



**UNIVERSIDAD MICHOACANA  
DE SAN NICOLÁS DE HIDALGO**

---

DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA

**LIGNINA PROVENIENTE DE LICOR NEGRO KRAFT  
INDUSTRIAL: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL,  
MODELADO MOLECULAR Y TRANSFORMACIÓN EN EL  
CONTEXTO DE LA BIO-REFINACIÓN**

TESIS PRESENTADA POR:

**NANCY ELOÍSA RODRÍGUEZ OLALDE**

PARA OBTENER EL GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS  
EN INGENIERÍA QUÍMICA

ASESOR:

**Dr. AGUSTÍN JAIME CASTRO MONTOYA**

CO-ASESOR:

**Dr. JAIME SAUCEDO LUNA**



**Morelia Michoacán Agosto 2016**

Lic. Ulises Gutiérrez Vazquez  
Jefe del Departamento de Titulación de la  
U.M.S.N.H.  
Presente.-



Asunto: Aprobación de Impresión de Tesis

Oficio número 130/2016/2016.

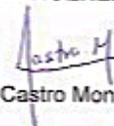
Por este medio nos dirigimos a usted de la manera más atenta para notificarle que después de haberle dado seguimiento al desarrollo de la tesis: "LIGNINA PROVENIENTE DE LICOR NEGRO KRAFT INDUSTRIAL: CARACTERIZACIÓN EXPERIMENTAL, MODELADO MOLECULAR Y TRANSFORMACIÓN EN EL CONTEXTO DE LA BIO-REFINACIÓN" y revisado el manuscrito que presentó la alumna Nancy Eloísa Rodríguez Olalde matrícula 9005196E, concluimos que cumple con los requisitos académicos y con lo establecido en el Reglamento General de Estudios de Posgrado para el desarrollo de tesis.

Por lo anterior este Comité Tutorial da el aval para su impresión final.

**Atentamente.**  
Morelia, Michoacán a 03 de agosto de 2016.

  
\_\_\_\_\_  
DR. JAIME SAUCEDO LUNA,  
COORDINADOR DEL DOCTORADO EN  
CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



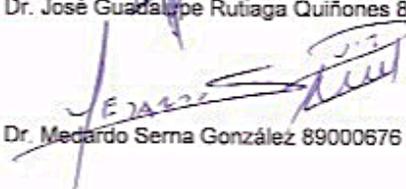
  
Presidente o Asesor: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya 01000179

Vocales:

  
Dr. Jaime Saucedo Luna 89000498

  
Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones 85002585

  
Dr. José María Ponce Ortega 03002829

  
Dr. Medardo Serna González 89000676

JSL/mcpa.



DEPARTAMENTO DE POSGRADO

Facultad de Ingeniería Química / Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo  
Francisco J. Mújica S/N / Col. Felicitas del Río / C.P. 58030 / Morelia, Michoacán / Tel. y Fax. 443. 327 3584 Ext. 1211  
<http://posgrado.fiq.umich.mx/>

---

## RESUMEN

La necesidad de diversificar las fuentes de obtención de energía y productos químicos con el objetivo de no depender únicamente del petróleo y fomentar una transición hacia fuentes renovables ha permitido revisar el potencial existente en la biomasa lignocelulósica. La lignina es una sustancia con un potencial de abastecimiento, comportamiento químico y energético sobresaliente. De los polímeros naturales, la lignina es el segundo más abundante y el único que tiene en su estructura anillos aromáticos. Considerar a la lignina como directriz que define otra línea en el uso integral de la biomasa forma parte del concepto de biorefinación. Sin embargo, debido a sus características, la lignina representa un reto en cuanto a su obtención, caracterización y procesamiento. Este trabajo de Tesis estudia al licor negro kraft, producto de la cocción industrial de *Pinus* spp, como fuente de lignina para su transformación a energía y productos químicos.

El Capítulo I plantea de forma general el enfoque de este trabajo. En el Capítulo II se muestra la situación en torno al uso de biomasa en el contexto de la biorefinación y específicamente el uso de lignina. Además, se mencionan algunos desarrollos y retos en esta área de investigación.

Posteriormente, en el Capítulo III se realiza una propuesta basada en trabajo experimental que atiende la caracterización fisicoquímica y estructural de licor negro y lignina, información relevante para establecer procesos de transformación. En el Capítulo IV se estudia a nivel de simulación el proceso de gasificación del guayacol como molécula representativa de la lignina. Por otro lado, el Capítulo V desarrolla la oportunidad de caracterizar termoquímicamente a la lignina mediante el modelado molecular de dilignoles. Finalmente, en el Capítulo VI se muestran los resultados de los capítulos previos integrados en rutas de transformación para la lignina. Las distintas líneas desarrolladas logran complementarse dando como resultado la integración de un panorama sólido para desarrollos futuros.

Palabras clave: Lignina, , guayacol, simulación, modelado, caracterización

---

## ABSTRACT

There is a need to diversify the raw materials to obtain energy and chemicals products, the target is to have other options different from petroleum and contribute to the transition in the lignocellulosic biomass use as a renewable resource. Lignin has great potential in availability, chemical and energy behavior. It is the second natural polymer in abundance and the only one that has aromatic rings in its structure. In biorefinery, lignin is considered one of the main raw material to develop transformation platform. Nevertheless, the use of lignin is a big challenge that needs to define the supply, the characterization and the transformation. In this work, it is study the industrial kraft black liquor from *Pinus* spp pulping process as a raw material to obtain lignin to be transformed in energy and chemicals products.

In Chapter I is presented generally the focus of this work. In the Chapter II, an overview of the addressed problem is presented and the biorefinery situation when lignin is used. There are mentioned some developments and challenges in this research area.

Later, Chapter III, based on an experimental work, was established a proposal for the physico-chemical and structural characterization of black liquor and lignin, the obtained information is relevant to define the transformation process. In Chapter IV, a simulation was used to study the gasification process using guaiacol as a lignin model compound. On the other hand, in Chapter V a thermochemical characterization of dilignols was developed using molecular modeling. Finally, in the Chapter VI is integrated all the results obtained in the different previous chapters resulting an overview for future developments.

---

## DEDICATORIAS

A Fernando Alcázar Ceja por su acompañamiento, a nuestros hijos Andrés y Natalia por ser testigos, alegres y demandantes, del desarrollo de esta meta.

A mis padres: Juan y María Guadalupe, sin ellos nada sería posible; a mis hermanos, Carlos Alberto y Ana Lilia por estar siempre cerca.

---

## AGRADECIMIENTOS

A Dios por proveerme de la guía y herramientas necesarias para llevar a término este proyecto.

A mis Asesores: Dr. Agustín Jaime Castro Montoya con profundo respeto y agradecimiento por la importancia y guía que siempre otorgó a mi proyecto y las necesidades del mismo; Dr. Jaime Saucedo Luna por su gran apoyo y aportaciones al desarrollo de este proyecto; al Dr. José Guadalupe Rutiaga Quiñones por el impulso para mantener la confianza y claridad en esta investigación. Al Dr. Rafael Maya Yescas siempre colaborando en la definición de este proyecto.

Dr Pedro Navarro Santos, Dr Pablo López Albarrán gracias por su confianza y paciencia.

A mis amigos que siempre y de forma incondicional estuvieron ayudando en todo.

Agradezco al CONACyT por la beca otorgada durante el estudio de Doctorado.

---

## ÍNDICE

NOMENCLATURA .....	vii
LISTA DE TABLAS .....	viii
LISTA DE FIGURAS .....	ix
CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN .....	1
1.1 Justificación .....	2
1.2 Hipótesis .....	4
1.3 Objetivo General .....	5
1.4 Objetivos particulares .....	5
CAPÍTULO II. ANTECEDENTES .....	6
2.1 Características estructurales de la lignina. ....	6
2.2 Licor negro como materia prima para producción de energía y sustancias de valor agregado. ....	8
2.3 Biorefinación y plataformas de desarrollo. ....	16
CAPÍTULO III. SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINA A PARTIR DE LICOR NEGRO KRAFT .....	22
3.1 Metodología .....	22
3.1.1 Precipitación. ....	23
3.1.2 Caracterización fisicoquímica. ....	23
3.1.3 Caracterización estructural. ....	24
3.2 Resultados .....	25
3.2.1 Propiedades fisicoquímicas de licor negro kraft (LNK). ....	25
3.2.2 Propiedades fisicoquímicas ligninas .....	26
3.2.3 Caracterización estructural de ligninas. ....	30
3.2.3.1 Espectroscopia Infrarroja de LKT, LK1 y LK2. ....	30

---

3.2.3.2 Análisis termogravimétrico - térmico diferencial (TGA-DGA) acoplado a espectrómetro infrarrojo (FTIR).....	32
3.2.3.3 Resonancia Magnético Nuclear .....	37
3.2.3.4 Espectroscopia de Masas .....	39
3.3 Conclusiones .....	41
CAPÍTULO IV. GASIFICACIÓN DE GUAYACOL COMO MODELO DE LIGNINA .....	43
4.1 Metodología .....	43
4.2 Resultados .....	46
4.3 Conclusiones .....	51
CAPÍTULO V. MODELADO MOLECULAR DE DÍMEROS DE LA LIGNINA.....	53
5.1 Descripción del capítulo.....	53
5.2 Contexto.....	53
5.3 Metodología.....	56
5.4 Resultados.....	60
5.5 Conclusiones .....	63
CAPÍTULO VI. INTEGRACIÓN DE RESULTADOS.....	64
CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES .....	66
6.1 Generales .....	66
6.2 Recomendaciones para trabajo futuro.....	68
REFERENCIAS .....	69
APÉNDICE A. PUBLICACIONES.....	75

---

## NOMENCLATURA

LNK	Licor negro de cocción kraft
LKT	Lignina kraft grado técnico
LK1	Lignina kraft precipitada con ácido fuerte
LK2	Lignina kraft precipitada con ácido débil
H	Unidad p-hidroxifenil
G	Unidad guayacil
S	Unidad siringil

---

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Productos potenciales derivados de la conversión de lignina.....	3
<b>Tabla 2.</b> Técnicas utilizadas en la caracterización fisicoquímica del licor negro y lignina. .....	23
<b>Tabla 3.</b> Caracterización de licor negro kraft (LNK).....	26
<b>Tabla 4.</b> Caracterización de ligninas (LKT, LK1 y LK2). ....	26
<b>Tabla 5.</b> Solubilidad de lignina técnica (LKT) y precipitadas (LK1 y LK2).....	29
<b>Tabla 6.</b> Temperaturas de las distintas zonas de descomposición de LKT, LK1 y LK2.	35
<b>Tabla 7.</b> Análisis de descomposición de LKT, LK1 y LK2.....	35
<b>Tabla 8.</b> Señales en <sup>1</sup> H RMN. ....	37
<b>Tabla 9.</b> Caracterización fisicoquímica de distintas ligninas. ....	54
<b>Tabla 10.</b> Unidades básicas en lignina de biomasa.....	55
<b>Tabla 11.</b> Abundancia de enlaces en lignina de madera. ....	55
<b>Tabla 12.</b> Comparativo de valores de entalpía de formación para el guayacol. ....	60
<b>Tabla 13.</b> Valores de entalpía estándar de reacción y entropía estándar de reacción calculados para dilignoles guayacil-guayacil unidos por diferentes enlaces.....	61

---

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Modelo estructural de lignina de maderas suaves. ....	7
<b>Figura 2.</b> Alcoholes precursores de la lignina. ....	7
<b>Figura 3.</b> Unidades que forman la lignina. ....	8
<b>Figura 4.</b> Proceso kraft con recuperación de reactivos y energía. ....	9
<b>Figura 5.</b> Esquema de biorefinería del futuro. ....	10
<b>Figura 6.</b> Propuesta de integración del proceso de gasificación de licor negro a la planta de pulpa. ....	10
<b>Figura 7.</b> Rutas de conversión de gas de síntesis. ....	11
<b>Figura 8.</b> Gasificador Chemrec con sección de enfriamiento. ....	12
<b>Figura 9.</b> Gasificador de licor negro con caustificación directa. ....	15
<b>Figura 10.</b> Concepto de biorefinería. ....	16
<b>Figura 11.</b> Visión general de las actuales plataformas, productos, materias primas y procesos de conversión. ....	18
<b>Figura 12.</b> Aspecto de las distintas ligninas estudiadas en esta investigación. ....	27
<b>Figura 13.</b> Espectros infrarrojos de lignina kraft técnica (LKT), lignina kraft precipitada con ácido fuerte (LK1), lignina precipitada con ácido débil (LK2). ....	31
<b>Figura 14.</b> TGA, DGA para lignina kraft técnica LKT. ....	32
<b>Figura 15.</b> FITR para lignina kraft técnica LKT. ....	32
<b>Figura 16.</b> TGA, DGA para lignina kraft LK1. ....	33
<b>Figura 17.</b> FITR para lignina kraft LK1. ....	33
<b>Figura 18.</b> TGA, DGA para lignina kraft LK2. ....	34
<b>Figura 19.</b> FITR para lignina kraft LK2. ....	34
<b>Figura 20.</b> <sup>1</sup> H RMN (400 MHz) espectro de lignina de madera suave kraft de licor negro precipitada con ácido fuerte (LK1). ....	38
<b>Figura 21.</b> <sup>1</sup> H RMN (400 MHz) espectro de lignina de madera suave kraft de licor negro precipitada con ácido débil (LK2). ....	38

---

---

<b>Figura 22.</b> Cromatografía de lignina técnica (LKT), lignina precipitada con ácido fuerte (LK1) y lignina precipitada con ácido débil (LK2). .....	39
<b>Figura 23.</b> Espectro de masas de lignina técnica LKT. ....	40
<b>Figura 24.</b> Espectro de masas de lignina precipitada con ácido fuerte LK1.....	40
<b>Figura 25.</b> Espectro de masas de lignina precipitada con ácido débil LK2. ....	41
<b>Figura 26.</b> Estructura de guayacol: compuesto estudiado como modelo de lignina.....	43
<b>Figura 27.</b> Estructuras de guayacol identificadas en modelo de lignina de maderas suaves.....	44
<b>Figura 28.</b> Producción de H <sub>2</sub> a (a) 0.05 y (b) 0.1 MPa; producción de CO a (c) 0.05 y (d) 0.1 MPa.....	47
<b>Figura 29.</b> Producción de (a) oxígeno y (b) carbón en forma de grafito a 0.1 MPa.....	48
<b>Figura 30.</b> Producción en mol de (a) hidrógeno, (b) monóxido de carbono, (c) dióxido de carbono y (d) metano a 0.1 MPa.....	48
<b>Figura 31.</b> Consumo de agua a 0.1 MPa de (a) 300 - 1200 °C y (b) 1200-3200 °C. ....	50
<b>Figura 32.</b> Producción de todas las sustancias en el rango de (a) 300 - 1200 °C y (b) 1200-3200 °C a 0.1 MPa y relación a/g de 20. ....	50
<b>Figura 33.</b> Relación H <sub>2</sub> /CO en el gas de síntesis a 0.1 MPa, relación a/g de 20 y distintas temperaturas. ....	51
<b>Figura 34.</b> Monómeros presentes en lignina. ....	58
<b>Figura 35.</b> Radicales libres en la formación de lignina. ....	58
<b>Figura 36.</b> Reacciones de formación para los distintos dilignoles a partir de los radicales libres y las quinonas intermedias.....	59
<b>Figura 37.</b> Reacción de formación del guayacol.....	60
<b>Figura 38.</b> Comportamiento de la Energía libre de Gibbs estándar de reacción.....	62
<b>Figura 39.</b> Capacidad calorífica de dilignoles calculadas mediante modelado molecular y obtenidas experimentalmente. ....	63
<b>Figura 40.</b> Esquema de rutas estudiadas en esta investigación. ....	64

---

## CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN

Actualmente el uso integral de lignina como materia prima en la biorefinación resulta estratégico, pues cuenta con el potencial para la producción de energía y/o productos de valor agregado que convencionalmente provienen del petróleo. Debido al crecimiento de la población, la demanda de energía y productos ha ido en aumento así como los problemas correspondientes de cambio climático. En este sentido, México cuenta con yacimientos petroleros, de gas natural y carbón mineral que le permiten desarrollar una infraestructura económica que se sustenta en la extracción, procesamiento y distribución tanto de materia prima, productos y energía. Sin embargo, existe la necesidad de habilitar plataformas que tengan principalmente dos características: materias primas renovables e impacto ambiental sustentable. Las preguntas podrían ser, ¿Con qué recursos renovables se cuenta?, ¿Cuáles recursos renovables son una opción viable para la producción de energía?, ¿Cuáles recursos renovables son una opción viable para la obtención de productos?, ¿Qué características fisicoquímicas debe tener la materia prima que puede ser utilizada?, ¿Cómo se puede caracterizar la materia prima?, ¿Dónde se encuentra ubicado el recurso renovable?, ¿Qué tipo de impacto ambiental se tendría al utilizar el recurso renovable?, ¿Es posible modificar un proceso actual y lograr la integración de este concepto?, etcétera. El presente proyecto aporta resultados que contribuyen, como elementos de análisis, en la construcción de rutas para una alternativa que considere la lignina como materia prima renovable viable para la producción de energía y productos de valor agregado. Este trabajo de Tesis presenta la caracterización, simulación de procesamiento y análisis de obtención de nuevos productos aportando en la construcción de una plataforma integral.

---

## 1.1 Justificación

La lignina es el único biopolímero natural que contiene en su estructura anillos aromáticos, es el más abundante en la biomasa después de la celulosa. Representa aproximadamente el 30 % en peso de la biomasa y el 40 % del aporte energético. Está formada principalmente por la polimerización de alcohol coniferílico, siringílico y cumarílico (Holladay et al., 2007). Las fuentes de lignina son diversas, por ejemplo: caña, arbusto, pasto y leñosas por mencionar algunas. El mayor porcentaje de lignina se encuentra en las plantas leñosas; los principales componentes en dichas plantas son la lignina, celulosas y hemicelulosas. La lignina representa del 20 al 30 % en madera dura y del 25 al 35 % en madera suave. Una de las fuentes principales de lignina y que tiene un gran potencial de uso es el llamado licor negro que es una corriente enriquecida con lignina, hemicelulosas, extraíbles y compuestos formados por la reacción del proceso químico de obtención de celulosa llamado Kraft (Bajpai, 2013). La estructura de la lignina depende de las unidades que la forman así como de los enlaces entre ellas. En el material lignocelulósico se pueden mencionar siete tipos de enlaces, el  $\beta$ -O-4 es el de mayor abundancia tanto en maderas provenientes de coníferas (madera suave) como en maderas de latifoliadas (madera dura) (Dence & Lin, 1992). Dada la diversidad y complejidad de opciones en la estructura de la lignina, la caracterización estructural sigue siendo un reto así como la asignación de propiedades en correspondencia a una estructura (Vanholme et al., 2008).

En la actualidad la lignina es utilizada como combustible al concentrar el licor negro kraft y alimentarlo a una caldera que ha sido diseñada para este fin. Utilizar esta corriente sub producto de la extracción de celulosa como fuente de calor, es un ejemplo del uso integral de los componentes de la biomasa para, mediante procesos específicos, otorgar valor agregado al momento que son transformados con la opción de producir combustibles, energía y/o químicos (National Renewable Energy Laboratory, 2009).

El potencial de aplicación de la lignina acorde con el Pacific Northwest National Laboratory representa un beneficio a corto plazo debido al grado de avance tecnológico con el que se cuenta. En la Tabla 1 se muestra el estatus que guardan los productos relacionados con energía, combustibles y gas de síntesis (syngas) en cada uno de los 7 criterios de análisis (Holladay et al., 2007)

**Tabla 1.** Productos potenciales derivados de la conversión de lignina.

Productos derivados de la lignina	Condición actual de la tecnología para la lignina *	Grado de dificultad proyectado para la lignina *	Volumen de mercado*	Valor del mercado +	Riesgo del mercado *	Utilidad como bloque *	Expectativas de la lignina como mezcla
Proceso de calor y energía	H	L		\$ 6 /10 <sup>6</sup> Btu	L	NA	NA
Gas de síntesis	H	L++	H	Variable	L	H	NA
<b>Productos de gas de síntesis</b>							
Metanol/Dimetileter	H	L	H	\$0.80/gal	L	H o combustible	Y
Etanol / Mezcla de alcoholes	L	H	H	\$1-\$3.5/gal	L-M	H o combustible	Y
Líquidos de Fischer Tropsch	H	L	H	\$1.5-\$2/gal	L-M	L	Y
Mezcla de combustibles líquidos	M	M	H	\$1.3-\$2/gal	L	L	Y
Gases de 1 a 7 carbonos. Hidrocarburos u oxigenados	L	M – H o dependiendo de la consecuencia de las otras transformaciones	NA	variable	L	Tal vez como uso en reformación/ gasificación	Y

H= Alto o buen nivel de desarrollo M=Moderado o parcial nivel de desarrollo L=Bajo o emergente nivel de desarrollo, requiere de esfuerzo intensivo para su desarrollo

NA=No aplica

+Los precios se refieren al 2005 y mitad del 2006 ++=La tecnología para la gasificación depende del origen de la lignina y en ocasiones su factibilidad puede ser alta, por ejemplo, la gasificación del licor negro puede tener distintos pasos dependiendo del tipo de lignina que lo constituya.

Dadas las necesidades socioeconómicas de la población en nuestro país y el mundo, es necesario replantear los procesos de producción desde una

---

perspectiva sostenible ya que en la medida en la que un proceso pueda aportar productos útiles a la sociedad con el menor impacto negativo al medio ambiente y sin comprometer las posibilidades de las generaciones futuras, se estará avanzando a una era en la que el concepto de producción ya no se asociará a devastar recursos naturales para obtener un solo beneficio sino, al aprovechamiento consciente e integral de los mismos. La Estrategia Nacional de Energía 2013-2027 considera dentro de "Las Medidas de Política Energética" a la transición energética como un elemento para: *“promover la eficiencia y la sustentabilidad energética y reducir la dependencia de los hidrocarburos como fuente primaria de energía”* (Secretaría de Energía, 2013).

Por lo anterior, este trabajo de investigación tiene como base de estudio el licor negro industrial kraft producto de la obtención de celulosa de madera suave de *pinus spp*, que es una corriente enriquecida con lignina. De esta forma, se aportan elementos para la definición cualitativa y cuantitativa de la lignina, así como su procesamiento para la obtención de gas de síntesis y productos de valor agregado como una estrategia para expandir procesos de transformación existentes.

## **1.2 Hipótesis**

La obtención de lignina proveniente de licor negro de cocción industrial kraft de *Pinus spp*, la caracterización experimental y teórica, así como la simulación de procesos de transformación, permitirá plantear escenarios en el concepto de biorefinación incrementando el valor agregado a los productos intermedios y finales.

---

### 1.3 Objetivo General

Proponer una ruta de caracterización y transformación de licor negro y lignina proveniente del proceso de obtención de celulosa de *Pinus* spp mediante el Proceso Kraft a nivel industrial, que permita obtener gas de síntesis (CO e H<sub>2</sub>) y productos de valor agregado incrementando valor a la cadena de transformación.

### 1.4 Objetivos particulares

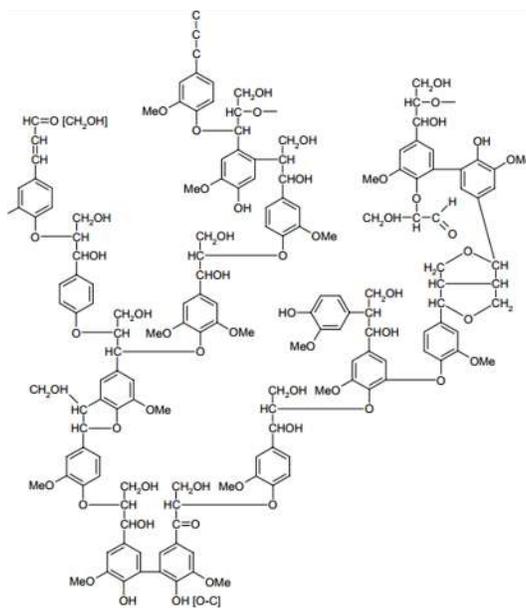
1. Caracterizar fisicoquímicamente el licor negro kraft de cocción de *Pinus* spp (LNK), lignina kraft técnica (LK) obtenida de LNK de *Pinus* spp y lignina kraft técnica (LKT).
2. Caracterizar estructuralmente la lignina kraft (LK) obtenida de LNK de *Pinus* spp y lignina kraft técnica (LKT).
3. Análizar termogravimétricamente la lignina kraft (LK) obtenido de LNK de *Pinus* spp y lignina kraft técnica (LKT).
4. Análizar termodinámicamente el proceso de transformación de lignina de maderas suaves utilizando un material representativo de la misma para la obtención de gas de síntesis.
5. Realizar el modelado molecular de estructura representativa de la lignina de maderas suaves para la obtención de propiedades termodinámicas de la misma.

---

## CAPÍTULO II. ANTECEDENTES

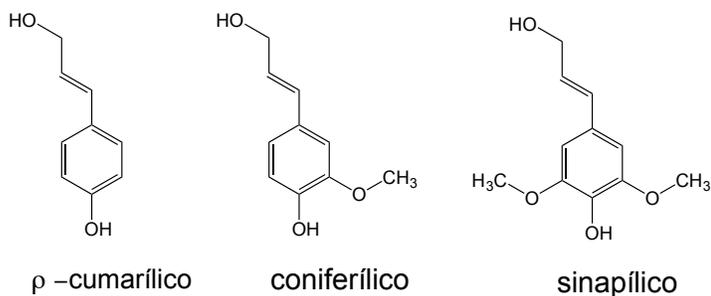
### 2.1 Características estructurales de la lignina.

Existen reportados distintos usos de la lignina así como distintas fuentes de obtención. Algunos procesos aprovechan del licor negro subproducto del proceso químico de obtención de celulosa llamado Kraft para producir energía. Otros obtienen lignina a partir de algún material de alto contenido en su composición, generalmente lignocelulósico, para después transformarla en productos de valor agregado. Sin embargo, el reto consiste en establecer rutas de extracción de lignina sin sacrificar otros componentes de la materia prima y rutas de transformación. En los casos mencionados, es imprescindible la caracterización de la corriente de alimentación. La lignina, después de la celulosa, es el segundo componente más abundante e importante de las sustancias orgánicas poliméricas en las plantas (Fengel & Wegner, 1989). No se encuentra lignina presente en plantas primitivas como los hongos, algas y líquenes (Freudenberg & Neish, 1968). De todos los componentes de la biomasa, la lignina es el único que está formado por anillos aromáticos; muchos aspectos relacionados con su comportamiento químico aún permanecen desconocidos. Un ejemplo de lo diverso de su química es la estructura específica que la lignina presenta en la madera dependiendo de la ubicación en el xilema, sin embargo, los principales elementos estructurales de la misma han sido identificados (Sjöström, 1981). En la Figura 1 se presenta la estructura característica de la lignina de maderas suaves (Adler, 1977).

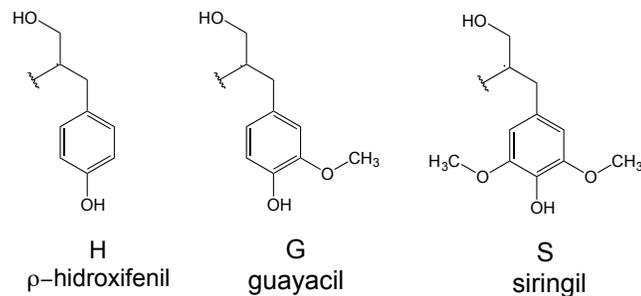


**Figura 1.** Modelo estructural de lignina de maderas suaves.

La lignina de maderas suaves se encuentra formada principalmente de unidades guayacilo originadas por la polimerización del alcohol trans coniferílico, la lignina de maderas duras se encuentra conformada por unidades de guayacilo y siringilo copolímero formado por el alcohol trans coniferílico y trans sinapílico, la lignina de arbustos contiene p hidroxifenol derivado del alcohol trans p cumarílico (Azadi et al., 2013). La Figura 2 muestra la estructura de los alcoholes; la biomasa que contiene lignina está formada por una o más de las tres unidades conocidas que se identifican en la Figura 3: p hidroxifenol, guayacilo y siringilo (Sakakibara & Sano, 2000).



**Figura 2.** Alcoholes precursores de la lignina.



**Figura 3.** Unidades que forman la lignina.

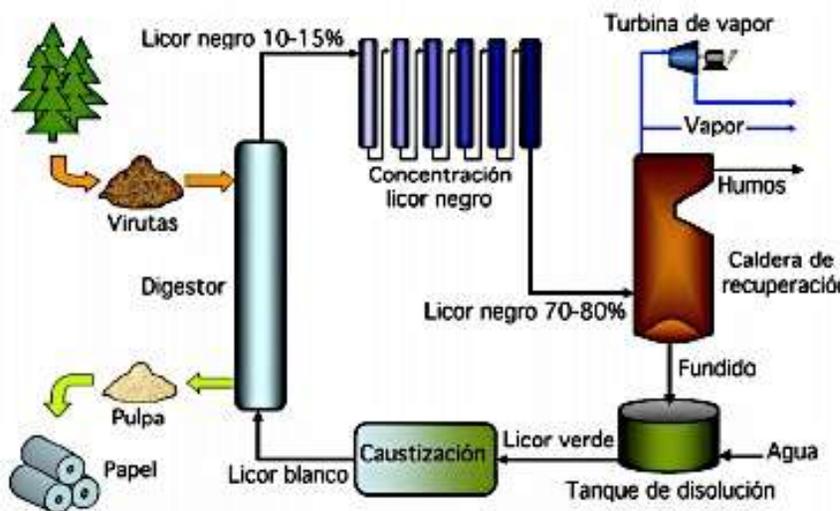
La presencia de muchos y no sencillos enlaces entre carbono y carbono vuelve compleja la degradación del polímero a fragmentos de bajo peso molecular. Aún no ha sido posible aislar completamente todas las partes que componen la lignina por lo que se ha complicado el conocer de forma completa la estructura de dicha molécula. En 1968 Freudenberg et al. realizaron el trabajo de biosíntesis de la lignina in vitro lo cual ha ayudado a conocer un poco más de su estructura (Sakakibara & Sano, 2000). Se sabe que los siguientes procesos son efectivos para la degradación de la lignina: hidrogenólisis catalítica, hidrólisis controlada y degradación por tioacetólisis o tioacidólisis seguida por una reducción (Sakakibara & Sano, 2000). Los datos cuantitativos que se pueden tener respecto al número de estructuras y enlaces presentes pueden ayudar a conocer más de su comportamiento. Los rayos ultra violeta (UV), infrarrojos (IR) y la resonancia magnética nuclear (RMN) junto con algunas modificaciones químicas han contribuido a estimar la frecuencia de los grupos funcionales y los tipos de enlaces (Sakakibara & Sano, 2000).

## **2.2 Licor negro como materia prima para producción de energía y sustancias de valor agregado.**

Para la obtención de pulpa celulósica existen distintos procesos: mecánicos, semi-mecánicos, semi-químicos y químicos (Libby, 1967); en éste último grupo, a diferencia de los anteriores, la eliminación de hemicelulosas y lignina es mayor. En México en el año 2011 se produjeron 138,000 toneladas de

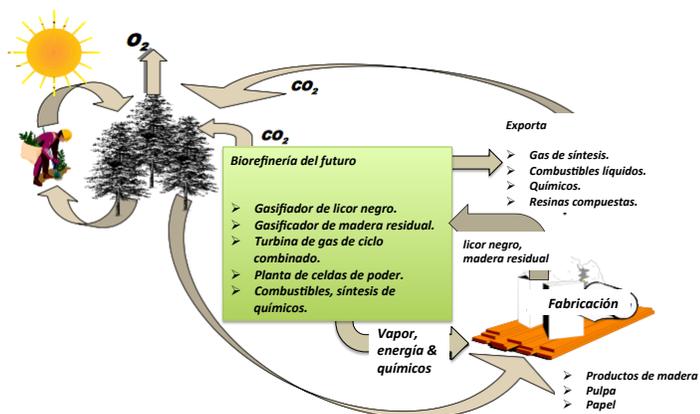
---

celulosa mediante proceso químico a partir de madera (FAO, 2013). Dentro de los procesos químicos, el proceso al sulfato, también conocido como Proceso Kraft, es altamente utilizado a nivel industrial ya que se obtiene celulosa con mejores propiedades mecánicas y tiene perfectamente establecido el proceso de recuperación de reactivos. En la Figura 4 se muestra el proceso Kraft (Diez, 2014).



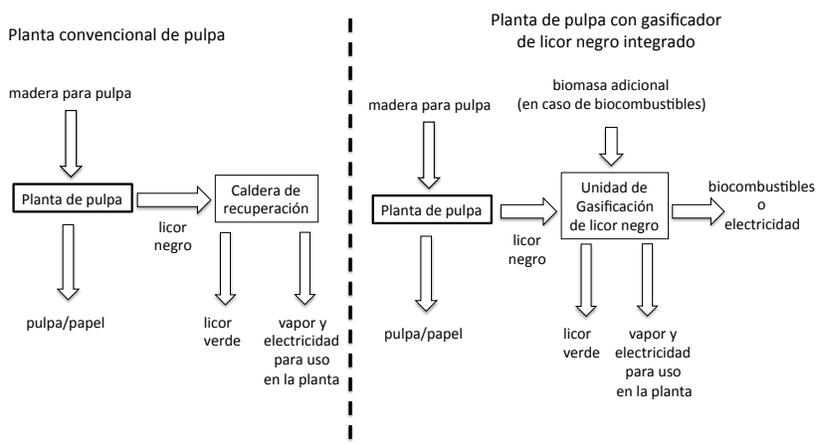
**Figura 4.** Proceso kraft con recuperación de reactivos y energía.

El licor negro como residuo de la cocción contiene una gran cantidad de lignina. Tras ser sometida a una serie de evaporadores la corriente de licor negro es utilizada como combustible en una caldera de recuperación logrando así obtener energía y recuperar los compuestos inorgánicos. Los compuestos orgánicos resultantes son sometidos a una serie de reacciones para obtener una mezcla intermedia (licor verde) que permiten regenerar los reactivos de cocción (licor blanco) (Libby, 1967). Sin embargo, existe el potencial de utilizar el licor negro como materia prima y obtener gas de síntesis y otros productos tales como: vainillina, antraquinona etc... además de continuar generando energía. Un esquema de lo anterior se presenta en la Figura 5 (Larson et al., 2006).



**Figura 5.** Esquema de biorefinería del futuro.

La Figura 6 presenta las dos vertientes para una planta de producción de celulosa (Naqvi et al., 2010). De lado izquierdo el proceso ya establecido que utiliza el licor negro como combustible en la caldera de recuperación. De lado derecho la integración del proceso de gasificación de licor negro con la inclusión de alimentación de biomasa para poder cumplir el balance de materia y energía, obteniéndose además de licor verde, vapor y electricidad materia prima para biocombustibles o electricidad.



**Figura 6.** Propuesta de integración del proceso de gasificación de licor negro a la planta de pulpa.

Referente a la producción de gas de síntesis a partir de lignina se tienen distintos desarrollos. El gas de síntesis es una mezcla de CO e H<sub>2</sub>, se puede producir a partir del gas natural y también de biomasa. Es de resaltar lo

estratégico de la producción de gas de síntesis (syngas) ya que es el inicio para una serie de procesos que permiten obtener compuestos como: amoníaco, metanol, etanol etc. y que se pensaba el petróleo era la única fuente de obtención. La Figura 7 muestra algunos de los procesos que tienen como materia prima el gas de síntesis (PL & DC, 2003).

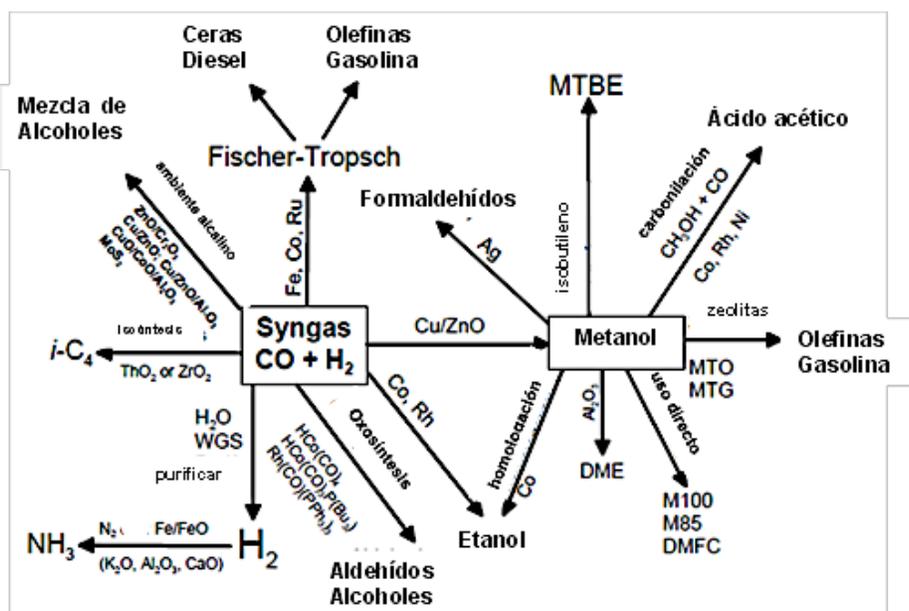


Figura 7. Rutas de conversión de gas de síntesis.

Para llevar a cabo la gasificación existen procesos a alta temperatura 900-1000 °C y procesos a baja temperatura de 600-850°C (por debajo de los puntos de fusión de las sustancias inorgánicas), evitando así posibles explosiones al contacto con líquidos (Patrick & B, 2003).

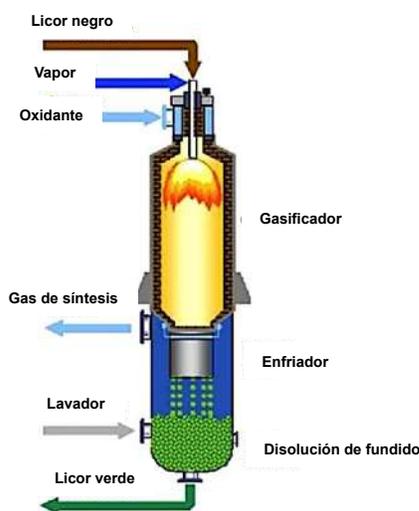
A continuación se presenta una revisión de las tecnologías desarrolladas para gasificación de licor negro.

**Chemrec.** Proceso que se lleva a cabo de 950–1000 °C y 32 bar, utiliza oxígeno como agente gasificante (Ekbon et al., 2003). El lecho del gasificador contiene Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> formado durante la gasificación. Las altas temperaturas producen un fundido de los constituyentes inorgánicos del licor

---

negro, los componentes orgánicos son transformados a CO, H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub>, el gas de síntesis y el fundido salen del reactor, después de haber tenido un tiempo de residencia de 5 a 10 s, a un enfriador y son separados simultáneamente. El fundido es disuelto en un lavado formando licor verde que es bombeado al tanque de solución. El licor verde es enfriado de 220 °C a 90°C (Berling et al., 2002).

El primer gasificador Chemrec fue instalado en 1996 en la Planta de Weyerhaeuser New Bern en Carolina del Norte USA. Un mejor desarrollo en gasificación de Chemrec es la instalación de un soplador de oxígeno con el gasificador de licor negro presurizado en Pitea Suecia que se muestra en la Figura 8 (Chemrec, 2012).



**Figura 8.** Gasificador Chemrec con sección de enfriamiento.

**SCA Billerud.** Desarrolló por primera vez un proceso que fue implementado en Ortviqen, fue operado durante 16 años recuperando sulfito de calcio del licor negro. Operaba a 725 °C y el gas era enfriado en un intercambiador de calor a 150°C antes del lavado y la limpieza ciclónica. El principal problema de este proceso fue la baja conversión de carbón atribuida a los cortos tiempos de residencia en el reactor, sin embargo operó de forma accesible y con menor mano

---

de obra en comparación con la caldera de recuperación que operaba en paralelo (Dahlquist & Jones, 2004).

**MTCI gasificación en lecho fluidizado.** Proceso operado en un rango de 600–620 °C (Whitty & Verrill, 2004) fue instalado en Norampac y Georgia Pacific Pulp Mills (Patrick & B, 2003). En 1996 Weyerhaeuser y New Bern instalaron planta piloto con capacidad de 2 ton/h de sólidos de licor negro (Naqvi et al., 2010). Este sistema de gasificación a bajas temperaturas se basa en un calentamiento indirecto del lecho fluidizado de cristales de carbonato de sodio (Dural Swami et al., 1991) (Whitty & Verrill, 2004). El licor negro es alimentado al lecho fluidizado recubierto de partículas de carbonato de sodio, dando como resultado altas cantidades de calor y vapor reformado. La temperatura del lecho (600 a 620°C) se mantiene debajo del punto de fusión del sodio y potasio evitando así la formación de fundido. Los compuestos orgánicos del licor negro son gasificados obteniendo gas de síntesis rico en hidrógeno con un porcentaje cerca del 73% (Naqvi et al., 2010). El sulfito de sodio en el licor negro es reducido a sulfuro de sodio por reacción con monóxido de carbono e hidrógeno. El gas de síntesis lavado con una solución alcalina que produce licor verde. La tecnología ofrece avances significativos como: (Whitty & Verrill, 2004)

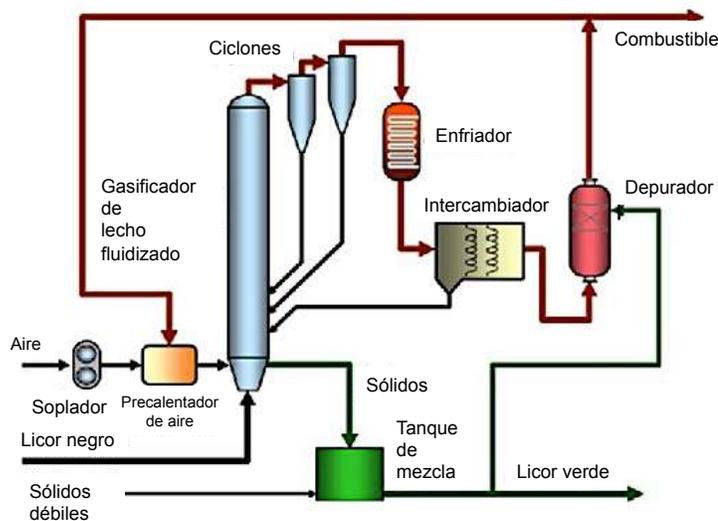
- Transferencia de calor eficiente.
- Alta eficiencia de combustión.
- Baja emisión de NOx.
- Ausencia de partes móviles.
- Presión que impulsa la extracción de gas para fluir a través de un calentador y generador.

La baja conversión de carbón debido a las baja temperaturas es el mayor inconveniente de la tecnología MTCI pero, aun así la eficiencia térmica es buena cerca del 70% en comparación con el 65 % o menos de las calderas de recuperación convencionales (Suresh, 2002).

---

**Proceso DARS.** La caustificación directa permite la conversión de carbonato de sodio a hidróxido de sodio durante la gasificación de licor negro cuando se forma el fundido de la gasificación es disuelto en agua, esto elimina los requerimientos de separación de la unidad de caustificación y la gran cantidad de energía del horno de cal. La primera planta comercial con tecnología DARS operó en Burnie, Tasmania (Grace, 1987). El carbonado de sodio reacciona con partículas de óxido férrico en un lecho fluidizado para producir ferrita de sodio y posteriormente obtener hidróxido de sodio por la hidrólisis de la ferrita de sodio. Este proceso puede proveer una tecnología simple de recuperación para plantas de pulpa de pequeña escala. A diferencia de lo que sucede con los fundidos en los sistemas de recuperación convencionales, los productos de combustión son sólidos, haciendo el proceso seguro. Aun así, un reto de este proceso es controlar el nivel de oxidación del óxido de hierro, ya que se forman compuestos que no son inertes. Otro problema es la formación de grandes cantidades de polvo de óxido de hierro resultado inadecuado para plantas comerciales (Naqvi et al.,2010).

**BLG con caustificación directa.** Durante los 90's, ABB desarrolló una nueva tecnología de gasificación de licor negro con caustificación directa y optimización de energía (Dahlquist & Jones, 2004). Un lecho fluidizado de dióxido de titanio bajo condiciones de 5 bar de presión y un rango de temperaturas de 650–720°C es inyectado con licor negro, el dióxido de titanio reacciona con el carbonato de sodio y forma titanato de sodio y carbonato que es convertido a dióxido de carbono para realizar la caustificación directa mostrado en la Figura 9 (Naqvi et al., 2010) (Whitty & Verrill, 2004) (Whitty & Verrill, 2004).



**Figura 9.** Gasificador de licor negro con caustificación directa.

**Gasificación Catalítica Hidrotérmica.** El proceso también es conocido como oxidación en agua supercrítica (SCWO). Es importante mencionar que el licor negro no ha sido gasificado en estas condiciones en una planta piloto, pocos estudios experimentales han sido realizados (Naqvi et al., 2010) a temperaturas y presiones por encima del punto crítico del agua ( $T > 374,1^{\circ}\text{C}$  y  $P > 218,1 \text{ atm}$ ), el comportamiento de la misma es muy diferente al que presenta en condiciones estándar. No hay distinción entre fase gaseosa y fase líquida. En tales condiciones, el agua se somete a cambios significativos en sus propiedades físicas, incluyendo disminuciones en la constante dieléctrica, conductividad térmica, los iones, la viscosidad y densidad. El agua supercrítica por lo tanto actúa como homogenizadora, disolvente no polar con alta difusividad y propiedades de transporte. Es capaz de disolver muchos compuestos orgánicos y gases, los compuestos orgánicos en agua supercrítica pueden descomponerse fácilmente en productos gaseosos. El alto contenido de agua en el licor (cerca del 80%) bajo condiciones críticas podría incrementar la reacción de gasificación de los compuestos orgánicos a gas de síntesis (Sricharoenchaikul, 2009).

---

Existen ya experiencias de procesamiento y uso de lignina distintas a la gasificación: como aditivo en la fabricación de los poliuretanos pues tiene el potencial de incrementar las propiedades del material a bajo costo además de desplazar el uso de compuestos tóxicos como aromáticos e isocianatos y derivados del petróleo. Es importante considerar que el uso que se puede dar a la lignina es eliminando el azufre presente, azúcares y cenizas (Van Heiningen, 2006). Otros productos derivados de la lignina y que se comercializan actualmente son aditivos para cerámicos, agentes de dispersión para agro químicos, nutrición de plantas, aditivos en concretos, fabricación de refractarios, emulsificantes, dispersantes, agentes quelantes por mencionar algunos (Holladay et al., 2007).

### 2.3 Biorefinación y plataformas de desarrollo.

Es necesario puntualizar que la búsqueda de nuevas materias primas para nuevos procesos que permitan el aprovechamiento de forma integral se engloba en el concepto de biorefinación. En la Figura 10 se muestra la forma en que la biorefinación de productos lignocelulósicos otorga valor agregado a sus componentes, la biomasa es separada en: azúcares (celulosa, hemicelulosa y almidón), lignina, proteínas y aceites (Holladay et al., 2007).

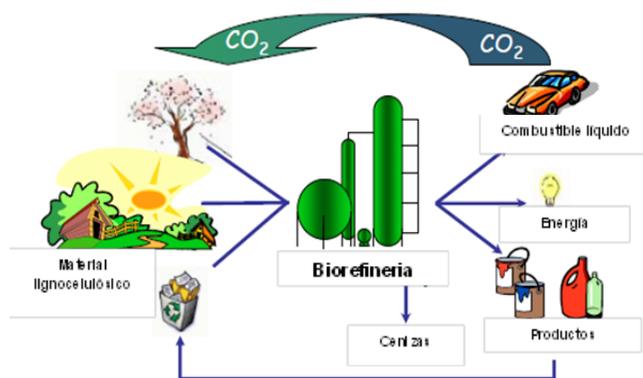


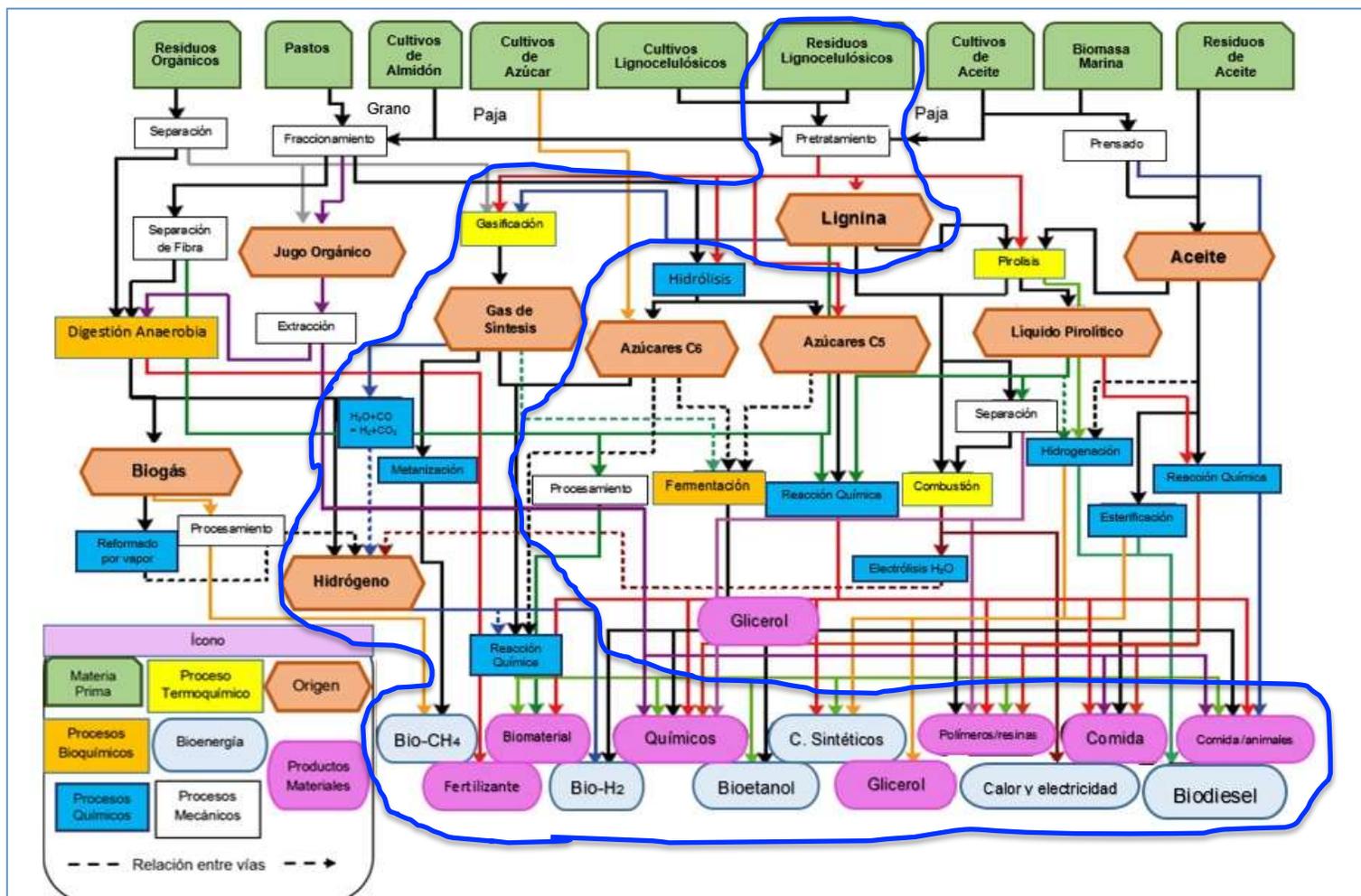
Figura 10. Concepto de biorefinería.

---

De acuerdo a los sistemas que las integran las bio-refinerías pueden clasificarse por (IEA Bioenergy, 2010):

- Plataformas de desarrollo: “plataforma de azúcar”, “plataforma del gas de síntesis” etc....
- Productos: combustibles (bioetanol) o materiales (químicos como vainillina).
- Materia prima: puede tener como origen los residuos de la agricultura, residuos forestales y desechos industriales (corteza, aceites que han sido utilizados para cocer, licor negro producto de la cocción de madera etc.).
- Procesos de conversión: bioquímicos (fermentación), termoquímicos (pirolisis), químicos (esterificación) y mecánicos (fraccionar).

La Figura 11 muestra los conceptos relacionados a las distintas clasificaciones de las biorefinerías (IEA Bioenergy, 2010)



**Figura 11.** Visión general de las actuales plataformas, productos, materias primas y procesos de conversión.

---

Ahora bien, en relación al estado que guarda la biorefinación la Agencia Internacional de Energía (AIE), que fue creada en 1974 en el marco de la Organización y Cooperación para el Desarrollo Económico (OCDE), desarrolla un programa internacional de energía con algunos de los países miembros. En el documento publicado con el nombre de “IEA Bioenergy Task 42 Biorefinery” 2010 comparten un análisis de fortalezas, oportunidades, debilidades y amenazas (FODA) en relación a las biorefinerías el cual dice lo siguiente (IEA Bioenergy, 2010):

#### Fortalezas

- Aumento del valor agregado en la utilización de la biomasa.
- Maximizar la eficiencia de conversión de la biomasa minimizando los requisitos de las materias primas.
- La obtención de una gama de productos (alimentos, materiales, químicos) y la bioenergía (combustibles, energía y / o calor) que colabora con la economía.
- Estructura sólida de conocimientos disponible para el desarrollo de nuevas oportunidades.
- Se basa en la agricultura, alimentos, y las industrias forestales.

#### Debilidades

- Amplia área indefinida y sin clasificar.
- Necesaria participación e interés de los diferentes sectores del mercado (agroindustria, energía, química, etc.) para complementar la cadena de valor de la biomasa.
- Procesos/conceptos más prometedores de biorefinación.
- Cadenas de valor de la biomasa más prometedoras, no se encuentran claros los actuales y futuros volúmenes y precios del mercado.
- El estudio y desarrollo de conceptos en lugar de su implementación en el mercado.
- La variabilidad de la calidad y la densidad de energía de la biomasa.

---

## Oportunidades

- La biorefinería puede lograr una significativa contribución al desarrollo sustentable.
- Desafiar la política nacional, europea e internacional identificando que los objetivos de carácter internacional se centran en el uso sostenible de biomasa para la producción de bioenergía.
- Consenso internacional sobre el hecho de que la disponibilidad de biomasa es limitada por lo que la materia prima se debe utilizar tan eficientemente como sea posible, es decir, el múltiple desarrollo de usos en biorefinerías en un marco de escasez de materias primas y energía.
- El desarrollo de un portafolio internacional de conceptos de biorefinería, incluyendo la integración técnica de los procesos.
- Fortalecimiento de la posición económica de los diversos sectores del mercado (por ejemplo, agricultura, silvicultura, productos químicos y la energía).

## Amenazas

- Cambio económico y la volatilidad de los precios de los combustibles fósiles.
- Rápida implementación de otras energías renovables, tecnologías que cubren las exigencias del mercado.
- Bioproductos y bioenergía son evaluados en un estándar más alto que los productos tradicionales (no hay igualdad de condiciones).
- Disponibilidad y contractibilidad de las materias primas (por ejemplo, el cambio climático, las políticas, logística)
- Alta inversión de capital para las pruebas piloto y de demostración, iniciativas difíciles de establecer ya que existe una infraestructura industrial que no puede ser remplazada.
- Cambio de las políticas gubernamentales
- Cuestionamiento acerca de alimentos/alimentación/combustibles (uso de suelo) y sostenibilidad en la producción de la biomasa.
- Generalmente el objetivo de los usuarios finales se centra en un solo producto.

---

El resultado de los puntos anteriores enmarca de forma general el desempeño de la biorefinación independientemente del tipo materia prima que se procese. Para lignina, el Pacific Northwest National Laboratory en 2009 y con el liderazgo de JE Holladay, JJ Bozell, JF White y D Jhonson, realizó un estudio de usos potenciales de la lignina en la biorefinación, principalmente se consideran tres líneas de desarrollo (Holladay et al., 2007):

- a) energía , combustibles y gas de síntesis (syngas)
- b) macromoléculas
- c) compuestos aromáticos y diferentes monómeros

En la primera línea lo que se busca es romper totalmente su estructura polimérica, en la segunda se busca romper de forma selectiva los enlaces que unen de manera natural a las moléculas de gran tamaño que la forman y por último se tiene una posición intermedia entre la primera y segunda línea de desarrollo que busca obtener los compuestos aromáticos mediante la ruptura de la compleja estructura molecular (Holladay et al., 2007).

La aportación de esta investigación contribuye al planteamiento de un panorama integral para la transformación de lignina como fuente de energía y/o compuestos de valor agregado ya que propone: fuente de materia prima, obtención, caracterización experimental y teórica, y procesamiento de lignina.

---

## CAPÍTULO III. SEPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LIGNINA A PARTIR DE LICOR NEGRO KRAFT

La fuente de obtención de lignina es el primer cuestionamiento a resolver, el segundo es el proceso de obtención y el tercero la caracterización. La fuente puede ser la extracción de la biomasa eliminando celulosa y hemicelulosas o a partir de un subproducto de otro proceso. La utilización de licor negro se puede contextualizar al concepto de biorefinación ya que la corriente a utilizar es subproducto de un proceso previo con objetivo cumplido. El proceso de obtención de lignina debe considerar la separación con la mínima afectación a la estructura presente de inicio. Ya que la fuente y el proceso de obtención de la lignina se tiene definido, el siguiente punto por atender es la caracterización. Debido a la variedad estructural de la lignina es importante conocer las propiedades pues son el punto de partida para el procesamiento. En este capítulo se describe la metodología y resultados en la obtención y caracterización de lignina de *Pinus* spp, la fuente es licor negro kraft de cocción industrial.

### 3.1 Metodología

El licor negro kraft (LNK) producto de la cocción industrial de *Pinus* spp es la materia prima para la obtención de lignina en esta investigación y fue proporcionado por la empresa Grupo Scribe Planta Morelia. El licor negro fue caracterizado. Se obtiene dos tipos de lignina (LK1 y LK2) por medio de precipitación utilizando ácido inorgánico y ácido orgánico. Se integra a la investigación lignina kraft baja en sulfonatos grado técnico (LKT) proporcionada por Sigma Aldrich.

---

### 3.1.1 Precipitación.

La metodología utilizada comprende las etapas de acondicionamiento, precipitación, centrifugado, filtrado/lavado y secado (González et al., 2007). Para la precipitación con ácido orgánico se realiza una modificación a la metodología a partir de la etapa de centrifugado que consiste en dejar en reposo 24 horas para filtrar/lavar por gravedad y ya que se tiene el pH neutro el secado se lleva a temperatura ambiente por aproximadamente 48 horas.

### 3.1.2 Caracterización fisicoquímica.

En la Tabla 2 se muestran las técnicas utilizadas en el tratamiento de licor negro kraft de *Pinus* spp (LNK), las normas TAPPI (Technical Association of the Pulp and Paper) son utilizadas así como otros procedimientos.

**Tabla 2.** Técnicas utilizadas en la caracterización fisicoquímica del licor negro y lignina.

Propiedad	Licor Negro
pH	Potenciométrico (Accumet AB15 Fisher Scientific Basic)
Sólidos	T 650 om-99
Cenizas	T 625 cm-85
Densidad	T 625 cm-85
Viscosidad	Viscosímetro (Anton Paar Stabinger Viscometer)
Poder Calorífico	T 684 om-02
	Lignina
Humedad	Método Karl-Fischer
Poder Calorífico	Bomba calorimétrica (Parr 6772 Calorimetric Thermometer)
Solubilidad	Parámetros de Solubilidad de Hildebrand

---

### 3.1.3 Caracterización estructural.

Se aplican diversas técnicas tanto a la lignina kraft técnica (LKT) y para la lignina precipitada con ácido inorgánico (LK1) y lignina precipitada con ácido orgánico (LK2). A continuación se mencionan las condiciones para cada una de ellas:

Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR). El espectro para sólido fue obtenido con equipo Perkin Elmer Spectrum 100 FT-IR Spectrometer, cinco barridos y rango de 600-4000 nm.

Análisis termogravimétrico - térmico diferencial (TGA-DGA) acoplado a espectrómetro infrarrojo. Las muestra de lignina fueron tratadas en un equipo modelo 2960 SDT de TA Instrument la rampa de calentamiento 20 °C/min de temperatura ambiente a 900 °C y el pico de mayor pérdida de peso fue analizado en infrarrojo.

Resonancia Magnético Nuclear. Equipo Varian Mercury Plus-200. Condiciones: Solvente acetona, temperatura ambiente , retraso 1.000 seg, pulso 48.5 grados, tiempo adquirido 3.600 seg, ancho 5998.8 Hz, 56 repeticiones, observar H1 400.1553107 MHz, línea de proceso 0.2 Hz, tamaño FT 65536.

Espectroscopía de Masas. Detección ESI-MSIT, ionización negativa y positiva,  $m/z$  de 70-400. Las condiciones cromatográficas : columna: Luna C18 (150x2mm, 3 $\mu$ m) de Phenomenex, fases móviles:B-acetonitrilo, 0.1% ácido fórmico, A-formiato de amonio 20 mM, 0.1 % ácido fórmico, pH ~ 3.2, programa de gradiente: 0-1 min 10 % B; 1-11 min 60 % B; 11-14 min 80 % B; 14-21 min (tiempo de equilibrio) 15 % B, temperatura ambiente, 0.2 ml/min de flujo, volumen de inyección: 5  $\mu$ l.

---

## 3.2 Resultados

### 3.2.1 Propiedades fisicoquímicas de licor negro kraft (LNK).

Los resultados de la caracterización del licor kraft de *Pinus* spp que a continuación se discuten aparecen en la Tabla 3 . El pH de 12 es reportado para licores kraft con álcali residual (Sanjuán, 1997) , un pH menor y una alta cantidad de sólidos favorece la precipitación de la lignina, en este caso el pH del licor analizado es de 12.02. El contenido de sólidos del 19 % está cercano al 16 % (Sanjuán, 1997) y 15 % (Fernández, 2014) que se reporta para el inicio del proceso de evaporación previo a ser alimentado a la caldera; es importante mencionar que este valor se modifica dependiendo de las necesidades operativas en la etapa de recuperación de reactivos del proceso kraft en cada una de las Plantas. El contenido de cenizas del 35 % es más alto que el de Tapia 30 % (Tapia, 2005) esto puede deberse al contenido de reactivos para la cocción, ya que las cenizas están calculadas como compuestos sulfatados producto de las reacciones de cocción. Analizando la densidad, el valor de  $1.09 \text{ g/cm}^3$  concuerda con el comportamiento de densidad en función del porcentaje de sólidos que para licor de madera suave reporta Cardoso et al. (2006) y en los resultados de Tapia (Tapia, 2005); ya que la composición del licor es agua y sólidos (celulosa, hemicelulosas, lignina y materia inorgánica) se hace evidente la cantidad de agua presente ya que la densidad es muy cercana a  $1 \text{ g/cm}^3$ . La viscosidad esta relacionada con la facilidad que tendrá la corriente para ser transportada, el valor de 2.3 cP obtenido concuerda con el 2.0 que reporta Tapia para licor de cocción kraft de *Pinus radiata* (Tapia, 2005). El poder calorífico determina la cantidad de energía contenida en la corriente, en este caso el valor para el licor es de 3247 kJ/kg, es un valor pequeño pues el mayor componente en la corriente es agua, razón por la que se concentra la corriente en el tren de evaporadores incrementando su poder calorífico.

**Tabla 3.** Caracterización de licor negro kraft (LNK)

Propiedad	Valor obtenido para Licor negro kraft
pH	12.02
Sólidos (%)	19.07
Cenizas (%)	35.1
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	1.09
Viscosidad (cP)	2.3179
Poder Calorífico (KJ/kg)	3247.07

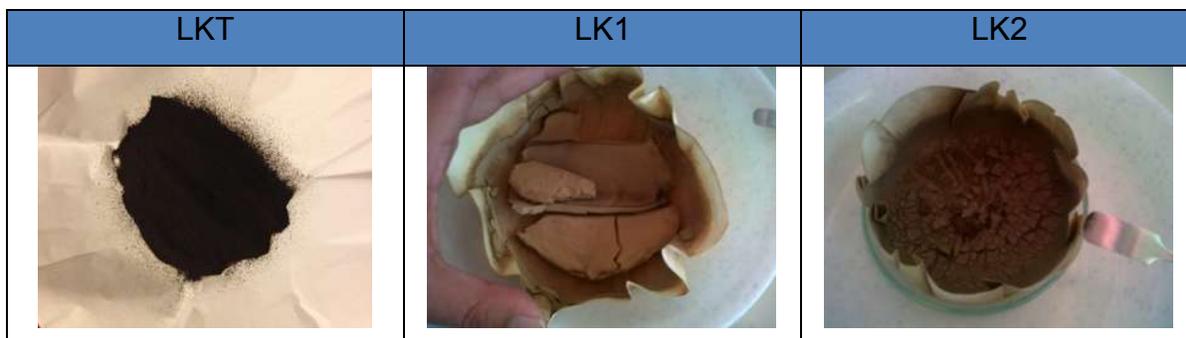
### 3.2.2 Propiedades fisicoquímicas ligninas

La Tabla 4 muestra los valores obtenidos en la caracterización de las ligninas precipitadas (LK1 y LK2) y la lignina técnica (LKT).

**Tabla 4.** Caracterización de ligninas (LKT, LK1 y LK2).

	Lignina Técnica Kraft (LKT)	Lignina Kraft 1 (LK1)	Lignina Kraft 2 (LK2)
Humedad (%)	12.42	9.64	6.94
Lignina base seca (% sólidos LNK)		38	24.7
Poder calorífico (KJ/kg)	19520.28	24592.84	25721.18

La lignina grado técnico (LKT) es la que retiene más humedad, mientras que LK2 retiene casi la mitad de la LKT, el valor de la LK1 es más cercano a la LK2. A simple vista puede apreciarse que las partículas para LKT se presentan pulverizada mientras que LK2 forma conglomerados y es muy fina lo que coincide con la dificultad que se presentó en la precipitación durante la etapa de filtrado que puede apreciarse su aspecto en la Figura 12.



**Figura 12.** Aspecto de las distintas ligninas estudiadas en esta investigación.

La cantidad de lignina recuperada en el proceso de precipitación es mayor cuando se utilizó el ácido inorgánico, un 38 % en base a lo sólidos, mientras que para la lignina precipitada con ácido orgánico el porcentaje fue menor, 24.7 %, esto puede deberse a la dificultad que presentó para ser separada de la suspensión formada al momento de la acidificación lo que provocó mermas en la recuperación. En el trabajo de Cardoso et al. se reporta 39 % de lignina en base a los sólidos secos (Cardoso et al., 2006) valor cercano al obtenido para LK1.

El poder calorífico de las ligninas es mayor para la precipitada con ácido orgánico (LK2), seguida de LK1 y finalmente la LKT, lo que puede relacionarse con el grado de fragmentación. Los valores obtenidos para LK1 y LK2 son mayores al de 23,500 KJ/kg que reportan Blunk y Jenkins de capacidad calorífica para lignina obtenida a partir del residuo del proceso de fermentación de madera suave (Blunk & Jenkins, 2000). Esto puede ser por el proceso al que fue sometida la madera que pudo promover la de-polimerización o fragmentación del material estudiado. Se parte del mismo licor negro y para la LK1 se utilizó un ácido inorgánico que, en comparación con el orgánico tiene una mayor actividad por lo tanto se propone que la fragmentación continúa durante la precipitación (González et al., 2007). Estructuras sencillas producirán menor energía, esta fragmentación se verifica con el valor del poder calorífico. Ya que no se cuenta

---

con información referente al proceso de precipitación para la LKT por parte del proveedor, se presume entonces que ha sido usado un ácido inorgánico fuerte que debilitó la lignina estructuralmente.

En las pruebas de solubilidad realizadas se considera el valor del parámetro de Hildebrand y la polaridad para cada uno de los solventes propuesto. Los valores para los distintos solventes así como la imagen que muestra la prueba se encuentran en la Tabla 5. La LKT tuvo la mejor solubilidad en agua mostrando que tiene una alta polaridad. La LK1 se disolvió favorablemente en solventes de baja polaridad, acetona, etanol y metanol, esta lignina se obtuvo a un pH de 2. González et al mencionan la afinidad de la lignina obtenida a pH de 2 por los solventes de baja polaridad (González et al., 2007). La lignina precipitada a un pH de 3 y con ácido orgánico (LK2) tiene afinidad con solvente de baja polaridad, bajo valor en el parámetro de Hildebrand y grupo carbonilo. Los grupos fenólicos son afines a compuestos de alta polaridad como el agua relacionando lo anterior con el grado de solubilidad de las ligninas puede considerarse que, la LKT contiene mayor grupos fenólicos en comparación con la lignina LK1 y que la LK2 es la que contiene menor cantidad asumiendo que sus componentes tendrán pesos moleculares mayores.

**Tabla 5.** Solubilidad de lignina técnica (LKT) y precipitadas (LK1 y LK2).

LKT / LK1 / LK2	SOLVENTE		LKT	LK1	LK2
	Parámetro de Hildebrand (cal/cm <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>	Polaridad			
	Acetona		no	Si	Si
	9.77	5.4			
	Etanol		no	Si	+/-
	12.9	5.2			
	Metanol		no	Si	+/-
	14.5	6.6			
	Agua		si	No	No
	23.4	9			

La caracterización previa presenta un esquema para evaluar el desempeño tanto del licor negro como de las ligninas obtenidas dentro de la biorefinación.

---

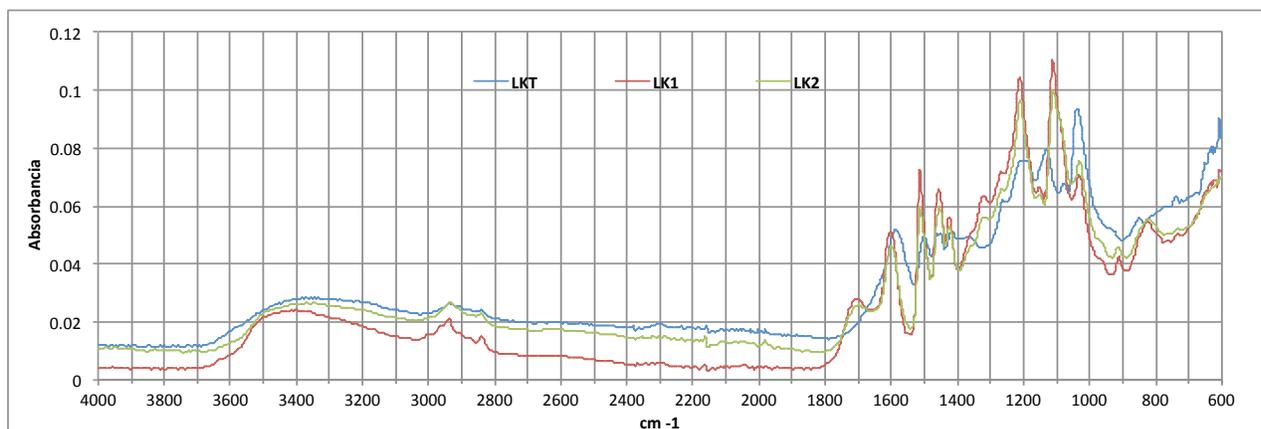
### 3.2.3 Caracterización estructural de ligninas.

#### 3.2.3.1 Espectroscopia Infrarroja de LKT, LK1 y LK2.

En la Figura 13 se muestran los espectros obtenidos para las ligninas LKT, LK1 y LK2. Se observa diferencia entre las curvas que cada lignina describe, sin embargo la LKT tienen diferencias significativas en relación a las otras dos ligninas. Se toma como base para el análisis de resultados los trabajos de O. Faix, Wong et al., Ghaffar et al., Hu et al., García et al., y El Mansouri et al. (Faix, 1992) (Wang S. et al., 2009) (Ghaffar & Fan, 2013) (Hu et al., 2013) (García et al., 2008) (El Mansouri & Salvadó, 2007). A los  $3400\text{ cm}^{-1}$  se identifica el radical hidroxilo  $(\text{OH})^{-1}$  tanto en anillos aromáticos como en estructuras alifáticas, presente al sustituir las estructuras fragmentadas en los enlaces éter así como por presencia en la molécula de agua, la LK2 tiene la señal superior y es la que tiene mayor contenido de humedad. Las señales de  $3000 - 2800\text{ cm}^{-1}$  se atribuyen a enlace C-H de grupo metil y metilen, la LK1 y LK2 presentan señales definidas en este rango debido a la presencia de cadenas y/o radicales metil como sustituyentes ya sea como metoxil o directamente a una estructura mayor, la LKT tiene una señal sensiblemente menor. Señales de 1732, 1726 indican presencia de enlace C=O en cetonas conjugadas, carboxil normalmente de carbohidratos, la LKT no presenta estas señales. Vibraciones de 1600 se deben a enlace C=O en anillos aromático, todas las ligninas lo presentan. De 1515 a  $1505\text{ cm}^{-1}$  indica esqueletos aromáticos en unidades guayacil más abundantes que en unidades siringuil tanto la LK1 y LK2 definen estas señales. A  $1500\text{ cm}^{-1}$  se tiene presencia de anillos aromáticos, las ligninas LK1 y LK2 registran esta señal y en la LKT se encuentra ausente, esto puede explicar el valor menor en la capacidad calorífica. De 1470 a  $1460\text{ cm}^{-1}$  se presentan deformaciones C-H asimétricas en  $-\text{CH}_3$  y  $-\text{CH}_2-$  la LKT presenta esta señal muy débil en comparación de las otras ligninas. El rango de  $1450$  a  $1425\text{ cm}^{-1}$  es señal para alcoholes secundarios LK1 y LK2 la presentan. En  $1230$  a  $1221\text{ cm}^{-1}$  indica enlace C-C, C-O y C=O y unidades guayacil en mayor proporción que guayacil esterificada, LKT no define estas señales. Para  $1140\text{ cm}^{-1}$

---

se presenta deformaciones C-H aromáticos para deformaciones planas en unidades guayacil tanto LK1 como LK2 definen esta señal debido a que provienen de madera suave la que se encuentra formada principalmente de unidades guayacil. En  $1035 - 1035 \text{ cm}^{-1}$  deformaciones C-H y C=O en anillos aromáticos, LKT es más abundante que LK1 y LK2 en estos enlaces. Señal en  $856 \text{ cm}^{-1}$  indica enlace C-H fuera del plano y en la posición 2,5 y 6 de unidades guayacil lo que para LK1 y LK2 refuerza la presencia de unidades guayacil no así para LKT. Se encuentran las estructuras que caracterizan la lignina proveniente de maderas suaves y con evidencia estructural que explica el valor de la capacidad calorífica cuyo valor depende directamente de la estructura, para la LKT se comprueba mediante la curva de FIRT la ausencia de algunas vibraciones que confirman una estructura más sencilla.



**Figura 13.** Espectros infrarrojos de lignina kraft técnica (LKT), lignina kraft precipitada con ácido fuerte (LK1), lignina precipitada con ácido débil (LK2).

### 3.2.3.2 Análisis termogravimétrico - térmico diferencial (TGA-DGA) acoplado a espectrómetro infrarrojo (FTIR).

Las Figuras 14, 16 y 18 muestran las curvas de TGA-DGA y las Figuras 15, 17 y 19 el espectro infrarrojo correspondiente material del pico mayor en la descomposición para LKT, LK1 y LK2 respectivamente.

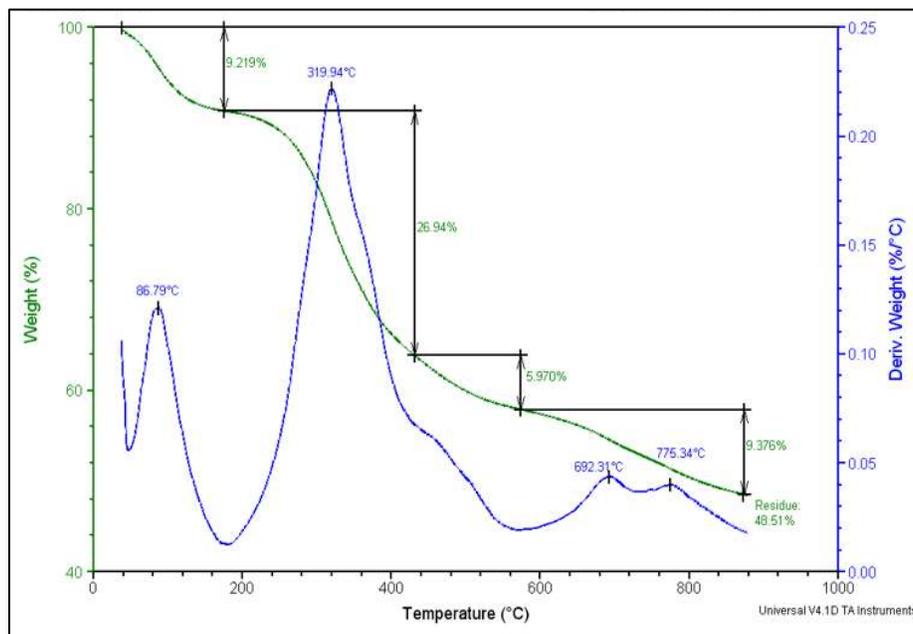


Figura 14. TGA, DGA para lignina kraft técnica LKT.

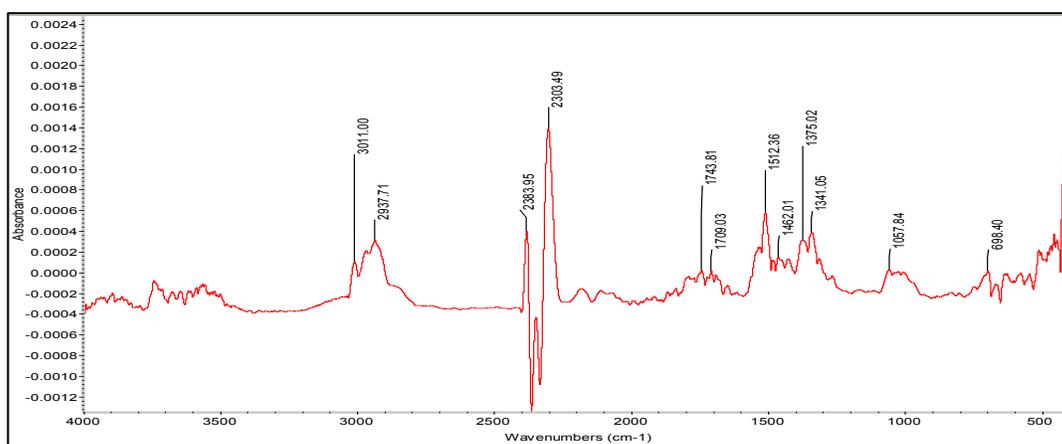
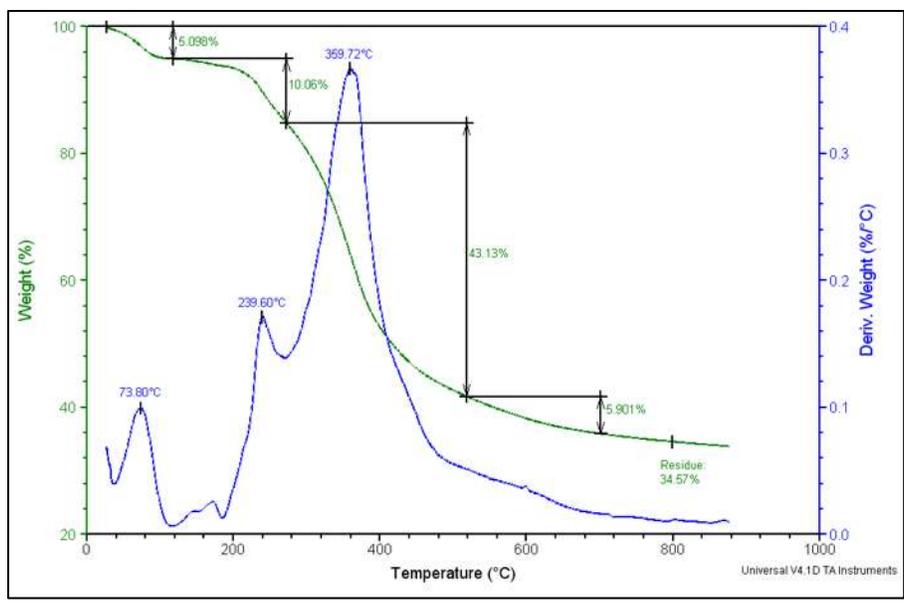
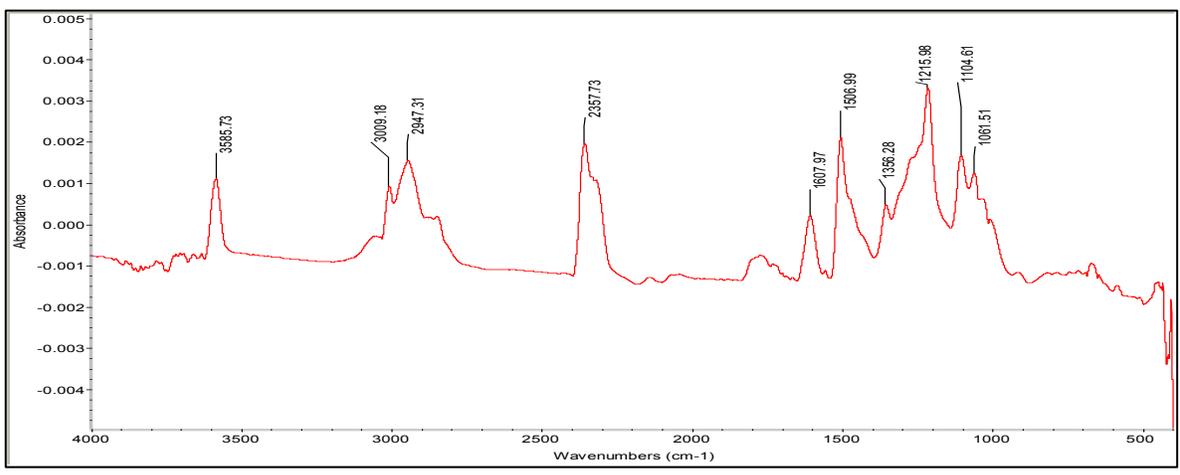


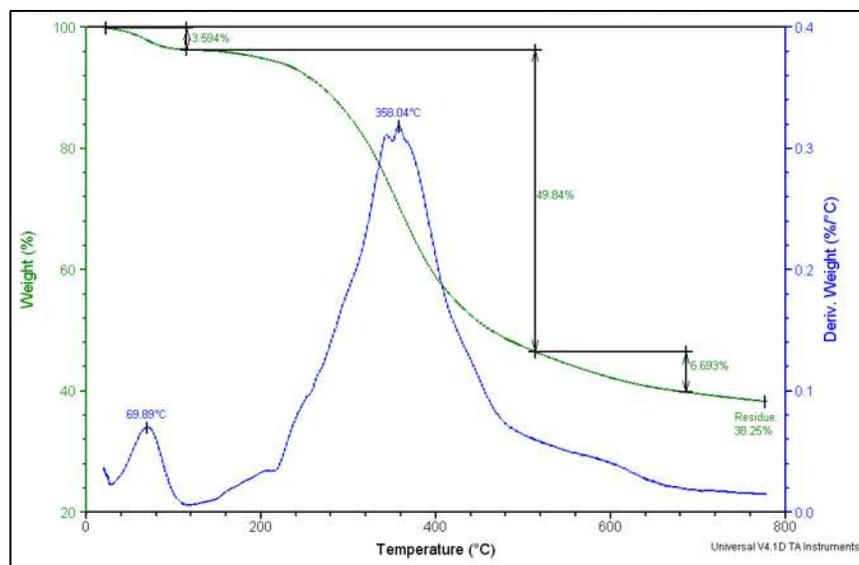
Figura 15. FITR para lignina kraft técnica LKT.



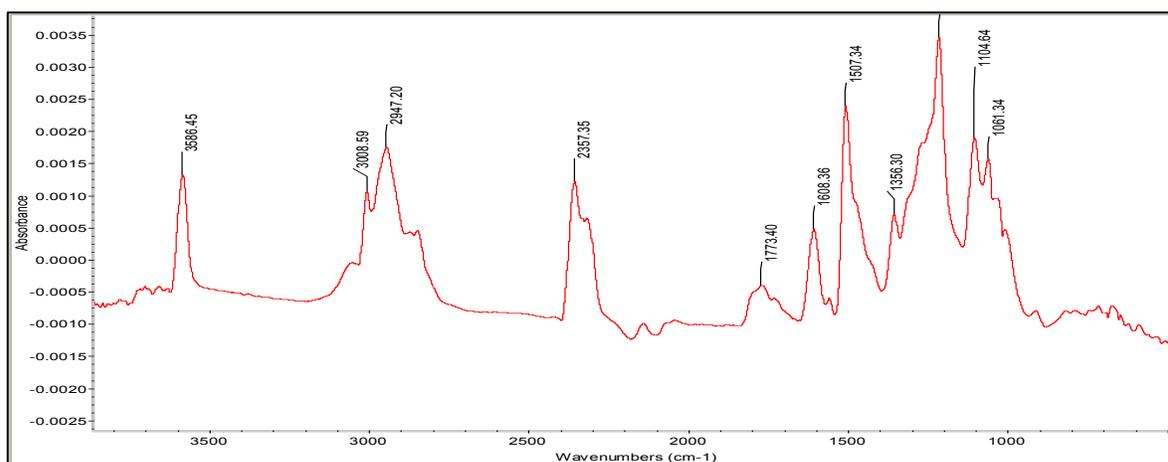
**Figura 16.** TGA, DGA para lignina kraft LK1.



**Figura 17.** FTIR para lignina kraft LK1.



**Figura 18.** TGA, DGA para lignina kraft LK2.



**Figura 19.** FTIR para lignina kraft LK2.

El análisis de los estudios termogravimétricos de las tres muestras de lignina LKT, LK1 y LK2 permite encontrar porcentajes de descomposición y temperaturas relevantes que se encuentran en la Tabla 6 y Tabla 7.

**Tabla 6.** Temperaturas de las distintas zonas de descomposición de LKT, LK1 y LK2.

Parámetro	LKT	LK1	LK2
T, primer pico (°C)	86.79	73.60	69.89
T, segundo pico (°C)	-	239.60	-
T, pico mayor (°C)	319.94	359.72	358.04

**Tabla 7.** Análisis de descomposición de LKT, LK1 y LK2.

Descomposición		LTK	LK1	LK2
primera fase	Rango (°C)	20 - 180	20 - 120	20 - 120
	Descomposición	9.219%	5.096%	3.594%
segunda fase	Rango (°C)	180 - 430	120 - 275	NP
	Descomposición	26.94%	10.06%	NP
tercera fase	Rango (°C)	430 - 580	275 - 515	120 - 515
	Descomposición	5.970%	43.13%	49.84%
cuarta fase	Rango (°C)	580 - 870	515 - 690	515 - 680
	Descomposición	9.376%	5.901%	6.693%
Residuo		48.51%	34.57%	38.25%
T <sub>L</sub> (descomposición más baja, °C)		86.79	73.60	69.89
T <sub>M</sub> (descomposición máxima, °C)		319.94	359.72	358.04

---

Las curvas de las figuras (DTG para cada lignina) muestran similares características y picos, sin embargo la LK1 tiene un pico adicional en una temperatura cercana a 240 °C.

La presencia del primer pico, a temperaturas menores de 150 °C, puede deberse a la pérdida de agua y a la eliminación de algunos compuestos volátiles presentes en las muestras analizadas (Moghaddam et al., 2014). Para el caso del segundo pico mostrado en la Figura 16 que corresponde a LK1, puede atribuirse al rompimiento de cadenas laterales de la lignina e incluso, por la presencia hemicelulosas residuales (Savy & Piccolo, 2014). Los picos mayores de cada muestra ocurren a 319.94°C, 359.72°C y 358.04°C para LKT, LK1 y LK2, respectivamente. Ocurriendo en dicha fase, el mayor porcentaje de descomposición y que relaciona al cracking de los grupos metoxilo, la ruptura de los enlaces C-C y la posible evaporación de fenoles (Moghaddam et al., 2014) (Savy & Piccolo, 2014). Los valores de descomposición a más de 500°C están relacionados con la descomposición de estructuras condensadas de alto peso molecular como dilignoles; a temperaturas superiores a los 600°C la pérdida de peso corresponde a la formación de carbón, la LKT muestra la mayor formación de carbón a 692°C y 775°C (Moghaddam et al., 2014).

Los espectros infrarrojos de las sustancias que se desprenden de LK1 y LK2 en la etapa de mayor pérdida de peso son muy similares, tomando como base el trabajo de Wang et al, se encuentran señales que indican la presencia de agua en rango de 4000 a 3500  $\text{cm}^{-1}$ , a LKT no lo presenta. De 3200 - 2800  $\text{cm}^{-1}$  indican la presencia de hidrocarburos, 3016  $\text{cm}^{-1}$  para el metano y 2950  $\text{cm}^{-1}$  los tres espectros presentan ambos picos con diferente intensidad de señal pero puede considerarse metano y propano en la composición. A 2360  $\text{cm}^{-1}$  se verifica la presencia de dióxido de carbono LKT, LK1 y LK2 lo contienen. Metanol se identifica con la señal a 1057  $\text{cm}^{-1}$  para todas las muestras. Sólo las muestras LK1 y LK2 tienen señal a 1220  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde a fenol. De 1700 - 1500  $\text{cm}^{-1}$  presentan C=C aromáticos, LKT presenta menos picos en ese rango lo que

---

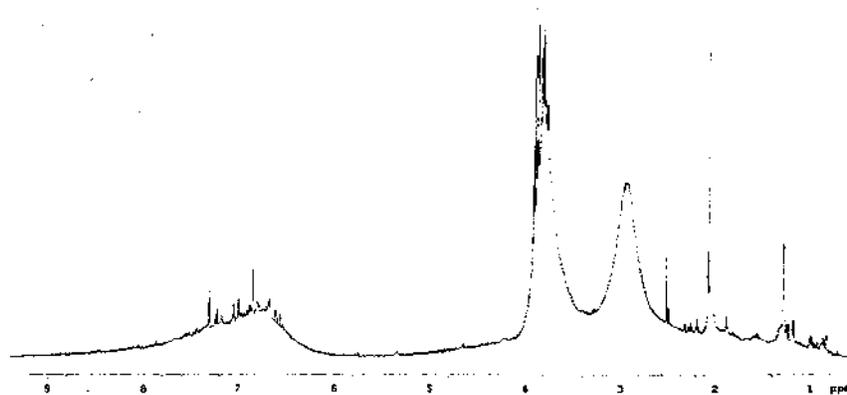
implica menor presencia de compuestos que contengan el anillo aromático resultando congruente con los resultados previos (Wang S. et al., 2009). Compuestos aromáticos como fenol y guayacol pueden considerarse en el pico de mayor descomposición de las ligninas precipitadas en este trabajo.

### 3.2.3.3 Resonancia Magnético Nuclear

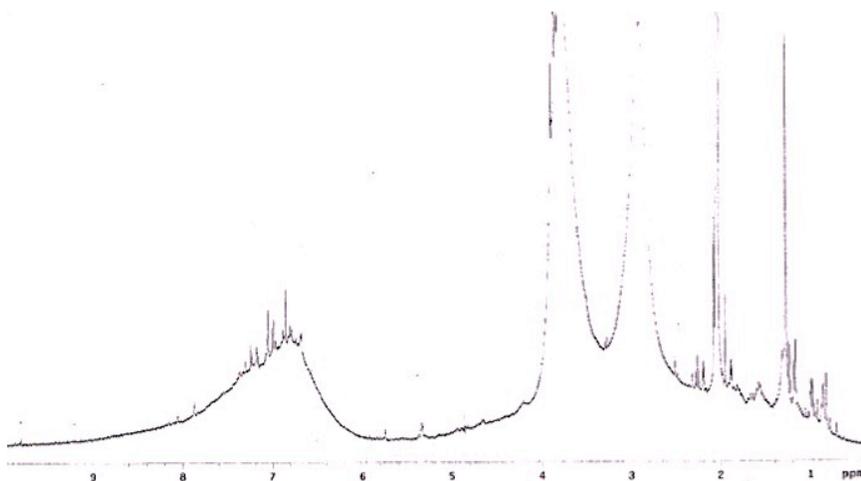
Fueron analizadas mediante  $^1\text{H}$  RMN las ligninas precipitadas en esta investigación, la Figura 20 pertenece a la lignina precipitada con ácido fuerte y la Figura 21 a la lignina precipitada con ácido débil. Las señales que se encuentran entre 8.0 y 6.0 ppm representan protones aromáticos en unidades G y S. En la Tabla 8 se encuentran las señales para los protones presentes en distintas funciones químicas de la lignina (Yuan et al., 2009) (Lundquist, 1992).

**Tabla 8.** Señales en  $^1\text{H}$  RMN.

Desplazamiento (ppm)	Asignación
6.8 a 7.0	Protones aromáticos en unidades G.
4.1 y 4.6	$\text{H}_\beta$ e $\text{H}_\alpha$ de unión $\beta$ -O-4 respectivamente
3.4, 3.7 y 3.8	Protones en metoxilo.
2.6	Protones bencílicos en estructuras $\beta$ - $\beta$ de tipo secoisolariciresinol, protones bencílicos en unidades 3 aril, 1 propanol
2.1 - 2.4	Protones en metilenos adyacentes a dobles enlaces en grupos carbonilo.



**Figura 20.**  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) espectro de lignina de madera suave kraft de licor negro precipitada con ácido fuerte (LK1).



**Figura 21.**  $^1\text{H}$  RMN (400 MHz) espectro de lignina de madera suave kraft de licor negro precipitada con ácido débil (LK2).

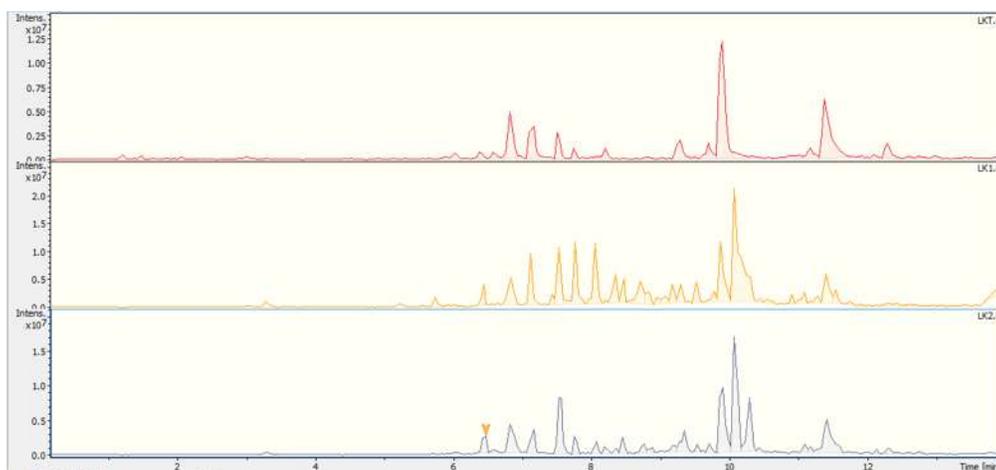
Tanto en LK1 y LK2 se tienen la señales que corresponden a protones presentes en unidades guayacil evidenciando que aunque la lignina paso por un proceso de fragmentación en la cocción kraft y posteriormente acidificación en la precipitación se encuentran presentes unidades de tipo G, la LK2 precipitada con ácido débil muestra la señal más definida que la LK1 lo que apoya que mediante este método de precipitación el daño a las estructuras iniciales es menor. La señal en 2.6 ppm se relaciona a estructuras conformadas por dímeros de tipo G-G y anillo aromático sustituido en posición 1,4.

---

La presencia de unidades p-hidroxifenil (H), guayacil (G) y siringil (S) en la estructura de lignina pueden identificarse mediante la integración de la curva que corresponde a 8.00 a 7.43 ppm, 7.43 a 6.7 ppm y 6.7 a 6.28 ppm respectivamente (Zhang, et al., 2010). Para LK1 H/G/S es de 1/2.2/1.2 y en LK2 H/G/S 1/2.1/1.1 ya que la lignina proviene de madera suave predomina la unidad G.

### 3.2.3.4 Espectroscopia de Masas

La estructura de la molécula de la lignina es fragmentada en el proceso de cocción kraft además de sufrir daño debido a la precipitación. La espectroscopia de masas permite identificar estructuras mediante la relación con el peso molecular. La Figura 22 contiene los cromatogramas para LKT, LK1 y LK2. En las tres muestras los picos de mayor intensidad se encuentran cercanos a los 10 min sin embargo la LK2 presenta más picos. La LKT tiene las regiones de señales separadas, en la LK1 las señales se presentan de forma continua.



**Figura 22.** Cromatografía de lignina técnica (LKT), lignina precipitada con ácido fuerte (LK1) y lignina precipitada con ácido débil (LK2).

Se realiza la búsqueda en un rango de señal de 200 a 700 unidades m/z en los espectros correspondientes para cada lignina de los picos más definidos del cromatograma (Sedano-Mendoza et al., 2010). Se observa que la LKT presenta señales de 320-340 m/z de intensidad del 100 % ó valores cercanos, existen

muchas señales con intensidad menor al 10 % tanto de pesos moleculares inferiores y mayores al rango mencionado anteriormente.

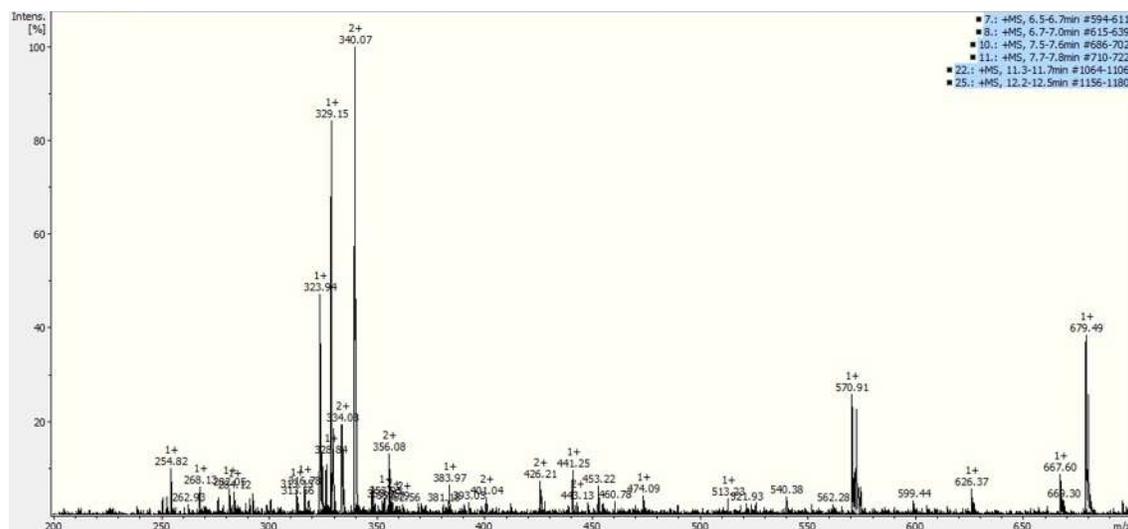


Figura 23. Espectro de masas de lignina técnica LKT.

La Figura 24 corresponde a la LK1 y a diferencia de la LKT es mayor el número de señales con intensidad alta y la relación masa/carga va de 300 a 564 unidades, relacionando los valores obtenidos en la caracterización fisicoquímica con los espectros de masas es congruente encontrar estructuras con menor masa en la lignina LKT ya que su desempeño energético es sensiblemente menor.

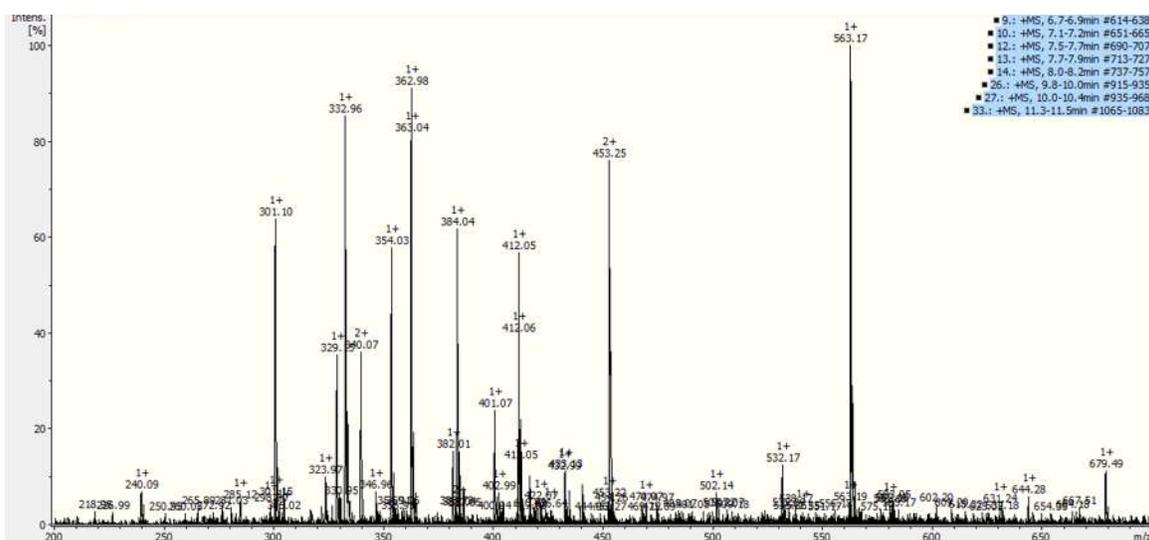
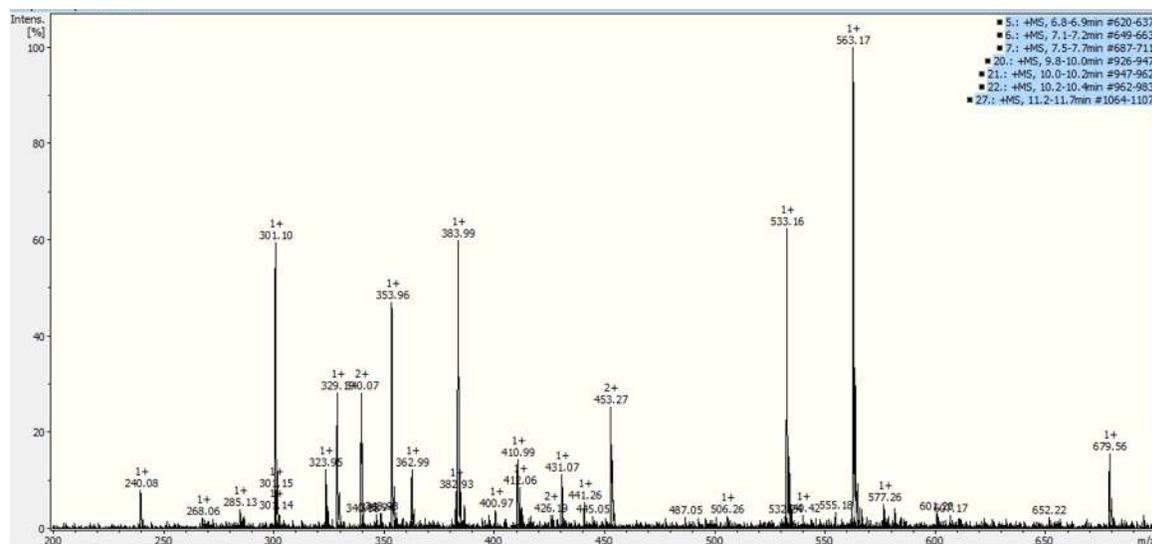


Figura 24. Espectro de masas de lignina precipitada con ácido fuerte LK1.

La LK2 que se muestra en la Figura 25, tiene señales con mayor relación masa/carga, las señales en zona de 200 a 300 m/z son de una intensidad mínima esto tiene relación con la hipótesis propuesta de encontrar estructuras más complejas en la lignina precipitada con ácido débil.



**Figura 25.** Espectro de masas de lignina precipitada con ácido débil LK2.

Debido a que las ligninas LK1 y LK2 son de madera suave y está formada mayormente por unidades guayacil (G) lo que se hace evidente en la Resonancia Magnética analizada en el apartado anterior, las señales que se encuentran entre 320 a 396 m/z pueden representar estructuras de dímeros G-G unidos por los distintos enlaces reportados  $\beta$ -O-4,  $\beta$ -5,  $\alpha$ -O-4, 4-O-5, 5-5,  $\beta$ -1,  $\beta$ - $\beta$  (Azadi et al., 2013).

### 3.3 Conclusiones

Se obtuvo lignina a partir de licor negro kraft de cocción industrial con un contenido de 19 % de sólidos y 35 % de cenizas, al utilizar ácido fuerte para la precipitación el rendimiento en la obtención de lignina fue de 13 % más que el obtenido con ácido débil. El poder calorífico se incrementa en aproximadamente

---

21000 MJ/kg de licor negro a lignina debido a la concentración de materia orgánica al momento de precipitar. Existe una diferencia de 6000 MJ/kg en el poder calorífico de la lignina técnica y las precipitadas, la precipitación con ácido débil produce lignina con mayor poder calorífico, a medida que la estructura de la lignina es más parecida a la estructura nativa el poder calorífica es mayor. La solubilidad de las ligninas precipitadas se presenta en solventes de baja polaridad siendo nula en agua a diferencia de la lignina técnica que es completamente soluble en agua y la formación de sales al momento de precipitar puede explicar el nivel de solubilidad. El análisis estructural hace evidente la diferencia entre a lignina técnica y las precipitadas, para la lignina técnica las señales que corresponden a unidades aromáticas y sustituyentes en ellas es menor. Las ligninas precipitadas tienen unidades guayacil en forma de monómeros y dímeros, las señales de unidades siringil son débiles lo que define a las ligninas de madera suave. Al realizar la descomposición térmica la mayor pérdida de peso en la lignina kraft técnica se verifica a menor temperatura que las ligninas precipitadas. Se observa que al precipitar con ácido débil la lignina tiene una descomposición térmica con un ligero corrimiento a temperaturas mayores, es más demandante energéticamente descomponer la lignina precipitada con ácido débil, seguida de la precipitada con ácido fuerte y finalmente la grado técnico. El análisis de las sustancias desprendidas en la etapa en la que se verifica la mayor pérdida de peso corresponden a hidrocarburos, aromáticos como el fenol y el guayacol. Este capítulo plantea el valor potencial que tiene el licor negro y la lignina desde la biorefinación tomando en cuenta que la obtención y caracterización es un área necesaria.

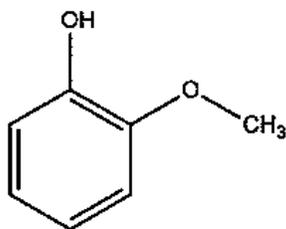
---

## CAPÍTULO IV. GASIFICACIÓN DE GUAYACOL COMO MODELO DE LIGNINA

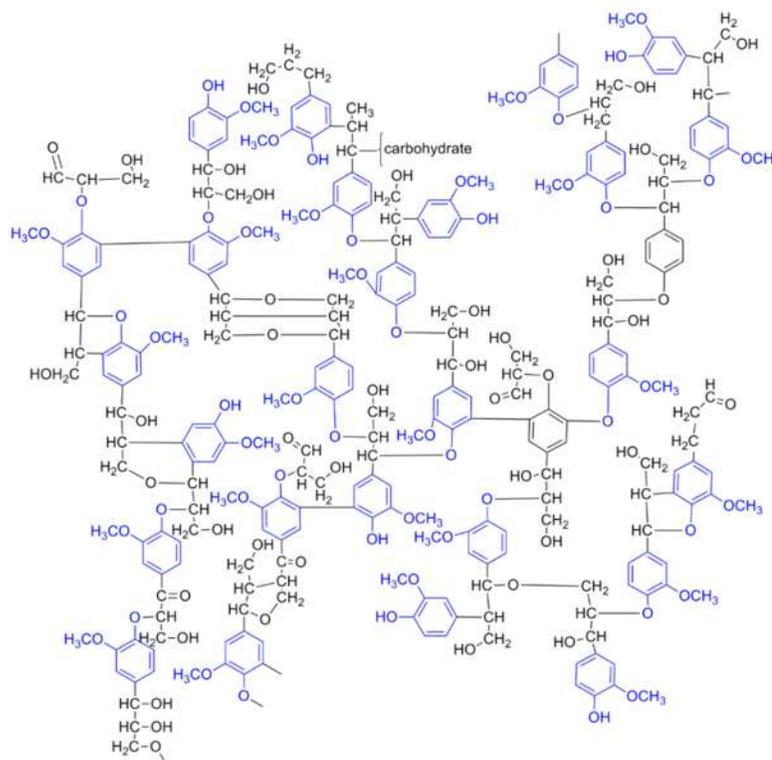
Para estudiar la aportación que por estructura se tiene en la gasificación de la lignina sabiendo que la tecnología para procesarla no tiene tanto desarrollo como la existente para el procesamiento de polisacáridos, en el presente capítulo se propone al guayacol como modelo de lignina ya que la frecuencia con que aparecen en las estructuras propuestas para la lignina es alto. Se simula su procesamiento definiendo así una ventana de operación en la producción de gas de síntesis (CO e H<sub>2</sub>) que colabora en el acotamiento de la experimentación. A continuación se describe detalladamente la metodología utilizada.

### 4.1 Metodología

Se selecciona el guayacol como modelo de lignina ya que su estructura, mostrada en la Figura 26, se origina del alcohol coniferílico. Puede ser considerada como una unidad representativa de los anillos aromáticos que forman en mayor proporción la lignina (Wahyudiono et al., 2011) de maderas suaves (Glazer & Nikaido, 2007) tal como se aprecia en la Figura 27, además de que ha sido identificado en la aportación descrita en el capítulo III de esta tesis.

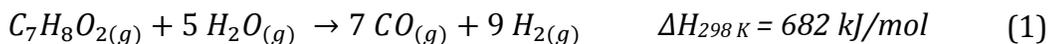


**Figura 26.** Estructura de guayacol: compuesto estudiado como modelo de lignina.

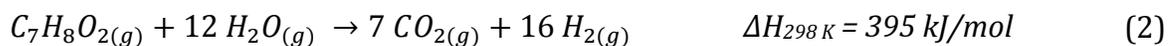


**Figura 27.** Estructuras de guayacol identificadas en modelo de lignina de maderas suaves.

La simulación del proceso para la producción de gas de síntesis ( $\text{CO}$  e  $\text{H}_2$ ) se hizo en el software ASPEN PLUS™ y fue utilizado un reactor Gibbs alimentado con agua (a) y guayacol (g). La relación agua/guayacol (w/g) tomó valores de 0.25 a 20, se analizaron cuatro niveles de presión: 0.05, 0.1, 0.51 y 1.01 MPa y el rango de temperatura estudiado fue de 200 a 3200°C. A continuación se muestra la principal reacción de gasificación (1):



Se proponen las siguientes reacciones paralelas que describen las principales rutas para obtener los productos buscados:





La energía libre de Gibbs es una variable termodinámica que permite encontrar la composición química en equilibrio en un sistema, identificando mediante la minimización global de la misma, la cantidad de cada sustancia presente en el proceso. En un sistema con  $n$  componentes, dónde se considera a  $x_i$  como la fracción molar del componente  $i$ , el cambio de energía libre de Gibbs del sistema,  $g_{sis}$ , está definido en la ecuación (11):

$$g_{sis} = \sum x_i + RT \sum x_i \ln x_i \quad (11)$$

Derivando la ecuación (11) con respecto al componente  $x_a$  y suponiendo que solo se tienen dos componentes ( a y b ), el cambio de energía libre de Gibbs en el sistema respecto a cada componente es obtenido mediante la ecuación 12:

$$\frac{dg_{sis}}{dx_a} = g_a^\circ - g_b^\circ + RT \ln \frac{x_a}{1-x_a} \quad (12)$$

Dónde:

$g_a^\circ$  = Energía libre de Gibbs estándar del componente a

$R$  = Constante universal de los gases

$T$  = Temperatura en el sistema

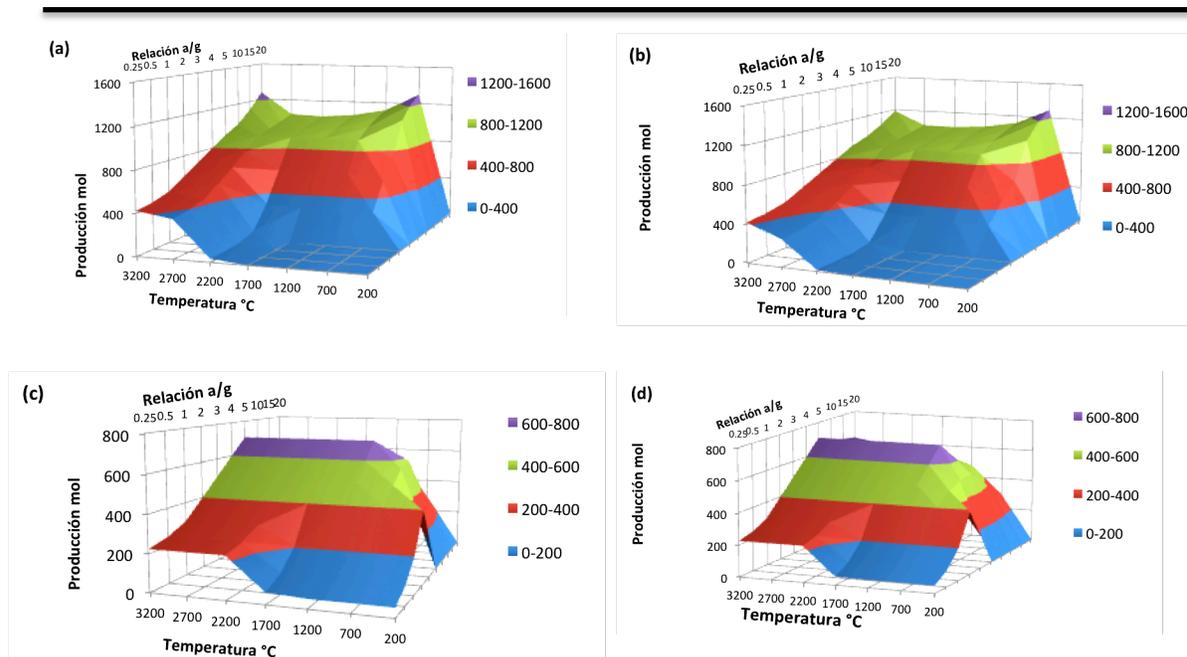
---

La mínima energía libre de Gibbs en el sistema se encuentra cuando la ecuación (12) se iguala a cero y resolviendo el sistema es posible encontrar las composiciones en equilibrio (Schefflan, 2011) de las sustancias presentes y la cantidad de cada una de ellas.

## 4.2 Resultados

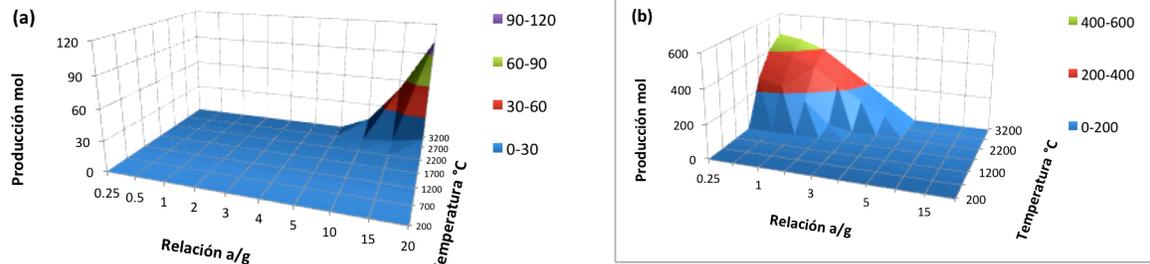
Al realizar la simulación analizó el efecto de la relación agua/guayacol (a/g), temperatura y presión en la producción de gas de síntesis. Se definieron las condiciones que maximizan la producción de gas de síntesis.

El proceso fue analizado a 0.05, 0.1, 0.5 y 1.01 MPa encontrando que a medida que la presión se incrementa la producción del gas de síntesis disminuye, al incrementar la temperatura aumenta la producción del gas hasta llegar a un óptimo y después disminuye. La Figura 28 (a) y (b) muestra la producción de H<sub>2</sub>, ambas presentan dos puntos altos uno alrededor de 700°C que confirma el proceso de gasificación y otro a los 3200°C atribuible a la descomposición térmica del agua reportada previamente (Lede et al., 1982) (Lédé et al., 1983) (Baykara, 2004) (Jellinek & Kachi, 1984) y propuesta en la reacción (10). Para presiones de 0.5 y 1 MPa a igualdad de temperatura (700°C) la producción es de 1109 y 930 mol/h respectivamente. La Figura 28 (c) y (d) corresponde a la producción de monóxido de carbono a 0.05 y 0.1 MPa, en ambos casos el valor más alto es de 700 mol/h. De acuerdo a estos resultados la presión que se selecciona es de 0.1 MPa ya que además de ser en la que se maximiza la producción corresponde a la presión atmosférica. De la gráfica obtenemos que la relación agua/guayacol (a/g) que asegura mayor producción de hidrógeno es de 15 a 20.



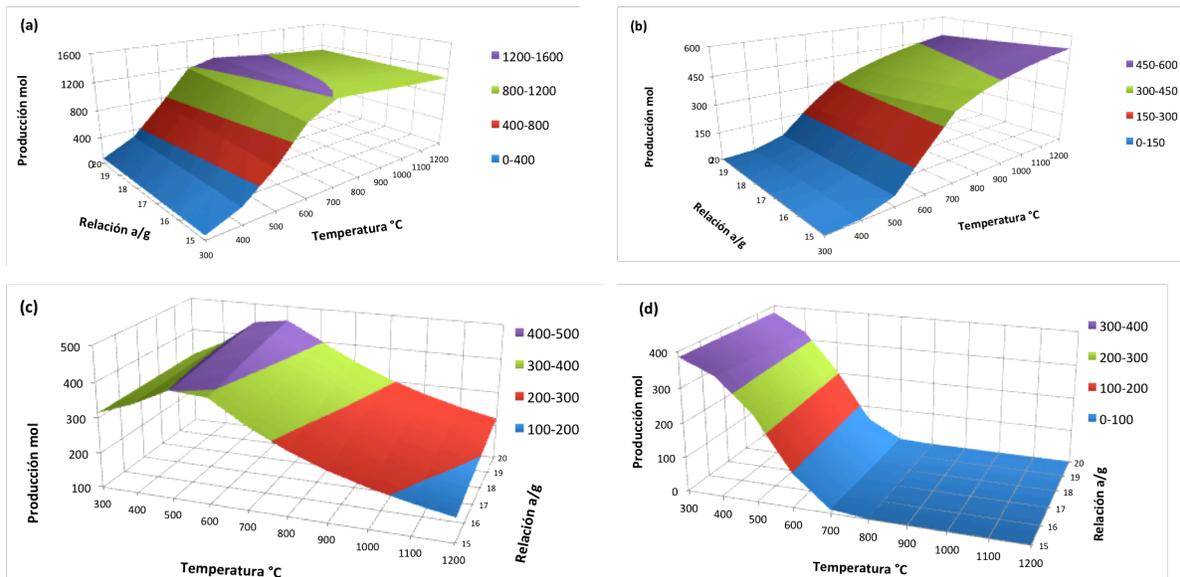
**Figura 28.** Producción de H<sub>2</sub> a (a) 0.05 y (b) 0.1 MPa; producción de CO a (c) 0.05 y (d) 0.1 MPa.

Por otro lado, la Figura 29 (a) muestra que para el oxígeno la producción se incrementa a medida que las temperaturas aumentan (2200 a 3200°C) este comportamiento es consistente con el área de descomposición del agua, reacción (10). Adicionalmente la formación del carbón como grafito (Graschinsky et al., 2011) (Wang H. et al., 2009) propuesta en las reacciones (6), (7) y (8) debe evitarse pues causa severos problemas en la operación, en la reacción (8) se observa que el metano contribuye a la formación de grafito, para evitarlo se debe operar a temperaturas altas como puede observarse en la Figura 30 (d). Acorde con los resultados que se muestran en la Figura 29 (b), las condiciones de operación favorables a 0.1 MPa para evitar la formación de carbón como grafito son relación de 15 a 20 a/g y de 300-1200°C.



**Figura 29.** Producción de (a) oxígeno y (b) carbón en forma de grafito a 0.1 MPa.

La producción de hidrógeno se incrementa proporcionalmente con la relación a/g y la temperatura arriba de 700°C y hasta 1200°C. La mayor producción de hidrógeno se obtiene a 700°C y a/g de 20, la Figura 30 (a) muestra que arriba de 1200°C la producción de hidrógeno cae. Esto puede ser explicado ya que la reacción (3) se invierte para lograr el equilibrio contribuyendo al consumo de dióxido de carbono tal como se muestra en la Figura 30 (c). Es importante mencionar que existen reportados otros procesos para la producción de hidrógeno (Wang H. et al., 2009) que utilizan temperaturas entre 900-1000 K (627 – 727°C) y también el proceso de pirolisis para la producción de hidrógeno es llevado a cabo cerca de los 700°C (Saxena et al., 2008) (Kumar et al., 2009).



**Figura 30.** Producción en mol de (a) hidrógeno, (b) monóxido de carbono, (c) dióxido de carbono y (d) metano a 0.1 MPa.

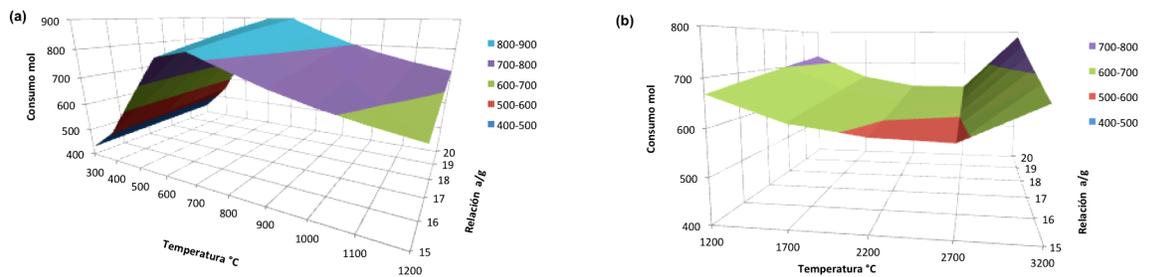
---

Respecto al monóxido de carbono, su producción se incrementa de forma proporcional a la temperatura e inversamente proporcional a la relación a/g. La máxima producción de CO en el rango de temperatura de 300 a 1200°C se alcanza a 1200°C y relación a/g de 15 a 18 como lo muestra la Figura 30 (b). Es de relevancia resaltar que las condiciones a las que se obtiene la mayor producción de CO son distintas a las de mayor producción de H<sub>2</sub>, de manera que la relación mol H<sub>2</sub>/CO en el gas de síntesis debe ser monitoreada como variable de respuesta.

La Figura 30 (c) demuestra que la producción de CO<sub>2</sub> es máxima a 600°C y a temperaturas superiores disminuye, sin embargo, es directamente proporcional con la relación a/g. Los resultados anteriores son consistentes con los de la literatura pues establece que para el reformado de vapor la mayor producción de CO<sub>2</sub> es alcanzada alrededor de los 550°C (Graschinsky et al., 2011) (Rossi et al., 2009). En este análisis la máxima producción se obtiene de 500 a 600°C y con relación a/g de 16 a 20. De las reacciones propuestas la (2), (3) y (9) producen CO<sub>2</sub> sin embargo la reacción (9) se presenta cuando se forma carbón como grafito lo que ocurre a relaciones a/g menores a 5 y en este caso la relación a/g es 20.

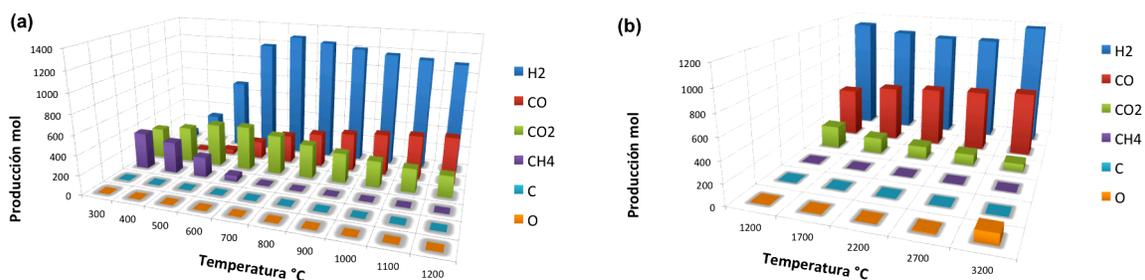
En la Figura 30 (d) se observa que a temperaturas bajas la producción de metano es alta por lo que se puede decir que las reacciones (4) y (5) están presentes en el sistema. El metano tiene hidrógeno en su estructura de manera que si el hidrógeno aumenta la cantidad de metano disminuye, la Figura 30 (a) muestra la más alta producción de hidrógeno a 700°C y a esa temperatura la producción de metano es cercana a cero (Graschinsky et al., 2011) (Rossi et al., 2009). Ya que las reacciones (1), (2), (3) y (8) tienen hidrógeno como producto, se propone que están presentes a 700°C, la reacción (10) no se lleva a cabo pues es la formación de carbono como grafito y solo se verifica a temperaturas altas. También se observa que la producción de metano es independiente de la relación a/g.

El máximo consumo de agua para la relación a/g de 20 se presenta de 600 a 700°C como muestra la Figura 31 (a), este comportamiento es congruente con la propuesta de que la reacción (1), (2) y (3) producen H<sub>2</sub> y CO<sub>2</sub> ya que se llevan a cabo bajo estas condiciones. La Figura 31 (b) permite identificar otra zona de consumo de agua que está relacionada con la zona de descomposición de la misma.



**Figura 31.** Consumo de agua a 0.1 MPa de (a) 300 - 1200°C y (b) 1200-3200°C.

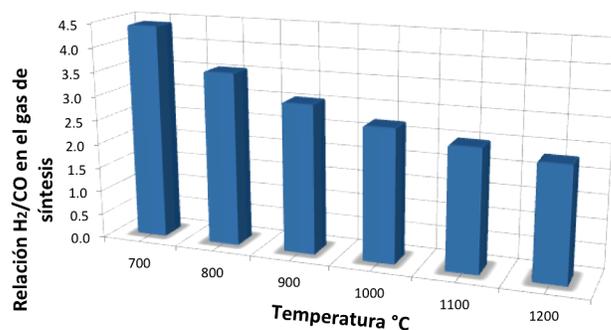
La producción de las especies consideradas para este estudio: H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, O<sub>2</sub> y C en la gasificación del guayacol se observan en las Figuras 32 (a) y (b). Dado que el objetivo es la producción de gas de síntesis (CO e H<sub>2</sub>) es importante convertir todo el carbono a CO y minimizar la formación de CH<sub>4</sub> (Gupta & Demirbas, 2010); esta condición se alcanza a 0.1 MPa, relación a/g de 20 y rango de temperatura de 700 a 1200°C. En la Figura 32 (b) puede identificarse que la descomposición del agua inicia a 2700°C, y a 3200°C el incremento de oxígeno e hidrógeno es evidente.



**Figura 32.** Producción de todas las sustancias en el rango de (a) 300 - 1200 °C y (b) 1200-3200 °C a 0.1 MPa y relación a/g de 20.

---

Debido a que el gas de síntesis es materia prima para distintos procesos como la síntesis de Fisher-Tropsch que tiene distintas rutas de producción dependiendo de la relación  $H_2/CO$ , en la gasificación con aire la relación  $H_2/CO$  es menor ó igual a 1, valores mayores a 1 se obtienen mediante la gasificación con vapor y resulta ideal para la formación de hidrocarburos líquidos, un valor de 2 en la relación  $H_2/CO$  suele ser un objetivo buscado (Rostrup-Nielsen, 2002) (Gupta & Demirbas, 2010). La Figura 33 muestra la relación entre la temperatura del proceso y la relación  $H_2/CO$ , para el rango de 800 a 1200°C la relación va de 2 a 3.5, similar a la que se obtiene mediante el procesamiento de gas natural (Wilhelm et al., 2001). Si se busca maximizar la relación  $H_2/CO$  la temperatura óptima es 700°C, presión de 0.1 MPa y relación a/g de 20; la energía necesaria para alcanzar esta condición es de 350.87 GJ/h.



**Figura 33.** Relación  $H_2/CO$  en el gas de síntesis a 0.1 MPa, relación a/g de 20 y distintas temperaturas.

### 4.3 Conclusiones

Se simula y analiza el proceso de producción de gas de síntesis a partir de agua y lignina modelada como guayacol basada en la energía libre de Gibbs. Se estudiaron los efectos de la presión, temperatura y relación agua/guayacol. Presiones superiores a 0.1 MPa disminuyen la producción de gas de síntesis y valores menores no incrementan de manera significativa la producción. La relación agua/guayacol de 15 a 20 permite obtener el mayor rendimiento de hidrógeno.

---

Temperaturas entre 300 y 1200°C tienen distintos rendimientos de H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> sin que se lleve a cabo la descomposición de agua ni la formación de grafito. La relación agua/guayacol de 20 a 0.1 MPa y temperatura de 700 a 1200°C permite obtener gas de síntesis con relación H<sub>2</sub>/CO entre 2.3 y 4.4. La región de descomposición de agua fue identificada en un rango de 2200 a 3200°C. A 700°C se tiene la mayor producción de hidrógeno y en este punto la cantidad de metano es cercana a cero. El agua es el reactivo limitante a temperaturas mayores a 1200 °C, se identificó la formación de grafito. Este trabajo contribuye en el conocimiento necesario para utilizar la biomasa en la producción de bio-combustibles de una forma integral a partir de compuestos de alto peso molecular.

---

## CAPÍTULO V. MODELADO MOLECULAR DE DÍMEROS DE LA LIGNINA

### 5.1 Descripción del capítulo.

En este apartado se presentan el contexto, la metodología y los resultados obtenidos en la obtención de propiedades termoquímicas mediante la línea de modelado de los dímeros como moléculas representativas de la lignina. Esta línea de investigación se fortalece mediante el cruce de datos calculados versus datos experimentales para el guayacol, molécula representativa de la lignina y que ha sido utilizada en el capítulo IV e identificada en el capítulo III, además de considerar el dímero guayacil-guayacil como modelo de lignina de madera suave ya que en el capítulo III se verifica la presencia de dichas estructuras de forma experimental.

### 5.2 Contexto.

Debido a que el tipo de estructura que presenta la lignina depende de la fuente y del proceso utilizado para su extracción la caracterización es un tema relevante, ya sea que se trate sólo de lignina o de una corriente que la contenga. La lignina de *Pinus* spp clasificada como lignina de madera suave (softwood) es la corriente de interés para este trabajo. Cuando se llevan a propuestas de procesos para transformación que involucren lignina, puede utilizarse algún software como ASPEN PLUS<sup>®</sup>, en este caso la opción ha sido considerar la composición elemental de la lignina como parte de su caracterización; un ejemplo de esto son los estudios termodinámicos que tienen como alimentación licor negro kraft (LNK) corriente con alta cantidad de lignina (Huang & Ramaswamy, 2011). Sin embargo, es de ayuda proponer una estructura para la lignina ya que permite considerar la energía demandada para procesarla o la energía que puede producir por el hecho

de transformarla. La Tabla 9 muestra la aportación de esta investigación en el área de obtención de propiedades termoquímicas asociadas a la lignina partiendo de una estructura propuesta colaborando en complementar las herramientas para análisis termodinámicos buscando contar con elementos que permitan simular condiciones más cercanas a la realidad.

**Tabla 9.** Caracterización fisicoquímica de distintas ligninas.

PROPIEDAD	UNIDAD	AUTOR			
		National Renewable Energy Laboratory (Wooley & Putsche, 1996)	(Voitkevich et al, 2012)		Esta investigación
Tipo		en biomasa de madera suave (softwood)	paja extracción con cuproamonio	paja extracción con ácido H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Lignina de madera suave (softwood)
Estado de agregación	na	sólido	sólido	sólido	sólido
Fórmula química	na	C <sub>7.3</sub> H <sub>13.9</sub> O <sub>1.3</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>11.9</sub> O <sub>6.5</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>11.5</sub> O <sub>3.9</sub>	C <sub>19</sub> H <sub>22</sub> O <sub>6</sub>
Peso molecular	g/mol	122.493 calculado directamente	236.1	193.4	346.14
Densidad	g/cc	1.5 Similar al almidón	-	-	
Volumen molar del sólido	m <sup>3</sup> /kmol	0.0817 De 25 a 725C	-	-	
Calor de formación del sólido @ 298.15 K	kJ/mol	-1,592.659 Calculado de otro dato de literatura (Domalski, Jobe, & Milne, 1987)	-236 ± 34	-718 ± 18	
Capacidad calorífica del sólido	kJ/mol K	31431.7+394.427T Polinomio tomado de la literatura para un rango de 25 a 725 C (Domalski, Jobe, & Milne, 1987)	Datos experimentales		

El National Renewable Energy Laboratory propone para la lignina softwood las propiedades mencionadas en la Tabla 9 como datos para ser alimentados al software ASPEN PLUS<sup>®</sup>. Voitkevich et al en el trabajo de investigación Thermodynamics Properties of Plant Biomass Component. Heat Capacity, Combustion Energy and Gasification Equilibria of Lignin calculan a nivel laboratorio de forma experimental las propiedades mostradas, la lignina es el producto buscado en el tratamiento de separación. La masa molecular de la lignina propuesta en esta investigación tiene una masa molecular mayor.

Como se mencionó en el capítulo II, la lignina se conforma principalmente de tres monómeros. A continuación se muestra en la Tabla 10 la abundancia de monómeros para distintas materias primas, es importante resaltar que la lignina de maderas suaves (Softwood) está formada en su mayoría por unidades guayacil. En la Tabla 11 se presentan los enlaces más comunes y la abundancia de ellos en la estructura de la lignina de las dos clasificaciones de madera (Azadi et al., 2013).

**Tabla 10.** Unidades básicas en lignina de biomasa.

BIOMASA	GUAYACIL G	SIRINGIL S	p HIDROXIFENIL H
Madera suave (Softwood)	90-95	5-10	-
Madera dura (Hardwood)	50	50	-
Pasto	75	25	5

**Tabla 11.** Abundancia de enlaces en lignina de madera.

MADERA	$\beta$ - O - 4	$\alpha$ - O - 4	4 - O - 5	$\beta$ - 5	$\beta$ - 1	$\beta$ - $\beta$	5 - 5
Madera suave (Softwood)	46	6-8	3.5-4	9-12	7	2	9.5 -11
Maderas duras (Hardwood)	60	6-8	6.5	6	7	3	4.5

Basado en lo anterior se describe la metodología utilizada en el desarrollo de este trabajo con el antecedente de proponer por primera vez el cálculo de

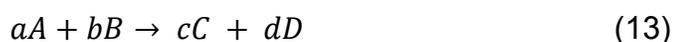
---

propiedades termoquímicas para dilignoles guayacil-guayacil representativos de lignina de maderas suaves.

### 5.3 Metodología.

Utilizando Spartan Software (WAVEFUNCTION Inc., 1990) se construyen estructuras de dos unidades guayacil unidas mediante los enlaces  $\beta$  - O - 4,  $\beta$  -  $\beta$ ,  $\beta$  - 5,  $\alpha$  - O - 4,  $\beta$  - 1, 5 - 5, seleccionando los 10 conformeros más estables, también se construyen las moléculas involucradas en las rutas de formación de los dímeros, se optimizan usando métodos de Teoría Funcional de la Densidad (DFT) en Gaussian (Gaussian Inc, 2012) con el funcional B3LYP usando la base 6-311++g(d,p) seleccionando la molécula con el menor valor de frecuencia y que no tenga valores locales negativos. Se calcula entalpía estándar de reacción ( $\Delta H^\circ_{\text{reacción}}$ ), entropía estándar de reacción ( $\Delta S^\circ_{\text{reacción}}$ ), energía libre de Gibbs estándar de reacción ( $\Delta G^\circ_{\text{reacción}}$ ) y capacidad calorífica de la sustancia para un rango de 100 a 1000 K (Cp). Para el cálculo de las propiedades termoquímicas se seleccionan las rutas de formación de cada uno de los seis dímeros estudiados y se utiliza el Software Thermo.pl (The National Institute of Standards and Technology (NIST), 2010),

Considerado la reacción definida por la ecuación (13),



La entalpía estándar de reacción es la energía asociada para que se lleve a cabo la reacción a 25°C y 1 atm y se obtiene mediante la ecuación (14), la ecuación (15) define el cálculo de la propiedad para la reacción que se identifica con la ecuación (13). Si el cambio de entalpía es mayor a cero ( $\Delta H > 0$ ) es un proceso endotérmico, si es menor a cero ( $\Delta H < 0$ ) el proceso es exotérmico.

$$\Delta H^\circ_{\text{reacción}} = \sum \Delta H^\circ_{\text{formación productos}} - \sum \Delta H^\circ_{\text{formación reactivos}} \quad (14)$$

---

$$\Delta H_{reacción}^{\circ} = (c\Delta H_{formación}^{\circ}C + d\Delta H_{formación}^{\circ}D) - (a\Delta H_{formación}^{\circ}A + b\Delta H_{formación}^{\circ}B) \quad (15)$$

El nivel de desorden de una reacción tiene relación con la espontaneidad de la misma, se verifica el cambio en el sentido en el que el nivel de entropía se incrementa, si  $\Delta S > 0$  el cambio es espontáneo. La entropía estándar de reacción mide la espontaneidad a 25°C y 1 atm, se define por la ecuación (16)

$$\Delta S_{reacción}^{\circ} = \Sigma \Delta S_{formación}^{\circ} \text{ productos} - \Sigma \Delta S_{formación}^{\circ} \text{ reactivos} \quad (16)$$

La entropía estándar de reacción de la ecuación (13) se calcula con la ecuación (17).

$$\Delta S_{reacción}^{\circ} = (c\Delta S_{formación}^{\circ}C + d\Delta S_{formación}^{\circ}D) - (a\Delta S_{formación}^{\circ}A + b\Delta S_{formación}^{\circ}B) \quad (17)$$

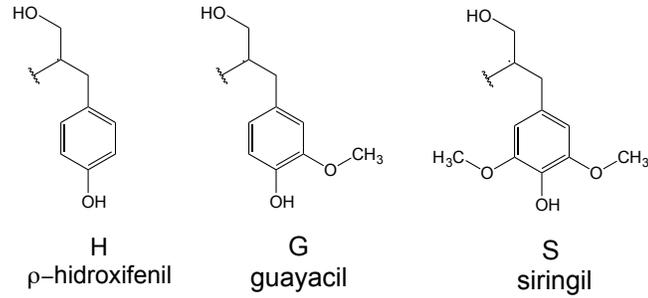
El cálculo de la energía libre de Gibbs involucra las variables termodinámicas, entalpía, entropía y temperatura. Para que un proceso sea espontáneo a temperatura y presión constante, el cambio de energía libre de Gibbs debe ser negativo,  $\Delta G < 0$ . El cambio de energía libre de Gibbs estándar se calcula con la ecuación (18) o puede definirse con la ecuación (19).

$$\Delta G_{reacción}^{\circ} = \Delta H_{reacción}^{\circ} - T\Delta S_{reacción}^{\circ} \quad (18)$$

$$\Delta G_{reacción}^{\circ} = (c\Delta G_{formación}^{\circ}C + d\Delta G_{formación}^{\circ}D) - (a\Delta G_{formación}^{\circ}A + b\Delta G_{formación}^{\circ}B) \quad (19)$$

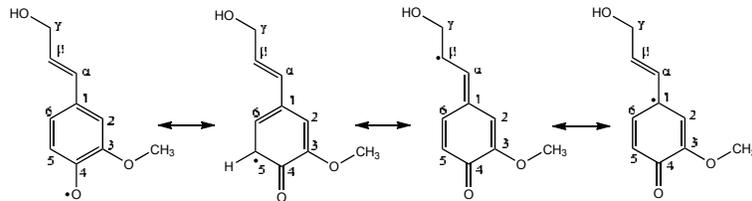
La Capacidad calorífica es la cantidad de energía necesaria para elevar un grado de temperatura una unidad de sustancia.

En la Figura 34 se muestran los monolignoles de los que se parte para la formación de la lignina.



**Figura 34.** Monómeros presentes en lignina.

El proceso de polimerización de la lignina se lleva a cabo por la oxidación del grupo hidroxil del fenol, la reacción se cataliza de forma enzimática. La deshidrogenación enzimática inicia por una transferencia de electrón que convierte los monolignoles en radicales libres Figura 35 (Durbeej et al., 2003) (Durbeej & Eriksson, 2003) (Hu et al., 2013) (Chakar & Ragauskas, 2004) (Sangha et al., 2012),

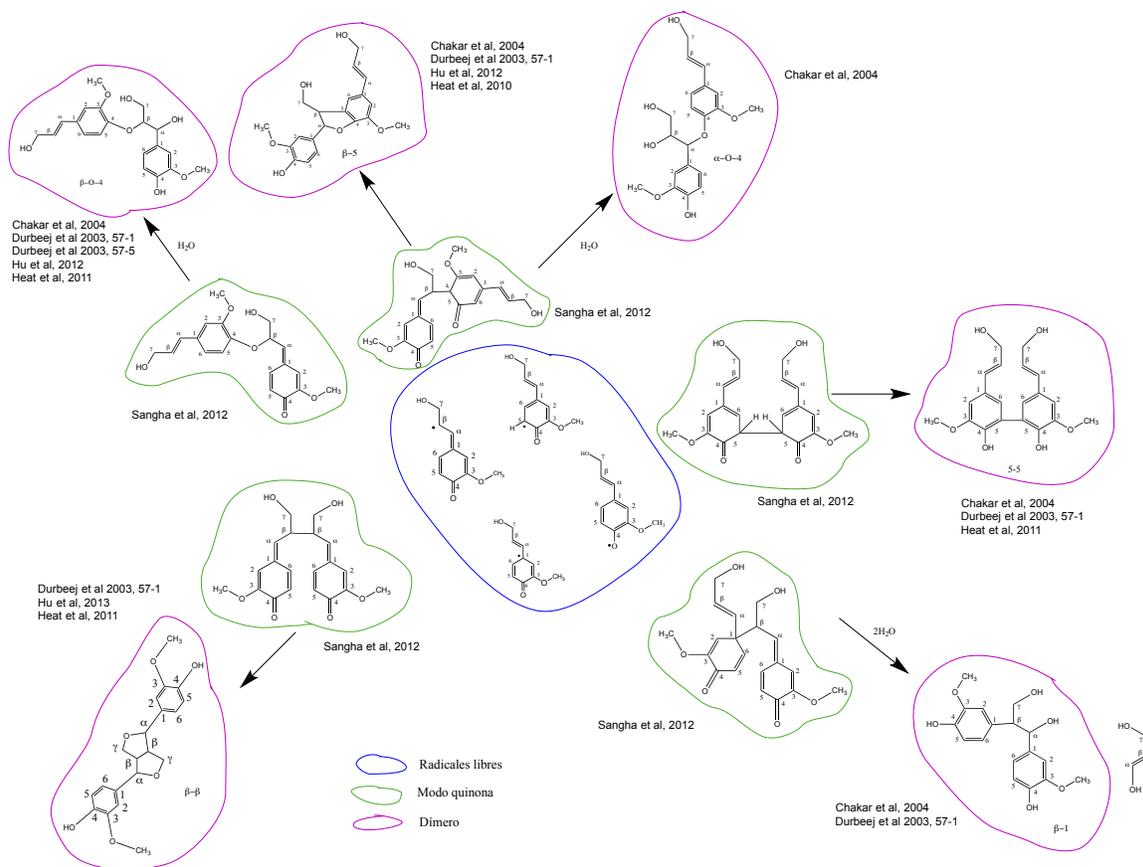


**Figura 35.** Radicales libres en la formación de lignina.

Un subsecuente ataque nucleofílico por agua, alcoholes o grupos hidroxifenólicos, restaurará la condición aromática de las quinonas intermedias, los dilignoles pueden continuar con la polimerización (Chakar & Ragauskas, 2004) (Sangha et al., 2012).

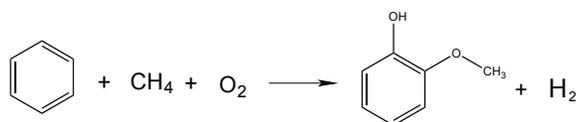
Para cada uno de los dilignoles estudiados se propone la reacción de formación en la Figura 36, la ruta implica en algunos casos la molécula de agua como parte de los reactivos (Chakar & Ragauskas, 2004) (Durbeej & Eriksson,

2003) (Durbeej & Eriksson, 2003) (Hu et al., 2013) (Watts et al., 2011), se muestra el modo quinona intermedio (Sangha et al., 2012).



**Figura 36.** Reacciones de formación para los distintos dilignoles a partir de los radicales libres y las quinonas intermedias.

En el Capítulo IV se tomó el guayacol como molécula modelo de lignina, en este capítulo se realiza el modelado del guayacol utilizando la metodología descrita para los dilignoles, se calcula la entalpía estándar de formación considerando la ecuación química (23) y se realiza el comparativo con los datos experimentales reportados por el Design Institute for Physical Properties Research (Design Institute for Physical Properties Research DIPPR, 2006) y los disponibles en la base de datos del software ASPEN PLUS®.



**Figura 37.** Reacción de formación del guayacol.

La aportación está definida por la propuesta de caracterización termoquímica de dilignoles.

#### 5.4 Resultados.

Los resultados obtenidos para la molécula de guayacol se muestran en la Tabla 12. Comparando el valor de  $\Delta H_{\text{formación}}^{\circ}$  de esta investigación con el obtenido de forma experimental por el Design Institute for Physical Properties Research se tiene una diferencia de -25.69 KJ/mol. El dato obtenido por Vatani et al con el modelo desarrollado para predecir la entalpía estándar de formación (Vatani et al., 2007) es de 17.73 KJ/mol más que el calculado en esta investigación. En la base de datos que utiliza ASPEN PLUS<sup>®</sup> la entalpía de formación estándar para el guayacol es de 102.47 KJ/mol menos que el valor obtenido. El valor de -351.47 KJ/mol obtenido con la metodología que aquí se propone se acerca al valor experimental colaborando a la validación de la misma.

**Tabla 12.** Comparativo de valores de entalpía de formación para el guayacol.

	$\Delta H_{\text{formación}}^{\circ}$ (KJ/mol)			
Autor	Esta investigación	DIPPR(2006)	Vatani (2007)	ASPEN PLUS <sup>®</sup>
Guayacol	-351.47	-325.78	-369.21	-249

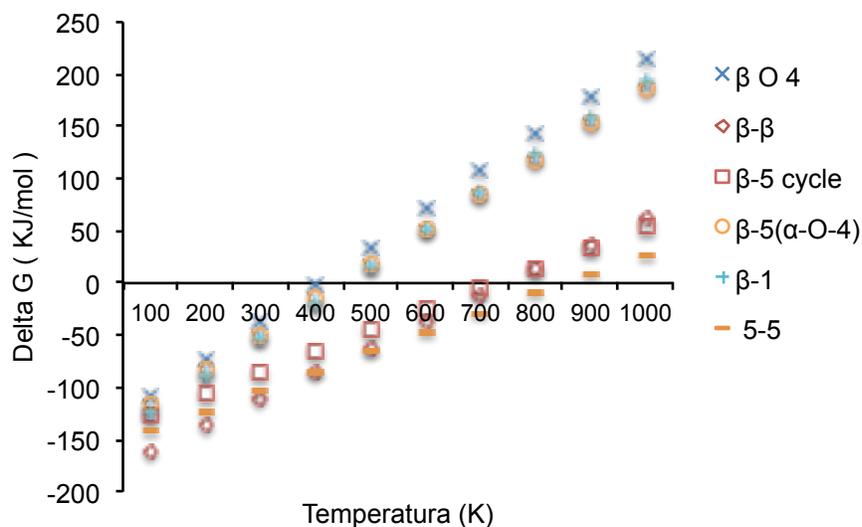
Al aplicar metodología para el cálculo de  $\Delta H_{\text{reacción}}^{\circ}$  y  $\Delta S_{\text{reacción}}^{\circ}$  de los dímeros guayacil-guayacil (G-G) unidos mediante los 6 tipos de enlaces, se obtiene la Tabla 13. Todos los valores obtenidos son menores a cero indicando que todas las reacciones propuestas son espontáneas. La formación de lignina es

un proceso de biosíntesis, se llevan a cabo reacciones químicas catalizadas por enzimas. Para la formación de los monolignoles que posteriormente darán origen a las unidades H, G y S son conocidas 11 distintas enzimas (Ragauskas, et al., 2014). De manera natural la abundancia de los enlaces depende tanto de la termoquímica de las reacciones como de la actividad enzimática; en la lignina de maderas suaves el enlace  $\beta$ -O-4 es el que se presenta con mayor frecuencia (46 %) y el  $\beta$ - $\beta$  es el de menor abundancia (2 %). En los cálculos obtenidos los enlaces  $\beta$ -O-4 y el  $\beta$ - $\beta$  tienen los valores extremos siendo congruente con lo reportado en las investigaciones (Azadi, et al., 2013). Los valores de entropía mientras más alejados de cero contribuyen al cambio en el sistema, los enlaces  $\beta$ -O-4,  $\beta$ -1 y  $\alpha$ -O-4 tienen valores muy cercanos pero sus abundancias son muy distintas, entrópicamente estos tres tienen la misma posibilidad de formarse.

**Tabla 13.** Valores de entalpía estándar de reacción y entropía estándar de reacción calculados para dilignoles guayacil-guayacil unidos por diferentes enlaces.

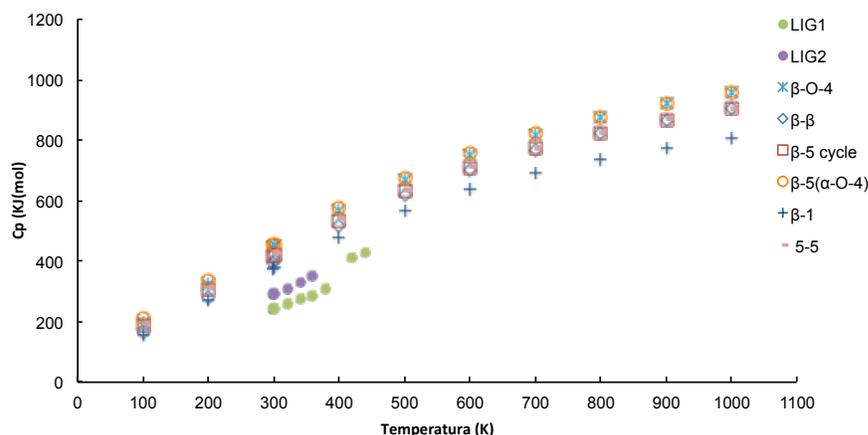
	$\beta$ -O-4	$\beta$ - $\beta$	$\beta$ -5	$\alpha$ -O-4	$\beta$ -1	5-5
$\Delta H_{reacción}^{\circ}$ (kJ/mol)	-144.2	-184.9	-146.4	-149.4	-159.0	-159.4
$\Delta S_{reacción}^{\circ}$ (J/mol K)	-358.61	-247.34	-201.84	-335.74	-352.09	-186.57

Para la formación de enlaces estudiados la Figura 38 muestra el comportamiento de la variable  $\Delta G_{reacción}^{\circ}$ , puede apreciarse que a medida que la temperatura disminuye la espontaneidad en la formación de los enlaces  $\beta$ -5 y 5-5. El enlace más abundante ( $\beta$ -O-4) a 25°C efectivamente tiene un valor menor a cero como era de esperarse.



**Figura 38.** Comportamiento de la Energía libre de Gibbs estándar de reacción.

La Figura 39 concentra las curvas que describen los valores de capacidad calorífica de los dímeros G-G unidos mediante los distintos enlaces, en la misma Figura 39 se muestra los valores experimentales de la capacidad calorífica de lignina de paja obtenida mediante la extracción con el Método de Freidenberg (cuproamonio) modificado y Komarov (ácido sulfúrico) modificado, identificadas como LIG1 y LIG2 respectivamente. Se observa que el comportamiento obtenido mediante el modelado molecular es congruente al que se obtiene de forma experimental, el peso molecular de LIG1 reportado es de 236.1 y para LIG2 es de 193.4 (Voitkevich, et al., 2012) para los dímeros modelados el peso es de 346.14 esto puede explicar por qué los valores de los datos experimentales a igualdad de temperatura son menores en aproximadamente 180 y 130 kJ/mol respectivamente.



**Figura 39.** Capacidad calorífica de dilignoles calculadas mediante modelado molecular y obtenidas experimentalmente.

## 5.5 Conclusiones

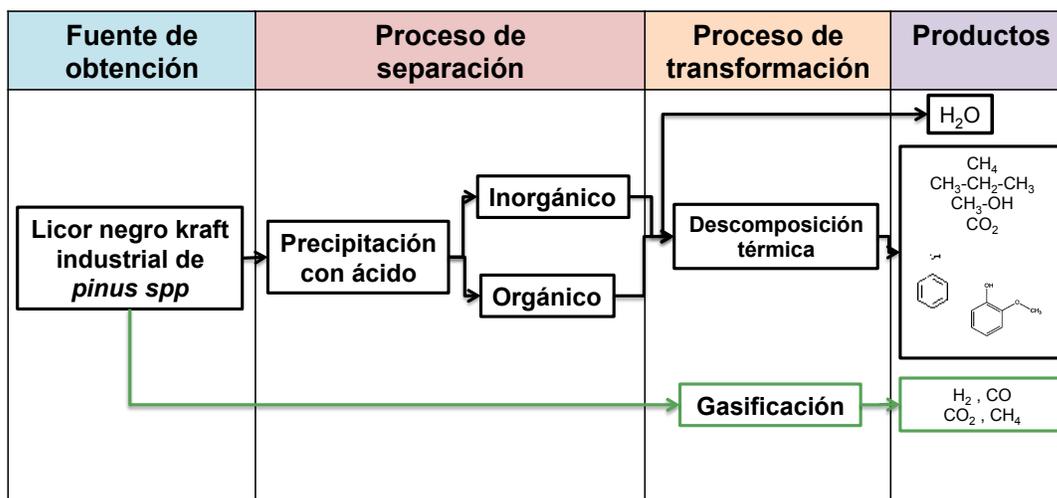
En este capítulo se propone una metodología para la obtención de propiedades termoquímicas del guayacol y de los dímeros guayacil-guayacil con un peso molecular de 346.14, unidos mediante enlaces  $\beta$ -O-4,  $\beta$ - $\beta$ ,  $\beta$ -5,  $\alpha$ -O-4,  $\beta$ -1 y  $\beta$ - $\beta$  como modelo de lignina de madera suave. Se obtiene una diferencia entre los datos de modelado molecular y experimental de la entalpía de formación estándar de guayacol de -25.69 KJ/mol dando validación a la metodología. Considerando las moléculas propuestas como dímeros y sus reacciones de formación, los datos termoquímicos que la caracterizan serían:  $\Delta H_{reacción}^{\circ}$  de -144.2 a -159.4 KJ/mol,  $\Delta S_{reacción}^{\circ}$  con valores en un rango de -358.61 a -186.57 KJ/mol los enlaces  $\beta$ -O-4,  $\alpha$ -O-4 y  $\beta$ -1 tienen valores cercanos,  $\Delta G_{reacción}^{\circ}$  de -111 a -37 KJ/mol. La capacidad calorífica a 25°C es superior a la experimental para los distintos enlaces en el rango de 134 a 204 KJ/mol K en comparación a LIG1 y de 86 a 167 comparando con LIG2. Se propone al modelado molecular como herramienta en la caracterización de una molécula compleja como la lignina de madera suave mediante la delimitación de modelos representativos, contribuyendo al desarrollo de procesos primero mediante una herramienta computacional que facilite la aplicación experimental.

## CAPÍTULO VI. INTEGRACIÓN DE RESULTADOS

En este capítulo se integra la propuesta de los escenarios estudiados en esta investigación. Se tiene como premisa el concepto de biorefinación destacando la importancia de:

- seleccionar la fuente de materia prima,
- definir el proceso de separación de la lignina de la fuente original,
- la caracterización fisicoquímica de la materia prima,
- la caracterización fisicoquímica de la lignina obtenida,
- caracterizar estructuralmente la lignina obtenida,
- y estudiar procesos de transformación.

Como puede observarse en la Figura 40 se presentan dos rutas: una de ellas requiere la separación de lignina de licor negro para posteriormente ser tratada a termoquímicamente y la segunda ruta alimenta el licor negro para gasificación.



**Figura 40.** Esquema de rutas estudiadas en esta investigación.

---

Al llevar a cabo la precipitación con ácido orgánico se cuenta con dos carbonos que potencialmente se adicionan a las estructuras de lignina precipitadas. Cuando se hace uso del ácido inorgánico el anión compuesto activo hace enlace con la lignina definiendo características de enlace iónico. El tratamiento térmico de las ligninas tiene distintos desempeños, la lignina precipitada con ácido inorgánico tiene una descomposición del 10 % en peso en un rango de 120 - 275°C presentándose el máximo a 240°C y una segunda pérdida de peso del 43 % el máximo se asocia a una temperatura de 360°C. La lignina precipitada con ácido orgánico presenta una pérdida de peso del 49 % en un rango de 120 -515°C con el máximo a 358°C. Esta propuesta precipita las moléculas de lignina presentes en el licor negro sin embargo de forma colateral el reactivo de precipitación continúa la fragmentación de las estructuras. La obtención de estructuras de bajo peso molecular como metano, propano, metanol es posible y se identifican estructuras formadas por anillos aromáticos como el fenol y el guayacol. La fragmentación selectiva permite conservar una característica única de la lignina que es la presencia de anillos aromáticos.

En el segundo escenario el agua contenida en la corriente de licor negro es uno de los reactivos para llevar a cabo la gasificación. La lignina es estudiada como guayacol. Una relación de 15-20 agua/lignina permite la obtención de gas de síntesis en relación  $H_2/CO$  de 2.3 - 4.4 en rango de 700 °C a 1200 °C. En este caso la total fragmentación de las estructuras presentes sintetiza sustancias de peso molecular bajo pero que son estratégicas en la formación de sustancias de mayor peso molecular y mayor valor agregado. La síntesis de alcanos de hasta 4 carbonos, amoniacó, aldehídos y alcoholes, etanol, metanol así como las reacciones de Fischer-Tropsch son rutas posteriores que tienen al gas de síntesis como inicio.

El análisis de los escenarios propuestos en este trabajo contribuye en la delimitación de condiciones de operación para la transformación de lignina.

---

## CAPÍTULO VII. CONCLUSIONES

### 6.1 Generales

En el presente trabajo de Tesis se propuso un esquema metodológico para la extracción y caracterización experimental y teórica de lignina proveniente de licor negro kraft industrial. Se consideró al guayacol como compuesto modelo de lignina y se planteó la simulación del proceso de gasificación, el enfoque desarrollado en cada una de las aportaciones realizadas se describe en los capítulos que integran esta investigación.

En el Capítulo III se realizó la precipitación de lignina a partir de licor de cocción de madera de *Pinus* spp del proceso kraft a nivel industrial. La precipitación con ácido fuerte y débil otorgó desempeños distintos tanto al proceso como a la lignina. El rendimiento medido como gramos de lignina en relación a los sólidos presente en el licor fue mayor a utilizar ácido fuerte, la estructura molecular de la lignina es menos degradada por el proceso de precipitación cuando se utiliza ácido débil. La capacidad calorífica es mayor en las ligninas precipitadas que en la técnica. De los solventes estudiados los de menor polaridad disuelven las ligninas precipitadas en este trabajo, la lignina técnica se disuelve en agua que es un solvente de alta polaridad. Se verifica la diferencia de estructuras entre ligninas con los resultados de las técnicas como IR, RMN y espectroscopia de masas, la lignina técnica tiene una estructura con mayor fragmentación en comparación con las ligninas precipitadas. Unidades guayacil están presentes en las ligninas precipitadas estructura que caracteriza a la lignina de maderas suaves. Como producto de la descomposición térmica de las ligninas precipitadas se encuentra metano, monóxido de carbono y productos de mayor complejidad estructural como fenoles y guayacol. Al concluir el capítulo III se tienen las bases para poder

---

analizar a nivel de transformación la lignina como producto del licor negro kraft industrial.

En el Capítulo IV se presenta al guayacol como molécula modelo de lignina permitiendo encontrar una ventana de operación para la producción de gas de síntesis con distintas relaciones de H<sub>2</sub>/CO. La propuesta hace uso del software de simulación que ayuda a conformar una ruta de proceso tomando en cuenta la materia prima: guayacol, agua y, las variables de proceso: temperatura, presión, relación guayacol/agua. El escenario propuesto identifica la formación de sustancias no convenientes para lograr el objetivo, ya sea por que compite en el equilibrio químico ó por que provoca problemas operativos tal es el caso de la formación de carbono como grafito. Se logra una aportación validada con la identificación de la zona de descomposición de agua reportada en la literatura y obtenida de forma experimental. La propuesta desarrollada colabora en el conocimiento de una materia prima con un gran potencial para la biorefinación y el desarrollo de la nueva concepción energética, la lignina.

Por otro lado, en el Capítulo V por primera vez se propuso el modelado molecular como herramienta para caracterizar termoquímicamente una estructura propuesta para la lignina. Se realiza el cálculo de entalpía de formación, entropía, energía libre de Gibbs y capacidad calorífica de para dilignoles guayacil-guayacil, es importante mencionar que en el capítulo III se corroboró la presencia de unidades guayacil en las ligninas precipitadas, unidos mediante enlaces  $\beta$  - O - 4,  $\beta$  -  $\beta$ ,  $\beta$  - 5,  $\alpha$  - O - 4,  $\beta$  - 1, 5 - 5 como representativos de lignina de maderas suaves. Se seleccionan reacciones para la formación de los mismos. Utilizando la molécula de guayacol, objeto de estudio del Capítulo III, se valida la metodología del modelado molecular al comparar el resultado obtenido con datos reportados en literatura y que fueron obtenidos experimentalmente colocando la aportación de esta investigación con la menor desviación; lo anterior valida los resultados obtenidos para la caracterización de la lignina en sus dímeros.

---

El capítulo VI muestra de forma general la propuesta de esta investigación que define la fuente de materia prima, el proceso de separación y transformación. Se producen sustancias de bajo y mediano peso molecular por ruta de fragmentación de la molécula inicial y sustancias de bajo peso molecular a partir de la descomposición total de la molécula original.

Se cumplen los objetivos establecidos en esta investigación y se logra comprobar la hipótesis planteada.

## **6.2 Recomendaciones para trabajo futuro.**

La propuesta de investigación desarrollada en esta Tesis toca distintas líneas que aportan elementos para la transformación de lignina en el contexto de biorefinación. Existe mucho por definir y explorar, en este sentido se propone llevar a cabo el estudio de licores negros kraft industriales producto de la cocción de especie de maderas duras y llevar a cabo la precipitación a igualdad de condiciones de este trabajo para analizar fisicoquímica y estructuralmente el producto obtenido. También se plantea utilizar en la precipitación de lignina ácidos orgánicos de 1 a 3 carbonos caracterizando el producto con la metodología propuesta en esta investigación. Puede estudiarse mediante modelado molecular estructura representativa de lignina de maderas duras.

---

## REFERENCIAS

Adler, E. (1977). Lignin Chemistry: Past, present and future. *Wood Science and Technology* , 169-218.

Azadi, P., Inderwildi, O. R., Farnood, R., & King, D. A. (2013). Liquid fuels, hydrogen and chemicals from lignin: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* (21), 506 - 523.

Bajpai, P. (2013). *Biorefinery in the Pulp and Paper Industry* (First ed.). London, UK: Academic Press Elsevier.

Baykara, S. Z. (2004). Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency. *International Journal of Hydrogen Energy* , 29, 1451-1458.

Berling, N., Lindblom, M., & Ekblom, T. (2002). Efficient Production of Methanol from Biomass via Black Liquor Gasification. San Diego California: Tappi Engineering.

Blunk, S., & Jenkins, B. (2000). *Combustion Properties of Lignin Residue from Lignocellulose Fermentation*. National Renewable Energy Laboratory, Department of Biological and Agricultural Engineering, Davis. California.

Boulding, K. E. (1978). *Ecodynamics: A new Theory of Societal Evolution*.

BP. (2013). *BP Statistical review of World Energy June 2013*. UK: BP.

Cardoso, M., De Oliveira, E. D., & Passos, M. L. (2006, Maio). Licor negro de eucalipto kraft proveniente de indústrias brasileiras: características químicas, físicas e seu processamento na unidade de recuperação. *O PAPEL* , 57-70.

Chakar, F. S., & Ragauskas, A. J. (2004). Review of current and future softwood kraft lignin process chemistry. *Industrial Crops and Products* (20), 131-141.

Chemrec. (2012, Agosto 18). *Gasification technology - turns pulp and paper mills into a bio refineries*. Retrieved from <http://www.chemrec.se>

Dahlquist, E., & Jones, A. (2004). Presentation of a Dry Black Liquor Gasification process with direct caustization. *Tappi Journal* , 4-8.

Dence, C. W., & Lin, S. Y. (1992). Introduction. In S. Y. Lin, & C. W. Dence (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry* (p. 578). Berlin, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag.

Design Institute for Physical Properties Research DIPPR. (2006). *AIChe*. Retrieved from <http://www.aiche.org/dippr/events-products/801-database>

---

Diez, P. F. (2014). *Libros sobre Ingeniería Energética*. Retrieved from Biblioteca sobre Ingeniería Energética: [es.pfernandezdiez.es](http://es.pfernandezdiez.es)

Domalski, E. S., Jobe, T. L., & Milne, T. A. (1987). *Thermodynamic Data for Biomass Materials and Waste Components*. New York: The American Society of Mechanical Engineers.

Dural Swami, K., Mansour, M. N., & Warren, D. W. (1991). *Pulsed Combustion for Black Liquor Gasification*. Columbia, Maryland: Manufacturing and Technology Conversion International, Inc.

Durbeej, B., & Eriksson, L. A. (2003). Formación of B-O-4 Lignin Models - A theoretical Study. *Holzforforschung*, 57 (5), 466-478.

Durbeej, B., & Eriksson, L. A. (2003). Spin Duatribution in Dehydrogenated Coniferyl Alcohol and Associates Dilignol Radicals. *Holzforforschung* (57), 59-61.

Durbeej, B., Wang, Y.-N., & Eriksson, L. A. (2003). Lignin Biosynthesis and Degradation a Major Challenge for Computational Chemistry. (J. M. Palma, A. A. Sousa, J. Dongarra, & V. Hernández, Eds.) *High Performance Computing for Computational Science VECPAR*, 137-165.

Ekbohm, T., Lindblom, M., Berglin, N., & Ahlvik, P. (2003). *Technical and Commercial Feasibility Study of Black Liquor Gasification with Methanol/DME Production as Motor Fuels for Automotive Uses BLGMF*. Belgium: European Commission.

El Mansouri, N.-E., & Salvadó, J. (2007). Analytical methods for determining functional groups in various technical lignins. *Industrial Crops and Products* (26), 116-124.

Faix, O. Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In S. Y. Lin, & C. W. Dence (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry* (p. 578). Berlin, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag.

FAO. (2013, Enero 8). *FAOSTAT*. Retrieved from <http://faostat.fao.org/site/628/default.aspx>

Fengel, D., & G, W. (1989). *Wood: Chemistry, ultraestructure, reaccions*. Berlin-New York: Walter de Gruyter.

Fernández, D. P. (2014). Retrieved from <http://files.pfernandezdiez.es/CentralesTermicas/PDFs/26CT.pdf>

Foresman, J. B., & AEleen, F. (1993). *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods*. Pittsburgh: Gaussian Inc.

Freudenberg, K., & Neish, A. (1968). *The Constitution and Biosynthesis of lignin*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

García, A., Egües, I., Toledano, A., González, M., & Serrano, L. L. (2008). Biorefining of lignocellulosic residues using ethanol organosolv process. *Chemical Engineering Transactions* (18), 911-916.

Gaussian Inc. (2012, Septiembre 18). *Gaussian Products*. *Gaussian Website*. Retrieved Junio 23, 2014, from The Official Gaussian Website: [http://www.gaussian.com/g\\_prod//1.htm](http://www.gaussian.com/g_prod//1.htm)

---

Ghaffar, S. H., & Fan, M. (2013). Structural analysis for lignin characteristics in biomass straw. *Biomass and Bioenergy* (57), 264-279.

Glazer, A. N., & Nikaido, H. (2007). *Microbial Biotechnology: Fundamentals of Applied Microbiology* (2nd ed.). New York, Unites State of America: Cambridge University Press.

González, A. M., Herrera, J. P., & Rodríguez, A. M. (2007). Caracterización de fracciones de lignina extraídas del licor negro con solventes orgánicos. *Revista Forestal Latinoamericana* (42), 51-64.

Grace, T. (1987). *Chemical Recovery Technology - A Review*. Appleton Wisconsin: The Institute of Paper Chemistry.

Graschinsky, C., Gunta, P., Laborde, M., & Amadeo, N. (2011). *Análisis Termodinámico. Producción de hidrógeno a partir del reformado autotérmico de etanol*. (HYFUSEN, Ed.) Retrieved Mayo 20, 2014, from [http://www.cab.cnea.gov.ar/ieds/images/2011/hyfusen\\_2011/trabajos/08-086.pdf](http://www.cab.cnea.gov.ar/ieds/images/2011/hyfusen_2011/trabajos/08-086.pdf)

Gupta, R. B., & Demirbas, A. (2010). *Gasoline, Diesel and Ethanol Biofuel from grasses and Plants*. New York, N. Y., USA: Cambridge University Press.

Holladay, J., Bozell, J., White, J., & Johnson, D. (2007). *Top Value Added Chemicals from Biomass Volume II Results of Screening for Potential Candidaters from Biorefinery Lignin*. Oak Ridge TN: Pacific Northwest National Laboratory.

Hu, J., Shen, D., Xiao, R., Wu, S., & Zhang, H. (2013). Free Radical Analysis on Thermochemical Transformation of Lignin to Phenolic Compounds. *Energy Fuels* (27), 285-293.

Huang, H.-J., & Ramaswamy, S. (2011). Thermodynamic Analysis of Black Liquor Steam Gasification. *bioresource* , 3210-3230.

IEA Bioenergy. (2010). *IEA Bioenergy Task 42 Biorefinery*. Retrieved Junio 30, 2012, from [http://www.biorefinery.nl/fileadmin/biorefinery/docs/Brochure\\_Totaal\\_definitief\\_HR\\_opt.pdf](http://www.biorefinery.nl/fileadmin/biorefinery/docs/Brochure_Totaal_definitief_HR_opt.pdf)

Jellinek, H., & Kachi, H. (1984). The catalytic thermal decomposition of water and the production of hydrogen. *International Journal of Hydrogen Energy* , 9, 667-688.

Kumar, A., Jones, D. D., & Hanna, M. A. (2009). Thermochemical biomass gasification: A review of the current status of the technology. *Energies* , 2, 556-581.

Larson, E. D., Consonni, S., Katofsky, R. E., Lisa, K., & Frederick, W. J. (2006). *A Cost-Benefit Assessment of Gasification-Based Biorefining in the Kraft Pulp and Paper Industry*. U.S, Department of Energy.

Lédé, J., Lapicque, F., & Villermaux, J. (1983). Production of hydroygen by direct thermal decomposition of water. *International Journal of Hydrogen Energy* , 8, 675-679.

Lede, J., Lapicque, F., Villermaux, J., Cales, B., Ounalli, A., & Anthony, M. (1982). Production of hydrogen by direct thermal decomposition of water: Preliminary investigations. *International Journal of Hydrogen Energy* , 8, 939-950.

---

---

Libby, C. E. (1967). *Ciencia y Tecnología sobre Pulpa y Papel Tomo I: Pulpa*. New York: Mc Graw Hill Book.

Lundquist, K. (1992). Proton (<sup>1</sup>H) NMR Spectroscopy. In S. Y. Lin, & C. W. Dence (Eds.), *Methods in Lignin Chemistry* (p. 578). Berlin, Heidelberg, Germany: Springer-Verlag.

Martínez, C., J.L., R., Herrera, R., Rico, L. J., Flores, N., Rutiaga, J. G., et al. (2008). Evaluation of the chemical reactivity in lignin precursors using the Fukui function. *Molecular Journal of Modeling*, 77-81.

Moghaddam, L., Zhang, Z., Wellard, R. M., Bartley, J. P., O'Hara, I. M., & Doherty, W. O. (2014). Characterisation of lignins isolated from sugarcane bagasse pretreated with acidified ethylene glycol and ionic liquids. *Biomass and Bioenergy*, 1-15.

Naqvi, N., Jan, J., & Dahlquist, E. (2010). Black liquor gasification integrated in pulp and paper mill: A critical review. *Bioresource Technology* 101, 8001-8015.

National Renewable Energy Laboratory. (2009, Septiembre 28). *Biomass Research*. Retrieved junio 30, 2012, from <http://www.nrel.gov/biomass/biorefinery.html>

Ng, A. S. (2008, June). Characterization of Recovered Black Liquor and Isolated Lignin from Oil Palm Empty Fruit Bunch Soda Pulping for Semichemical and Chemicals Pulp. Malaysia: Universiti Sains Malaysia.

Patrick, K., & B, S. (2003). Gasification Edges Closer to Commercial reality with Three New N.A. mills startups. *Paper age*, 30-32.

PL, S., & DC, D. (2003). *Preliminary Screening—Technical and Economic Assessment of Synthesis Gas to Fuels and Chemicals with Emphasis on the Potential for Biomass-Derived Syngas*. Golden Colorado: National Renewable Energy Laboratory.

Ragauskas, A. J., Beckham, G. T., Biddy, M. J., Chandra, R., Chen, F., Davis, M. F., et al. (2014). Lignin Valorization: Improving Lignin Processing in the Biorefinery. *Science* (344), 1-9.

Rossi, C., Alonso, C., Antunes, O., Guirardello, R., & Cardozo-Filho, L. (2009). Thermodynamic analysis of steam reforming of ethanol and glycerine for hydrogen production. *International Journal of Hydrogen Energy*, 34, 323-332.

Rostrup-Nielsen, J. (2002). Syngas in perspective. *Catalysis Today*, 71, 243-247.

Sakakibara, A., & Sano, Y. (2000). Chemistry of Lignin. In D. N.-S. Hon, & S. Nabuo, *Wood and Cellulosic Chemistry* (pp. 109-110). New York: MARCEK DEKKER.

Sangha, A. K., Parks, J. M., Standaert, R. F., Ziebell, A., Davis, M., & Smith, J. C. (2012). Radical Coupling Reactions in Lignin Synthesis: A Density Functional Theory Study. *The Journal of Physical Chemistry* (116), 4760-4768.

Sanjuán, D. R. (1997). *Obtención de pulpas y propiedades de las fibras para papel*. Guadalajara, Jalisco, México: Departamento de madera, celulosa y papel.

---

---

Savy, D., & Piccolo, A. (2014). Physico-chemical characteristics of lignins separated from biomasses for second-generation ethanol. *Biomass and Bioenergy* (62), 58-67.

Saxena, R., Seal, D., Kumar, S., & Goyal, H. (2008). Thermo-chemical routes for hydrogen rich gas from biomass: A review. *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 12, 1909-1927.

Schefflan, R. (2011). *Teach Yourself the Basic of Aspen Plus*. New Jersey: Aiche / WILEY.

Secretaría de Energía. (2013). *Estrategia Nacional de Energía 2013-2017*. Secretaría de Energía, México.

Sedano-Mendoza, M., Lopez-Albarran, P., & Pizzi, A. (2010). Natural Lignans as Adhesives for Cellulose: Computational Interaction Energy vs Experimental Results. *Journal of Adhesion Science and Technology* (24), 1769-1786.

Sjöström, E. (1981). *Wood Chemistry Fundamental and Applications*. New York: Academic Press.

Smith, J., Van Ness, H., & Abbot, M. (2007). *Introducción a la termodinámica en Ingeniería Química*. México: McGraw-Hill.

Sricharoenchaikul, V. (2009). Assessment of black liquor gasification in supercritical water. *Bioresource Technology*, 638 - 643.

Suresh, P. (2002). *Biomass Gasification for Hydrogen Production – Process Description and Research Needs*. Illinois: Gas Technology Institute.

Tapia, B. D. (2005). *Propiedades de licor negro bajo la influencia de la carga y la formulación de antraquinona en pulpa kraft*. Tesis licenciatura, Universidad Austral de Chile, Facultad de Ciencias Forestales, Valdivia.

Technical Association of the Pulp and Paper. (n.d.). Test Methods.

The National Institute of Standards and Technology (NIST). (2010, Enero 12). *NIST*. Retrieved Junio 23, 2015, from Thermodynamic Function from Gaussian output Files: [http://www.nist.gov/mml/csd/informatics\\_research/thermochemistry\\_cgi\\_cfm](http://www.nist.gov/mml/csd/informatics_research/thermochemistry_cgi_cfm)

Van Heiningen, A. (2006). Converting a Kraft Pulp Mill into an integrated forest products biorefinery. *Pulp and Paper Canada*, 38-43.

Vanholme, R., Morreel, K., Ralph, J., & Boerjan, W. (2008). Lignin engineering. *Plant Biology*, 11, 278-285.

Vatani, A., Mehrpooya, M., & Gharagheizi. (2007). Prediction of Standard Enthalpy of Formation by a QSPR Model. *International Journal of Molecular Sciences* (8), 407-432.

Voitkevich, O. V., Kabo, G. J., Blokhin, A. V., Paulechka, Y., & Shishonok, M. V. (2012). Thermodynamic Properties of Plant Biomass Components. Heat Capacity, Combustion Energy, and Gasification Equilibria of Lignin. *Journal of chemical & engineering data*, 1903-1909.

---

Wahyudiono, Sasaki, M., & Goto, M. (2011). Thermal decomposition of guaiacol in sub- and supercritical water and its kinetic analysis. *Journal of Material Cycles Waste Management* (13), 68-79.

Wang, H., Wang, X., Li, M., Li, S., Wang, D., & Ma, X. (2009). Thermodynamic analysis of hydrogen production from glycerol autothermal reforming. *Hydrogen Energy* (34), 5683-5690.

Wang, S., Wang, K., Liu, Q., Gu, Y., Luo, Z., & Cen, K. F. (2009). Comparison of the pyrolysis behavior of lignins from different tree species. *Biotechnology Advances* (27), 562-567.

Watts, H. D., Ali Mohamed, M. N., & Kubicki, J. D. (2011). Comparison of Multistandard and TMS-Standard Calculated NMR Shifts for Coniferyl Alcohol and Application of the Multistandard Method to lignin Dimers. *The Journal of Physical Chemistry B*, 115 (9), 1958-1970.

WAVEFUNCTION Inc. (1990). *Products. Spartan Spftware*. Retrieved Mayo 6, 2014, from WAVEFUNCTION: <http://www.wavefun.com/products/spartan.htm>

Whitty, K., & Verrill, C. L. (2004). A Historical Look At The Development Of Alternative Black Liquor Recovery Technologies And The Evolution Of Black Liquor Gasifier Designs. Charleston SC USA: International Chemical Conference Charleston.

Wilhelm, D., Simbeck, D., Karp, A., & Dickenson, R. (2001). Syngas production for gas-to-liquid applications: Technologies, issues and outlook. *Fuel Process Technology*, 71, 139-148.

Wooley, R. J., & Putsche, V. (1996). *Development of an ASPEN PLUS Physical Property Database for Biofuels Components*. Golden, Colorado: National Renewable Energy Laboratory.

Yuan, T.-Q., He, J., Xu, F., & Sun, R.-C. (2009). Fractionation and physico-chemical analysis of degraded lignins from the black liquor of Eucalyptus pellita KP-AQ pulping. *Polymer Degradation and Stability* (94), 1142-1150.

Zhang, J., Deng, H., Lin, L., Sun, Y., Pan, C., Liu, et al. (2010). Isolation and characterization of wheat straw lignin with a formic acid process. *Bioresource Technology* (101), 2311-2316.

---

# APÉNDICE A. PUBLICACIONES

*Energies* 2015, 8, 6705-6714; doi:10.3390/en8076705

OPEN ACCESS

**energies**

ISSN 1996-1073

www.mdpi.com/journal/energies

Article

## Simulation of Syngas Production from Lignin Using Guaiacol as a Model Compound

Nancy Eloísa Rodríguez-Olalde <sup>1</sup>, Erick Alejandro Mendoza-Chávez <sup>1</sup>,  
Agustín Jalme Castro-Montoya <sup>1,\*</sup>, Jalme Saucedo-Luna <sup>1</sup>, Rafael Maya-Yescas <sup>1</sup>,  
José Guadalupe Rutíaga-Qulñones <sup>2</sup> and José María Ponce Ortega <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Edificio "V1", Ciudad Universitaria, 58060, Morelia, Michoacán, Mexico;

E-Mails: neloisanancy@gmail.com (N.E.R.-O.); alejandhro@hotmail.com (E.A.M.-C.); saucedol@hotmail.com (J.S.-L.); rmayay@umich.mx (R.M.-Y.); jmponce@umich.mx (J.M.P.O.)

<sup>2</sup> Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Edificio "D", Ciudad Universitaria, 58060, Morelia, Michoacán, Mexico;

E-Mail: jrutiaga@yahoo.com.mx

\* Author to whom correspondence should be addressed; E-Mail: ajcastro@umich.mx;  
Tel.: +52-443-327-3584; Fax: +52-443-316-7176.

Academic Editor: Mehrdad Massoudi

Received: 13 May 2015 / Accepted: 17 June 2015 / Published: 30 June 2015

---

**Abstract:** Lignin is an abundant component in biomass that can be used a feedstock for producing several value-added products, including biofuels. However, lignin is a complex molecule (involving in its structure three types of phenylpropane units: coumaryl, coniferyl and sinapyl), which is difficult to implement in any process simulation task. The lignin from softwood is formed mainly by coniferyl units; therefore, in this work the use of the guaiacol molecule to model softwood lignin in the simulation of the syngas process ( $H_2 + CO$ ) is proposed. A Gibbs reactor in ASPEN PLUS<sup>®</sup> was feed with ratios of water and guaiacol from 0.5 to 20. The pressure was varied from 0.05 to 1.01 MPa and the temperature in the range of 200–3200 °C.  $H_2$ , CO,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$  and C as graphite were considered in the output stream. The pressure, temperature and ratio water/guaiacol conditions for syngas production for different  $H_2/CO$  ratio are discussed. The obtained results allow to determine the operating conditions to improve the syngas production and show that C as graphite and water decomposition can be avoided.