferentes, los resultados se muestran en las Tablas 6.2., 6.3., 6.4., y 6.5., también se calcularon las dimensiones del reactor cuando se mantiene fijo el diámetro y se modifica el rendimiento, y por lo tanto el tiempo de residencia. Los resultados se pueden observar en las Tablas 6.6., 6.7., 6.8., y 6.9.

### 6.2.1. Consideraciones para el dimensionamiento.

Las consideraciones que se tuvieron que hacer para calcular los flujos y las dimensiones de los reactores, son:

FIGURA 6.1.  
DIAGRAMA DE FLUJO



## TABLA 6.1.

EQUIPO NECESARIO PARA EL PROCESO DE HIDROLISIS SELECTIVA

CLAVE	DESCRIPCION
A-01	AGITADOR DE TANQUE DE MEZCLADO PARA PREHIDROLISIS
A-02	AGITADOR DE TANQUE DE MEZCLADO PARA HIDROLISIS
BA-01	BOMBA DE ALIMENTACION DE ACIDO ACETICO AL 0.8%
BA-02	BOMBA DE ALIMENTACION DE ACIDO SULFURICO AL 1.0%
BC	BOMBA DE CONDENSADOS
BF-01	BOMBA DE ALIMENTACION DE XILOSA A EVAPORADORES
BF-02	BOMBA DE ALIMENTACION DE GLUCOSA A EVAPORADORES
BG	BOMBA DE GLUCOSA A TANQUE DE ALMACENAMIENTO
BM-01	BOMBA DE MEZCLA DE PREHIDROLISIS A CAMBIADOR DE CALOR
BM-02	BOMBA DE MEZCLA DE HIDROLISIS A CAMBIADOR DE CALOR
BP-01	BOMBA DE PISTON PARA REACTOR DE PREHIDROLISIS
BP-02	BOMBA DE PISTON PARA REACTOR DE HIDROLISIS
BX	BOMBA DE XILOSA A TANQUE DE ALMACENAMIENTO
CC-01	CAMBIADOR DE CALOR PARA MEZCLA DE PREHIDROLISIS
CC-02	CAMBIADOR DE CALOR PARA MEZCLA DE HIDROLISIS
CO	CONDENSADOR
EV-01	EVAPORADORES CONCENTRADORES DE XILOSA
EV-02	EVAPORADORES CONCENTRADORES DE GLUCOSA
FR-01	FILTRO ROTATORIO DE BAGAZO PREHIDROLIZADO
FR-02	FILTRO ROTATORIO DE BAGAZO HIDROLIZADO
GA	GUSANO DE ALIMENTACION DE BAGAZO
GBP	GUSANO TRANSPORTADOR DE BAGAZO PREHIDROLIZADO
GBH	GUSANO TRANSPORTADOR DE BAGAZO HIDROLIZADO
RT-01	REACTOR TUBULAR DE PREHIDROLISIS
RT-02	REACTOR TUBULAR DE HIDROLISIS
TAA-01	TANQUE DE ALMACENAMIENTO Y ALIMENTACION DE AC. ACETICO
TAA-02	TANQUE DE ALMACENAMIENTO Y ALIMENTACION DE AGUA
TAA-03	TANQUE DE ALMACENAMIENTO Y ALIMENTACION DE AC. SULFURICO
TAA-04	TANQUE DE ALMACENAMIENTO Y ALIMENTACION DE AGUA
TB	TOLVA DE BAGAZO
TM-01	TANQUE PARA MEZCLA DE PREHIDROLISIS
TM-02	TANQUE PARA MEZCLA DE HIDROLISIS
TE	TORRE DE ENFRIAMIENTO
TAG	TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE GLUCOSA
TAX	TANQUE DE ALMACENAMIENTO DE XILOSA

- a) La densidad del bagazo y de la mezcla se consideran constantes
- b) Para calcular el flujo volumetrico de las soluciones. Se considero que la densidad de las soluciones de ácido acético al 0.6 % y de ácido sulfúrico al 1.0 % son aproximadamente iguales a la del agua.
- c) El reactor tubular opera a 25 atm. de presión, para mantener la mezcla de reacción en fase líquida.

#### 6.2.2. Memoria de cálculo.

Se ejemplifican los calculos realizados para los reactores tubulares de las dos etapas con un diámetro de 10 pulgadas y un rendimiento de .264 g de Xilosa / g de Bagazo.

Capacidad de la planta ton bagazo / año	15,000
Días de operación / año	330

## PREHIDROLISIS

### Bagazo

Densidad 0.07 g /ml

Flujo masico = 15,000 ton/año = 31.5657 Kg/min

Flujo volumétrico = ((Flujo masico + densidad)\*1/16)/1000  
= 2.8184 \* 10<sup>-2</sup> m<sup>3</sup>/min

### Acido Acético

Pureza 99.5 %

Densidad 1.0475 g/ml

Flujo masico = F.m. bagazo \* Sol:Liq \* Conc. % Ac. Acético  
= 3.7878 Kg/min

Flujo volumétrico = ((F.m. + densidad)/Pureza)/1000 = m<sup>3</sup>/min  
= 3.6343 \* 10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>/min

### Agua

Flujo volumétrico = [((F.m. bagazo \* Sol:Liq)/densidad)/1000] -  
F.v. Ac. Acético.  
= 0.46985 m<sup>3</sup>/min

Mezcla

$$\begin{aligned}\text{Flujo masico} &= \text{F.m. bagazo} \cdot 16 \\ &= 505.0512 \text{ Kg/min}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Flujo volumétrico} &= \text{F.v. Ac. Acético} + \text{F.v. Agua} + \text{F.v. bagazo} \\ &= 0.50167 \text{ m}^3/\text{min}\end{aligned}$$

Xilosa

Rendimiento	0.264 g / g bagazo
Tiempo de residencia	95 min

### HIDROLISIS

Bagazo

$$\text{Densidad} \quad 0.07 \text{ g/ml}$$

$$\begin{aligned}\text{Flujo masico} &= 31.5657 \text{ Kg/min} \cdot (1 - \text{Rendimiento Xilosa}) \\ &= 23.2323 \text{ Kg/min}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Flujo volumétrico} &= ((\text{Flujo masico b.p.} + \text{densidad}) \cdot 1/16) / 1000 \\ &= 2.0743 \cdot 10^{-2} \text{ m}^3/\text{min}\end{aligned}$$

## Acido Sulfúrico

Pureza 95 %

Densidad 1.804 g/ml

$$\begin{aligned}\text{Flujo masico} &= \text{F.m. bagazo p.} \cdot \text{Sol:Liq} \cdot \text{Conc. \% Ac. Sulfúrico} \\ &= 3.4848 \text{ Kg/min}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Flujo volumétrico} &= ((\text{F.m.} \div \text{densidad}) / \text{Pureza}) / 1000 = \text{m}^3/\text{min} \\ &= 2.0334 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3/\text{min}\end{aligned}$$

## Agua

$$\begin{aligned}\text{Flujo volumétrico} &= [((\text{F.m. bagazo p.} \cdot \text{Sol:Liq}) / \text{densidad}) / 1000] - \\ &\quad \text{F.v. Ac. Sulfúrico.} \\ &= 0.34645 \text{ m}^3/\text{min}\end{aligned}$$

## Mezcla

$$\begin{aligned}\text{Flujo masico} &= \text{F.m. bagazo p.} \cdot 16 \\ &= 371.7177 \text{ Kg/min}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{Flujo volumétrico} &= \text{F.v. Ac. Sulfurico} + \text{F.v. Agua} + \text{F.v. bagazo p.} \\ &= 0.36923 \text{ m}^3/\text{min}\end{aligned}$$

Glucosa

Rendimiento 0.6315 g / g bagazo  
 Tiempo de residencia 10.5 min

REACTOR TUBULAR DE PREHIDROLISIS

Flujo	m <sup>3</sup> /min	0.50167
Volumen	m <sup>3</sup>	47.67
Diámetro	m	0.2429
Longitud	m	1028.72
[A <sub>0</sub> ]	g/ml	0.0103528

Volumen

$$V/W_A = 9177.5 \text{ ml min} / \text{g}$$

$$V = 9177.5 \text{ ml min} / \text{g} \cdot W_A$$

$$V = 9177.5 \text{ ml min} / \text{g} \cdot Q \text{ m}^3 / \text{min} \cdot [A_0] \text{ g} / \text{ml}$$

$$V = 9177.5 \cdot 0.50167 \cdot 0.0103528$$

$$V = 47.67 \text{ m}^3$$

$$V = Q \text{ m}^3 / \text{min} \cdot \theta \text{ min} = 0.50167 \cdot 95 = 47.66 \text{ m}^3$$

## Velocidad

$$v = Q \text{ m}^3/\text{min} \div A \text{ m}^2 = Q \div (\pi/4 \cdot D^2)$$

$$v = 0.50167 / (0.785 \cdot (.2429)^2)$$

$$v = 10.827 \text{ m} / \text{min} = 0.18039 \text{ m} / \text{seg}$$

$$v = 0.592 \text{ ft} / \text{seg}$$

## # de Reynolds

$$\# \text{ Reynolds} = \frac{D \cdot v \cdot \rho}{\mu} = \frac{0.7970 \cdot 0.592 \cdot 62.4}{1 \cdot 6.72 \cdot 10^{-4}}$$

$$\# \text{ Reynolds} = 43,861.70$$

## Longitud

$$L = V \text{ m}^3 \div A \text{ m}^2 = 47.67 \text{ m}^3 \div 4.6315 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$$

$$L = 1,028.72 \text{ m}$$

$$L = v \text{ m/min} \cdot \theta \text{ min} = 10.827 \cdot 95 = 1,028.565 \text{ m}$$

## REACTOR TUBULAR DE HIDROLISIS

Flujo	m <sup>3</sup> /min	0.36923
Volumen	m <sup>3</sup>	3.8769
Diámetro	m	0.2429
Longitud	m	83.6464
[A <sub>0</sub> ]	g/ml	0.0177205

### Volumen

$$V/W_A = 595.3 \text{ ml min} / \text{g}$$

$$V = 595.3 \text{ ml min} / \text{g} \cdot W_A$$

$$V = 595.3 \text{ ml min} / \text{g} \cdot Q \text{ m}^3 / \text{min} \cdot [A_0] \text{ g} / \text{ml}$$

$$V = 595.3 \cdot 0.36923 \cdot 0.0177205$$

$$V = 3.89 \text{ m}^3$$

$$V = Q \text{ m}^3 / \text{min} \cdot \theta \text{ min} = 0.36923 \text{ E-01} \cdot 10.5 = 3.8769 \text{ m}^3$$

### Velocidad

$$v = Q \text{ m}^3 / \text{min} \div A \text{ m}^2 = Q \div (\pi/4 \cdot D^2)$$

$$v = 0.36923 \text{ E-01} / (0.785 \cdot (0.2429)^2)$$

$$v = 7.966 \text{ m} / \text{min} = 0.13277 \text{ m} / \text{seg}$$

$$v = 0.43549 \text{ E-01 ft} / \text{seg}$$

## TABLA 6.2.

RESULTADOS DEL CALCULO DE CORRIENTES EN AMBAS ETAPAS  
TIEMPO DE RESIDENCIA EN LA PREHIDROLISIS = 95 MIN.

CAPACIDAD DE LA PLANTA =

15,000 TON BAGAZO/ AÑO

330 DIAS DE OPERACION/ AÑO

PREHIDROLISIS				HIDROLISIS			
<b>BAGAZO</b>				<b>BAGAZO</b>			
	DENSIDAD	0.07	g / ml		DENSIDAD	0.07	g / ml
	FLUJO MASICO	31.5657	Kg / min		FLUJO MASICO	23.2323	Kg / min
	FLUJO VOLUMETRICO	2.8184E-02	m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO	2.0743E-02	m <sup>3</sup> / min
<b>ACIDO ACETICO</b>				<b>ACIDO SULFURICO</b>			
	PUREZA	99.5	%		PUREZA	95	%
	DENSIDAD	1.0475	g / ml		DENSIDAD	1.804	g / ml
	FLUJO VOLUMETRICO	3.6343E-03	m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO	2.0334E-03	m <sup>3</sup> / min
<b>AGUA</b>				<b>AGUA</b>			
	FLUJO VOLUMETRICO	4.6985E-01	m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO	3.4645E-01	m <sup>3</sup> / min
<b>MEZCLA</b>				<b>MEZCLA</b>			
	FLUJO MASICO	505.0505	Kg / min		FLUJO MASICO	371.7172	Kg / min
	FLUJO VOLUMETRICO	5.0167E-01	m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO	3.6923E-01	m <sup>3</sup> / min
<b>TILOSA</b>				<b>GLUCOSA</b>			
	RENDIMIENTO	0.264	g / g bagazo		RENDIMIENTO	0.6315	g / g bagazo
<b>TIEMPO DE RESIDENCIA</b>				<b>TIEMPO DE RESIDENCIA</b>			
		95	min			10.5	min

## TABLA 6.3.

**DIMENSIONAMIENTO DE REACTORES**  
EN FUNCION DE LAS CORRIENTES REPORTADAS EN LA TABLA 6.2.

DIAMETRO SELECCIONADO			
NOMINAL		10 in	
INTERNO		9.564 in	0.2429256 m
CLAVE		RT-01	RT-02
TIPO DE EQUIPO		REACTOR TUBULAR DE PREHIDROLISIS	REACTOR TUBULAR DE HIDROLISIS
DIMENSIONES	UNIDADES		
FLUJO	m <sup>3</sup> /min	5.0167E-01	3.6923E-01
VOLUMEN	m <sup>3</sup>	47.6585	3.8769
DIAMETRO	m	0.2429	0.2429
LONGITUD	m	1028.2624	83.6464
VELOCIDAD	m/seg	1.8040E-01	1.3277E-01
# REYNOLDS		43,803.5164	32,239.3880

## TABLA 6.4.

### DIMENSIONAMIENTO DE REACTORES

EN FUNCION DE LAS CORRIENTES REPORTADAS EN LA TABLA 6.2.

DIAMETRO SELECCIONADO			
NOMINAL		5 in	
INTERNO		4.813 in	0.1222502 m
CLAVE		RT-01	RT-02
TIPO DE EQUIPO		REACTOR TUBULAR DE PREHIDROLISIS	REACTOR TUBULAR DE HIDROLISIS
DIMENSIONES	UNIDADES		
FLUJO	m <sup>3</sup> /min	5.0167E-01	3.6923E-01
VOLUMEN	m <sup>3</sup>	47.6585	3.8769
DIAMETRO	m	0.1223	0.1223
LONGITUD	m	4060.2369	330.2896
VELOCIDAD	m/seg	7.1232E-01	5.2427E-01
# REYNOLDS		87,042.7655	64,063.4754

## TABLA 6.5.

### DIMENSIONAMIENTO DE REACTORES

EN FUNCION DE LAS CORRIENTES REPORTADAS EN LA TABLA 6.2.

DIAMETRO SELECCIONADO			
NOMINAL		16 in	
INTERNO		14.314 in	0.3635756 m
CLAVE		RT-01	RT-02
TIPO DE EQUIPO		REACTOR TUBULAR DE PREHIDROLISIS	REACTOR TUBULAR DE HIDROLISIS
DIMENSIONES	UNIDADES		
FLUJO	m <sup>3</sup> /min	5.0167E-01	3.6923E-01
VOLUMEN	m <sup>3</sup>	47.6585	3.8769
DIAMETRO	m	0.3636	0.3636
LONGITUD	m	459.0511	37.3426
VELOCIDAD	m/seg	8.0535E-02	5.9274E-02
# REYNOLDS		29,267.6282	21,540.9744

## TABLA 6.6.

RESULTADOS DEL CALCULO DE CORRIENTES EN AMBAS ETAPAS  
TIEMPO DE RESIDENCIA EN LA PREHIDROLISIS = 76 MIN.

CAPACIDAD DE LA PLANTA :

15,000 TON BAGAZO/ AÑO

330 DIAS DE OPERACION/ AÑO

PREHIDROLISIS				HIDROLISIS			
<b>BAGAZO</b>				<b>BAGAZO</b>			
	DENSIDAD		0.07 g / ml		DENSIDAD		0.07 g / ml
	FLUJO MASICO		31.5657 Kg / min		FLUJO MASICO		23.3302 Kg / min
	FLUJO VOLUMETRICO		2.8184E-02 m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO		2.0831E-02 m <sup>3</sup> / min
<b>ACIDO ACETICO</b>				<b>ACIDO SULFURICO</b>			
	PUREZA		99.5 %		PUREZA		95 %
	DENSIDAD		1.0475 g / ml		DENSIDAD		1.804 g / ml
	FLUJO VOLUMETRICO		3.6343E-03 m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO		2.0420E-03 m <sup>3</sup> / min
<b>AGUA</b>				<b>AGUA</b>			
	FLUJO VOLUMETRICO		4.6985E-01 m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO		3.4791E-01 m <sup>3</sup> / min
<b>MEZCLA</b>				<b>MEZCLA</b>			
	FLUJO MASICO		505.0505 Kg / min		FLUJO MASICO		373.2828 Kg / min
	FLUJO VOLUMETRICO		5.0167E-01 m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO		3.7078E-01 m <sup>3</sup> / min
<b>BILOSA</b>				<b>GLUCOSA</b>			
	RENDIMIENTO		0.2609 g / g bagazo		RENDIMIENTO		0.6315 g / g bagazo
<b>TIEMPO DE RESIDENCIA</b>			76 min	<b>TIEMPO DE RESIDENCIA</b>			10.5 min

## TABLA 6.7.

**DIMENSIONAMIENTO DE REACTORES**  
**EN FUNCION DE LAS CORRIENTES REPORTADAS EN LA TABLA 6.6.**

DIAMETRO SELECCIONADO			
NOMINAL		10 in	
INTERNO		9,564 in	0.2429256 m
CLAVE		RT-01	RT-02
TIPO DE EQUIPO		REACTOR TUBULAR DE PREHIDROLISIS	REACTOR TUBULAR DE HIDROLISIS
DIMENSIONES	UNIDADES		
FLUJO	m <sup>3</sup> /min	5.0167E-01	3.7078E-01
VOLUMEN	m <sup>3</sup>	38.1268	3.8932
DIAMETRO	m	0.2429	0.2429
LONGITUD	m	822.6099	83.9988
VELOCIDAD	m/seg	1.8040E-01	1.3333E-01
# REYNOLDS		43,803.5164	32,375.1789

## TABLA 6.8.

RESULTADOS DEL CALCULO DE CORRIENTES EN AMBAS ETAPAS  
 TIEMPO DE RESIDENCIA EN LA PREHIDROLISIS = 57 MIN.

CAPACIDAD DE LA PLANTA =

15,000 TON BAGAZO/ AÑO

330 DIAS DE OPERACION/ AÑO

PREHIDROLISIS				HIDROLISIS			
<b>BAGAZO</b>				<b>BAGAZO</b>			
	DENSIDAD		0.07 g / ml		DENSIDAD		0.07 g / ml
	FLUJO MASICO		31.5657 Kg / min		FLUJO MASICO		23.7405 Kg / min
	FLUJO VOLUMETRICO		2.8184E-02 m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO		2.1197E-02 m <sup>3</sup> / min
<b>ACIDO ACETICO</b>				<b>ACIDO SULFURICO</b>			
	PUREZA		99.5 %		PUREZA		95 %
	DENSIDAD		1.0475 g / ml		DENSIDAD		1.804 g / ml
	FLUJO VOLUMETRICO		3.6343E-03 m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO		2.0779E-03 m <sup>3</sup> / min
<b>AGUA</b>				<b>AGUA</b>			
	FLUJO VOLUMETRICO		4.6985E-01 m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO		3.5403E-01 m <sup>3</sup> / min
<b>MEZCLA</b>				<b>MEZCLA</b>			
	FLUJO MASICO		505.0505 Kg / min		FLUJO MASICO		379.8485 Kg / min
	FLUJO VOLUMETRICO		5.0167E-01 m <sup>3</sup> / min		FLUJO VOLUMETRICO		3.7730E-01 m <sup>3</sup> / min
<b>HILOSIA</b>				<b>GLUCOSA</b>			
	RENDIMIENTO		0.2479 g / g bagazo		RENDIMIENTO		0.6315 g / g bagazo
<b>TIEMPO DE RESIDENCIA</b>				<b>TIEMPO DE RESIDENCIA</b>			
			57 min				10.5 min

## TABLA 6.9.

**DIMENSIONAMIENTO DE REACTORES**  
 EN FUNCION DE LOS RESULTADOS REPORTADOS EN LA TABLA 6.8.

DIAMETRO SELECCIONADO			
NOMINAL		10 in	
INTERNO		9.564 in	0.2429256 m
CLAVE		RT-01	RT-02
TIPO DE EQUIPO		REACTOR TUBULAR DE PREHIDROLISIS	REACTOR TUBULAR DE HIDROLISIS
DIMENSIONES	UNIDADES		
FLUJO	m <sup>3</sup> /min	5.0167E-01	3.7730E-01
VOLUMEN	m <sup>3</sup>	28.5951	3.9617
DIAMETRO	m	0.2429	0.2429
LONGITUD	m	616.9575	85.4762
VELOCIDAD	m/seg	1.8040E-01	1.3568E-01
# REYNOLDS		43,803.5164	32,944.6247

# de Reynolds

$$\# \text{ Reynolds} = \frac{D \cdot v \cdot \rho}{\mu} = \frac{0.7970 \cdot 0.43549 \cdot 62.4}{1 \cdot 6.72 \cdot 10^{-4}}$$

$$\# \text{ Reynolds} = 32, 239.38$$

Longitud

$$L = V \text{ m}^3 \div A \text{ m}^2 = 3.8769 \text{ m}^3 \div 4.6315 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$$

$$L = 83.6464 \text{ m}$$

$$L = v \text{ m/min} \cdot \theta \text{ min} = 7.9663 \cdot 10.5 = 83.6464 \text{ m}$$

### 6.3. Comentarios.

Analizando los resultados reportados en las Tablas 6.2. a 6.9., se observa que al modificar el diámetro tubular se modifica la longitud del reactor, sin embargo cuando se emplea un diámetro tubular de 5 pulgadas, la longitud del reactor es casi cuatro veces la que se requiere para un diámetro tubular de 10 pulgadas. Por otro lado si el diámetro tubular empleado es de 16 pulgadas, la longitud del reactor disminuye a menos de la mitad de la que se requiere para el de 10 pulgadas.

No obstante en un reactor de 16 pulgadas de diámetro tubular, se pueden presentar mayores problemas de transferencia de calor que en el de 10 pulgadas. Por otro lado la longitud del reactor requerida para el de 5 pulgadas es demasiado grande y puede presentar problemas de operación, por lo que se optó fijar el diámetro tubular del reactor en 10 pulgadas, para así analizar como afecta el rendimiento de xilosa en el tamaño del reactor.

Si se obtiene un rendimiento de 98.83% del óptimo, el tiempo de residencia disminuye 19 min. esto representa una disminución del 20%, el volumen requerido y la longitud del reactor de prehidrólisis (primera etapa) disminuyen en esa misma proporción. Si se sacrifica aun más el rendimiento, es decir si se obtiene el 93.9% del óptimo, el tiempo de residencia requerido sería de 57 min., el cual es 40 % menor que el requerido para el máximo rendimiento, así el volumen y la longitud del reactor disminuyen en esa misma proporción.

Al disminuir 40% el volumen del reactor de prehidrólisis el volumen del reactor de hidrólisis se incrementa, sin embargo el aumento de volumen de este segundo reactor es poco significativo, solo aumenta un 2.2% por lo tanto es conveniente sacrificar el rendimiento ya que el tamaño del reactor de prehidrólisis disminuye considerablemente y por lo tanto también los costos del equipo.

## CONCLUSIONES

*No llegan los que más corren sino  
los que saben a donde van. Mejor  
que ligereza de piernas hace falta  
cabeza firme.*

*Mariano Aguiló.*

## CONCLUSIONES

Una característica que distingue al Ingeniero Químico de otros Ingenieros es la habilidad para analizar sistemas en el que ocurren reacciones químicas y para aplicar los resultados de sus análisis de una manera que beneficie a la sociedad. Consecuentemente, el Ingeniero Químico debe estar familiarizado con los fundamentos de la cinética química y la manera en la que pueden aplicarse al diseño de un reactor químico, lo que ha sido una parte sustancial de los objetivos de este trabajo.

De lo hasta aquí analizado se puede decir que el bagazo presenta grandes posibilidades de industrialización, en particular la alternativa que aquí se propone puede tener mayores posibilidades de éxito, si se piensa como una industria paralela a la industria azucarera, debido a que:

- a) Cuenta con la principal materia prima que al ser un desecho para el Ingenio, es gratuita.
- b) El Ingenio cuenta entre sus instalaciones, con equipos (evaporadores, servicios, etc.), que serían útiles en el proceso propuesto.
- c) Al término del proceso se sigue contando con un desecho sólido, rico en lignina, que puede utilizarse como combustible en las calderas de los Ingenios.

Es necesario hacer notar que las propiedades físicas del bagazo de caña difícilmente se encuentran reportadas en la bibliografía, por lo que se requiere una mayor difusión de estas propiedades, así como las de los principales componentes del bagazo (celulosa, hemicelulosa y lignina ).

Las condiciones óptimas para obtener la mayor selectividad fueron reportadas por Singh et. al. y son las que se tomaron como fundamento de este análisis, los resultados se observan en las tablas reportadas en los capítulos 5 y 6 de los cuales se pueden obtener las siguientes conclusiones:

- a) Un factor que afecta directamente el tamaño del reactor, es la concentración inicial de hemicelulosa y de celulosa, que se aplica en el balance de materia y en las

ecuaciones de diseño. Cuanto más pequeña sea la concentración inicial de estos reactivos, mayor será la relación  $V / W_A$  y por consecuencia el volumen necesario para llevar a cabo la conversión deseada. Los valores de la relación  $V / W_A$  que se obtuvieron son los siguientes:

	$V / W_A$ (ml min / g)
Hemicelulosa	9177.5
Celulosa	595.3

La relación sólido:liquido afecta de manera indirecta, pero muy significativamente, ya que determina la concentración de hemicelulosa y celulosa en la mezcla de reacción.

b) Se analizaron tres diámetros diferentes, los resultados son los siguientes:

Diámetro nominal (in)	5	10	16
Volumen ( $m^3$ )	47.65	47.65	47.65
Longitud (m)	4060.23	1028.26	459.05

Se considera que un diámetro de 10 pulgadas resulta adecuado desde el punto de vista operativo.

c) La selectividad es el factor más importante y el que mayor afecta las dimensiones del reactor. Al hacer que la reacción sea lo más selectiva posible incrementa el tamaño de los equipos y en especial de los reactores, esto se puede observar en las Tablas 6.2. a 6.9. donde se analiza el efecto, al sacrificar en un porcentaje muy pequeño el rendimiento de xilosa, comparado con la gran disminución en el volumen requerido para el reactor. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Rendimiento (g Xilosa / g bagazo)	0.264	0.2609	0.2479
Volumen (m <sup>3</sup> )	47.65	38.12	28.59
Longitud (m)	1028.26	822.61	616.95

Rendimiento (g Glucosa / g bagazo)	0.6315	0.6315	0.6315
Volumen (m <sup>3</sup> )	3.8769	3.893	3.962
Longitud (m)	83.6464	83.999	85.476

Observando que la primera etapa (prehidrólisis) es la que afecta determinadamente a la economía del proceso, se concluye que las mejores condiciones son las siguientes:

Díámetro nominal (in)	10
Rendimiento (g Xilosa / g bagazo)	0.2479
Volumen (m <sup>3</sup> )	28.59
Longitud (m)	616.95
Rendimiento (g Glucosa / g bagazo)	0.6315
Volumen (m <sup>3</sup> )	3.9617
Longitud (m)	85.4762

Aun quedan algunos retos que resolver, como son el diseño y dimensionamiento de los equipos propuestos, el análisis de costos del proceso y la instalación de una planta piloto para que se determine el tamaño de los equipos industriales y se afinen las variables y costos del proceso.

## BIBLIOGRAFIA

*You may say I'm a dreamer  
But I'm not the only one  
I hope some day you join us  
And the world will be at one.*

*John Lennon.*

## BIBLIOGRAFIA

- (5) Ackerson, M.; Ziobro M. and Gaddy, J.L., Two-stage acid hydrolysis of biomass., Biotechnology and Bioengineering Symp. No. 11, p.103-112., 1981.
- (41) Atchinson, Joseph E., Modern methods of purchasing, handling, storage and preservation of bagasse major advances in the sixties., Prepared for TAPPI., 1971.
- (38) Atkins, Peter W., Physical Chemistry. Great Britain., Oxford University Press., 1986.
- (25) Barrow, Gordon M., Química física. España., Reverté., 1978.
- (18) Boudart, M., Cinética de procesos químicos. España., Alhambra., 1974.
- (16) Buck, F.A.M. and Marbach, Merritt G., Kirk-Othmer Encyclopedia of chemical technology, Vol. 9. E.U.A., John Wiley & Sons., 1980
- (36) Castellan, Gilbert W., Fisicoquímica. México., Fondo Educativo Interamericano., 1976.
- (26) Cevallos Rojas, Ana G. y Zamora Pérez, Marta Ma. L., Obtención de alcohol etílico a partir de desechos celulósicos. México., Tesis de licenciatura., 1984.
- (27) Chynoweth, D.P.; et. al., Biothermal gasification of biomass and organic residues., Chem. Eng. Progr., p. 48-58., June 1981.
- (37) Daniels, Farrington y Alberty, Robert A., Fisicoquímica. México., CECSA., 1984.

- (34) Estadísticas Azucareras
- (40) FINASA., Producción de furfural a partir de bagazo y bagacillo de caña. México., FINASA., 1976.
- (43) Frost, Arthur A. and Pearson, Ralph G., Kinetics and Mechanis. Singapore., Wiley International Edition., 1961.
- Goldstein, Irving S., Biomass Utilization. Nato ASI Series., E.U.A., Edited by Wilfred A. Côté., 1983.
- (9) - Hydrolysis of cellulose by acids.
- (8) - Integrated Process for Chemical Utilization of Biomass.
- (3) Grethlein, Hans E., Comparison of the economics of acid and enzymatic hydrolysis of newsprint., Biotech. & Bioeng. Vol. XX, p. 503-525., 1978
- (21) Harris, Gorgon M., Cinética química. España., Reverté., 1973.
- (17) Hauser, E.A., What the X-Ray tell us of the structure of cellulose., Ind. & Eng. Chem., Vol. 21., No. 2., p. 124-125., Feb. 1929.
- (35) Hawley, Gessner G., Diccionario de química y de productos químicos. España., Ediciones Omega., 1975.
- (15) Herly Noa, Silverio., Aspectos económicos de la industrialización de los derivados de la caña de azúcar., Revista del ICDCA., Vol XV., No. 2., p. 54-65., 1981.
- (22) Hill, Charles G. Jr., An introduction to chemical engineering kinetics and reactor design. E.U.A., John Wiley & Sons., 1977.
- (24) King, Edward L., ¿Cómo ocurren las reacciones químicas.? España., Reverté., 1969.
- (32) Koukios, Emmanuel G. and Valkanas, George N., Process for chemical separation of the three main components of lignocellulosic biomass., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 21., p. 309-314., 1982.

- (19) Laidler, Keith J., Cinetica de reacciones. España., Alhambra., 1979.
- (2) Lee, Y.Y.; Lin, C.M.; et.al., Selective hydrolysis of hardwood hemicellulose by acids., Biotech. & Bioeng. Symp. No. 8., p 75-88., 1978.
- (28) Medina Turon, Carlos R.L., Estudio técnico economico para una planta de fabricación de pasta oscura de bagazo de caña, destinada a satisfacer el déficit actual de cartón corrugado, definido en el analisis del mercado nacional. México., Tesis de licenciatura., 1972.
- (7) Mednick, R.L.; Weiss, L.H. and Xippolitos, E.G., Ethanol from cellulósics., Chem. Eng. Prog., p. 68-73., Ago. 1982.
- (30) Nee, Charles I. and Yee, Wen F., Hydrolysis of pentosans in bagasse pith., J. Appl. Chem. Biotechnol., Vol. 26., p. 283-287., 1976.
- (14) Ng, T.K.; Busche, R.M.; et. al., Production of feedstocks chemicals., Science., Vol. 219., p. 733-740., 11 Feb. 1983.
- (42) Perry, Robert H. and Chilton, Cecil H., Chemical Engineers' Handbook. Japón., Mc. Graw-Hill., 1974.
- (1) Saeman, Jerome F., Kinetics of wood saccharification., Industrial and Engineering Chemistry., Vol. 37., p. 43-52., 1945.
- (29) Sayler, Ival O. and Usmani, Arthur M., Utilization of bagasse in new composite building materials., Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., Vol. 21., p. 17-23., 1982.
- (10) Shah, R.B.; Clausen, E.C. and Gaddy, J.L., Production of chemical feedstocks from biomass., Chem. Eng. Prog., p. 76-80., Jan. 1984.
- (6) Sharma, Durlubh K. and Sahgal, Parkash N., Production of furfural from agricultural wastes by using pressurised water in a batch reactor., J. Chem. Tech. Biotechnol., Vol. 32., p. 666-668., 1982.

Singh, Amar; Das, Kumudeswar and Sharma, Durlubh K.,

- (13) - Integrated process for production of xylose, furfural, and glucose from bagasse by two-step acid hydrolysis., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol. 23., p. 257-262., 1984.
- (12) - Production of reducing sugars from bagasse and rice husk by acid hydrolysis., *Agricultural Wastes.*, Vol. 9., p. 131-145., 1984.
- (11) - Production of xylose, furfural, fermentable sugars and ethanol from agricultural residues., *J. Chem. Tech. Biotechnol.*, Vol. 34A., p. 51-61., 1984.
- (20) Smith, J.M., *Ingenieria de la cinética química.* México., CECSA., 1986.
- (4) Thompson, David R. and Grethlein, Hans E., Design and evaluation of a plug flow reactor for acid hydrolysis of cellulose., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, Vol.18., No. 3., p. 166-169., 1979.
- (33) Villán Guerra, J.; et. al., Estudio cinético de la prehidrólisis del meollo con ácido clorhídrico en sistema agitado., *Revista Ciencias Químicas.*, Vol. 12., No. 2., p. 201-210., 1981.
- (31) Villet, R.H., Developing a Chemicals / Fuels industry from renewable resources., *Chem. Eng. Prog.*, p. 59-61., June 1981.
- (23) Walas, Stanley M., *Cinética de reacciones químicas.*, España., Aguilar., 1965.
- (39) Wirges, H.P. and Shah, S.R., For a given Kinetic duty... Select optimum reactor quickly., *Hydrocarbon Processing.*, p. 135-138., April 1976.